


DEPARTAMENTO
DE
QUÍMICA FÍSICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Tesis Doctoral

***SIMULACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO DE
LOS EFECTOS DE DISOLVENTES BINARIOS SOBRE REACCIONES
DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA***

Memoria presentada por D. Antonio Sánchez Murillo
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.



Sevilla, Septiembre 2000

DEPARTAMENTO
DE
QUÍMICA FÍSICA

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Tesis Doctoral

**SIMULACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO DE
LOS EFECTOS DE DISOLVENTES BINARIOS SOBRE REACCIONES
DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA**

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
NEGOCIADO DE TESIS

Queda registrado este Título de Doctor al
folio 173 número 49 del libro
correspondiente. **27 SET. 2000**
Sevilla,

El Jefe del Negociado.

Antonio Sánchez Muriel

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Depositado en Dpto Química Física
de la Facultad de Química

de esta Universidad desde el día 29/9/00
hasta el día 18/10/00

Sevilla 29 de Septiembre de 2000
EL DIRECTOR DE Química Física

Antonio Sánchez Muriel

D. JOSÉ HIDALGO TOLEDO, director del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

que la Tesis Doctoral titulada “SIMULACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO DE MONTE CARLO DE LOS EFECTOS DE DISOLVENTES BINARIOS SOBRE PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA”, presentada por D. Antonio Sánchez Murillo para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Químicas, se ha realizado en los laboratorios de este Departamento, bajo la dirección de los catedráticos D. Francisco Sánchez Burgos y D. Manuel Morillo Buzón.

Sevilla, 20 de Septiembre de 2000



Fdo. José Hidalgo Toledo

D. MANUEL MORILLO BUZÓN, catedrático del Departamento de Física Teórica de la Universidad de Sevilla y D. FRANCISCO SÁNCHEZ BURGOS, catedrático del Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICAN:

Que la presente Tesis Doctoral ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Física de la Universidad de Sevilla.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuel Morillo Buzón', written in a cursive style.

Fdo. Manuel Morillo Buzón

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Francisco Sánchez Burgos', written in a cursive style.

Fdo. Francisco Sánchez Burgos

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Una de las reacciones químicas más sencillas en las que pueda pensarse, así como una de las más importantes, es la transferencia directa de un electrón entre dos especies en disolución, o entre una especie disuelta y un electrodo. Estos procesos son, por ejemplo, la base de las reacciones rédox inorgánicas, de todos los procesos electroquímicos y es, también, el paso crucial de la fotosíntesis, una vez que se ha absorbido luz en las membranas bacterianas o en los cloroplastos de las plantas¹.

Es también interesante señalar que la transferencia electrónica guarda estrechas semejanzas con otros muchos procesos; así, por ejemplo, la ionización y captura de un electrón por parte de una impureza en un sólido presenta un gran similitud con las transferencias electrónicas. De hecho, el formalismo de las transferencias electrónicas deriva de las teorías desarrolladas para dicho proceso en estado sólido.

II. TEORÍA DE MARCUS

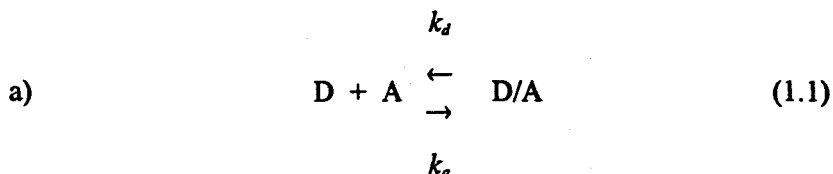
La más importante y útil de las teorías sobre transferencia electrónica es, sin duda, la desarrollada por R. A. Marcus²⁻⁶. N. S. Hush⁷ desarrolló una teoría similar a la de Marcus basada en conceptos involucrados en transferencias electrónicas en superficies de electrodos; sin embargo, la teoría de Hush no predice la región invertida (que será definida más tarde).

Capítulo 1- Introducción

Normalmente, la teoría de Marcus se usa para reacciones de transferencia electrónica de esfera externa. Las reacciones de transferencia de electrones pueden ser divididas en dos grupos: "outer-sphere", o esfera externa, en las que durante el proceso las esferas de coordinación de los metales permanecen intactas y, por tanto, el proceso completo está controlado por la transferencia electrónica; y "inner-sphere", o de esfera interna, en la que la transferencia electrónica conlleva un cambio en las esferas de coordinación de los centros metálicos

La reacción se produce entre la especie D (donante) y la especie A (receptor). Tanto D como A pueden estar en un estado excitado (D^* o A^*), en cuyo caso el proceso se denomina transferencia electrónica fotoinducida. Sin embargo, a parte de un cambio en las energías de los estados iniciales, los principios de la teoría de transferencia electrónica se aplican igualmente a reacciones fotoinducidas o en el estado fundamental.

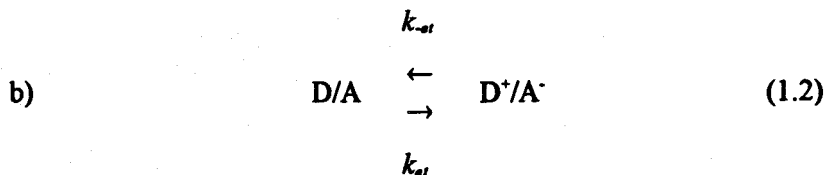
Para reacciones de segundo orden, las transferencias electrónicas comprenden, al menos, tres etapas. En la primera etapa D y A difunden juntos para formar un complejo precursor D/A:



Las constantes de velocidad k_a y k_d , normalmente están próximas al límite del control por difusión.

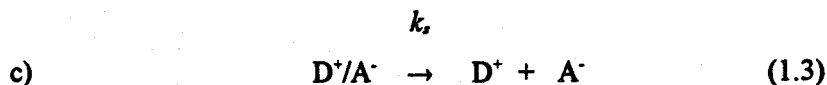
Capítulo 1- Introducción

En la segunda etapa, el complejo sucesor D/A sufre una reorganización hacia un estado de transición en el cual la transferencia electrónica tiene lugar para formar un complejo sucesor D^+/A^- .



Debido al principio de Franck-Condom, la configuración nuclear de los complejos precursor y sucesor en el estado de transición debe ser la misma.

Finalmente, el complejo sucesor se disocia para formar los productos D^+ y A^-



Si D y A están enlazados covalentemente (por ejemplo en un complejo binuclear) o retenidos juntos en una matriz (por ejemplo una proteína), sólo tiene lugar la etapa (b); k_{11} y (en principio) k_{-1} son, entonces, directamente medibles. Si no es así, la relación entre la constante de velocidad observada y la de transferencia electrónica es algo más compleja.

Por ejemplo se puede aplicar a las etapas a-c un análisis estado-estacionario. Las velocidades de los procesos serán, respectivamente:

$$\frac{-d[D]}{dt} = k_a[D][A] - k_d[D/A] \quad (1.4)$$

$$\frac{-d[D/A]}{dt} = k_{ei}[D/A] - k_{-ei}[D^+/A^-] + k_d[D/A] - k_a[D][A] \quad (1.5)$$

$$\frac{-d[D^+/A^-]}{dt} = k_s[D^+/A^-] + k_{-ei}[D^+/A^-] - k_{ei}[D/A] \quad (1.6)$$

Si consideramos, según el análisis estado-estacionario, que las concentraciones de las especies D/A y D⁺/A⁻ son constantes en el tiempo, sus respectivas derivadas con respecto a dicha magnitud (ecuaciones 1.5 y 1.6) son cero. Con lo que se obtiene la siguiente expresión para la constante de velocidad de la transferencia electrónica observada:

$$k_{obs} = \frac{k_a}{1 + \frac{k_d}{k_{ei}} + \frac{k_d k_{-ei}}{k_s k_{ei}}} \quad (1.7)$$

o, de otra forma:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{K_A k_{ei}} \left[1 + \frac{k_{-ei}}{k_s} \right] \quad (1.8)$$

donde: $K_A = \frac{k_a}{k_d}$. Si $k_s \gg k_{-ei}$, la ecuación 1.8 se reduce a:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{K_A k_{a'}} = \frac{1}{k_a} \left[1 + \frac{k_d}{k_{a'}} \right] \quad (1.9)$$

Si además k_a y $k_d \gg k_{a'}$, entonces

$$k_{obs} \approx K_A k_{a'} \quad (1.10)$$

Por el contrario, si $k_d \ll k_{a'}$

$$k_{obs} \approx k_a \quad (1.11)$$

y, entonces, la constante observada de segundo orden no contiene ninguna información sobre $k_{a'}$.

El conocimiento de los distintos estados de energía con respecto al estado fundamental de D-A es muy importante para la interpretación de las cinéticas en la teoría de Marcus. Esto es particularmente cierto en las transferencias electrónicas fotoinducidas, donde la energía del estado excitado debe ser conocida.

La energía del primer estado excitado singulete, S_1 , es normalmente estimada a partir de la longitud de onda a la cual la absorción del cromóforo normalizado (D ó A) y el espectro de fluorescencia cruzan. La energía del estado triplete más bajo, T_1 , no es tan fácilmente medible.

Las energías de D^+ y A^- se obtienen normalmente de los potenciales rédox, los cuales se miden a menudo mediante voltametría cíclica o voltametría de pulso diferencial⁸. La diferencia en la energía libre de Gibbs, ΔG° , entre D/A y D^+/A^- puede ser calculada como:

$$\Delta G^\circ = e \left[E_{D^+/D}^\circ - E_{A/A^-}^\circ \right] + w_p - w_r \quad (1.12)$$

Capítulo 1- Introducción

donde $E_{D^+/D}^0$ y $E_{A/A}^0$ son los potenciales estándar de reducción para D^+/D y A/A respectivamente; w_p y w_r son los trabajos de acercamiento de productos y reactivos respectivamente; e es la carga electrónica.

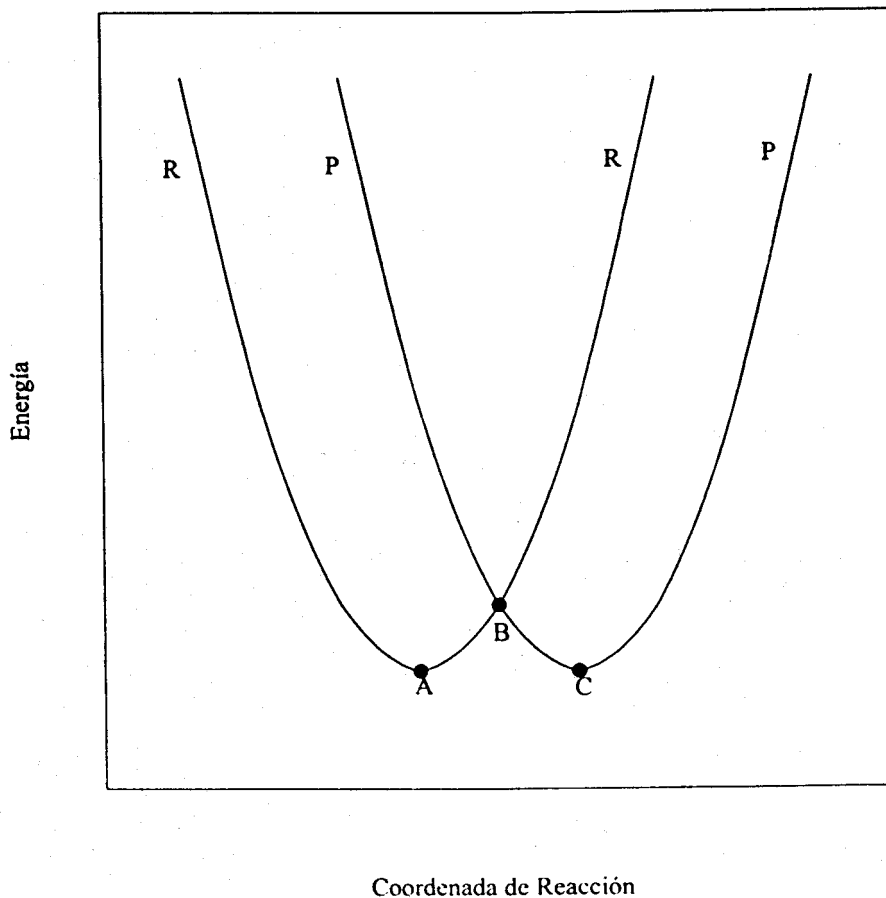
La posición relativa de las energías de los distintos estados es dependiente del disolvente, pero esta dependencia no es siempre fácilmente cuantificable. Por consiguiente, una medida directa (por ejemplo por medidas de los potenciales rédox en cada disolvente⁹) es preferible a estimaciones indirectas o extrapolaciones.

II-1. Tratamiento Clásico de la teoría de Marcus

La etapa importante de la transferencia electrónica en el mecanismo es la (b), en la cual las reacciones directa e inversa son unimoleculares. Por supuesto, en el caso de sistemas D-A enlazados, esta es la única etapa.

El estado reactivo inicial o complejo precursor D/A tendrá una energía potencial que es función de muchas coordenadas nucleares (incluyendo coordenadas del disolvente), lo cual da como resultado una superficie de energía potencial multidimensional. Existirá una superficie similar para el estado producto o complejo sucesor D^+/A^- . En la Teoría del Estado de Transición, se introduce una coordenada de reacción de manera que la superficie de energía pueda reducirse a un perfil monodimensional, como muestra la figura 1.1 para reacciones con $\Delta G^0=0$.

Figura 1.1. Superficies de energía para el soluto en el estado reactivo (R) y producto (P).



Capítulo 1- Introducción

La curva R representa la energía libre del complejo precursor D/A, y la curva P la del complejo sucesor D*/A*. Para que la transferencia electrónica ocurra, el estado reactivo debe moverse desde su posición de equilibrio, correspondiente al punto A de la figura, a lo largo de la coordenada de reacción, hasta la posición correspondiente al punto B, el estado de transición. Este tiene la misma configuración nuclear que el estado producto inicialmente formado. La transferencia electrónica ocurre en esta posición, y el estado producto resultante relaja hasta su posición de equilibrio sucesor, representada por el punto C.

Cuando se consideran todos los modos internos y externos (disolvente), los perfiles de energía potencial de los reactivos y de los productos en función de las coordenadas de sus modos moleculares son no parabólicas. Sin embargo, si el sistema se representa en un espacio de energía libre de Gibbs, entonces los perfiles a lo largo de la coordenada de reacción pueden ser representados por parábolas¹⁰, en la aproximación lineal.

Para la presentación de la teoría se considerará primero una reacción que transcurre en el estado fundamental de energía, y para la cual $\Delta G^\ddagger < 0$. De acuerdo con la Teoría del Estado de Transición clásica, la constante de primer orden k_{et} viene dada por:

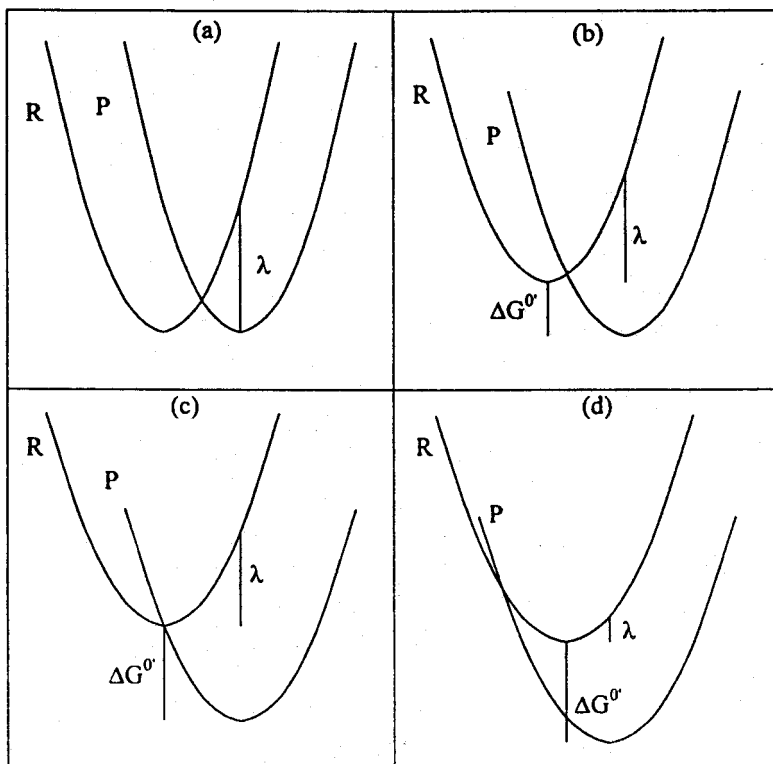
$$k_{et} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (1.13)$$

En la ecuación 1.13 ΔG^\ddagger es la energía libre de Gibbs de activación para el proceso de transferencia electrónica; k_B es la constante de Boltzmann; h es la constante de Planck; y T la temperatura.

Capítulo 1- Introducción

En la figura 1.2 se ilustran las superficies de energía como función de las coordenadas de reacción para varias condiciones

Figura 1.2. Intersección de las superficies de energía de Gibbs para el estado reactivo (R; D/A) y el producto (P; D⁺/A⁻): a) reacción isoenergónica, con $\Delta G^\circ = 0$; b) región normal, en la cual $0 \leq -\Delta G^\circ \leq \lambda$; c) condición para la máxima constante de velocidad, donde $-\Delta G^\circ = \lambda$; d) la "región invertida" donde $-\Delta G^\circ > \lambda$.



Capítulo 1- Introducción

En la teoría de Marcus la curvatura de las superficies de reactivos y productos se suponen iguales. La magnitud importante en este diagrama es λ , la *energía de reorganización*, definida como *el cambio en la energía libre de Gibbs si el estado reactivo (D/A) se deformara hasta alcanzar la configuración de equilibrio del estado producto (D⁺/A⁻) sin que se produzca la transferencia del electrón*; ΔG° es la energía libre de activación para la transferencia electrónica; ΔG° representa la energía libre de Gibbs de la reacción cuando el donante y el receptor están a una distancia de separación r_{AD} ; debido a esto se necesitan los términos de trabajo, w_p y w_r , en la ecuación 1.12.

El recuadro (a) de la figura 1.2 representa la situación para la transferencia electrónica entre reactivos tales que $\Delta G^\circ = 0$. Aquí las dos superficies parabólicas son idénticas, excepto que la superficie de los productos está desplazada a lo largo de la coordenada de reacción con respecto a la superficie de los reactivos. Hay una apreciable energía de activación, a pesar de que $\Delta G^\circ = 0$. De las propiedades de las parábolas se sigue que para una reacción de autointercambio, o cualquier otra con $\Delta G^\circ = 0$:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \quad (1.14)$$

Para las reacciones donde $\Delta G^\circ \neq 0$ (figura 1.2-b), la superficie D⁺/A⁻ está desplazada verticalmente con respecto a la superficie D/A. Otra vez, se sigue de la geometría analítica de las parábolas que interseccionan que:

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{[\lambda + \Delta G^{\circ}]^2}{4\lambda} \quad (1.15)$$

donde el cero de energía de Gibbs se toma como el del complejo precursor D/A a la distancia de reacción, r_{DA} . Introduciendo la ecuación 1.15 en la 1.13, se obtiene la ecuación clásica de Marcus:

$$k_{st} = \frac{k_B T}{h} e^{\left[\frac{-(\Delta G^{\circ} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right]} \quad (1.16)$$

Las ecuaciones 1.15 y 1.16 y la figura 1.2 indican que para reacciones moderadamente exergónicas, ΔG^{\ddagger} decrecerá y k_{st} aumentará, cuando ΔG° sea más negativo. Cuando $-\Delta G^{\circ} = \lambda$ (figura 1.2-c), $\Delta G^{\ddagger} = 0$ y k_{st} alcanza su máximo valor, $k_{st} = k_B T/h$. Sin embargo, a medida que ΔG° se hace más negativo en una reacción fuertemente exergónica, el punto de intersección de las superficies R y P se mueve a la izquierda de centro de la superficie R (figura 1.2-d). Esto indica que ΔG^{\ddagger} debe aumentar y, debido a esto aparece la *chocante* predicción de la ecuación 1.16, según la cual k_{st} debe decrecer a medida que la reacción se va haciendo más exergónica; esto es lo que se llama *región invertida de Marcus*. Físicamente, esto significa que los productos, al hacerse el proceso termodinámicamente más favorable, se forman inicialmente en un estado cada vez más distorsionado respecto de sus posiciones de equilibrio y, por lo tanto, de más alta energía.

II-2. Energía de Reorganización.

La energía de reorganización, λ , se supone que proviene de dos contribuciones:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (1.17)$$

El término interno, λ_i , independiente del disolvente, resulta de las diferencias estructurales entre las configuraciones de equilibrio de los estados reactivo y producto. Los modos normales que contribuyen a λ_i se tratan normalmente en la aproximación armónica, por lo que:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_i f_i (r_R^{eq} - r_P^{eq})^2 \quad (1.18)$$

donde r_R^{eq} y r_P^{eq} son las longitudes de enlace de equilibrio en los estados reactivo y producto, respectivamente; f_i es una constante de fuerza reducida para la i -ésima vibración, y la suma se realiza teniendo en cuenta todas las vibraciones intramoleculares significativas. En los casos en que los valores de λ_i han sido calculados, se ha encontrado que son, en general, pequeños¹¹; sin embargo, en algunos complejos metálicos (por ejemplo complejos de Co) λ_i puede ser bastante grande.

El término externo, λ_o , es denominado *energía de reorganización del disolvente*, porque resulta de las diferencias entre la orientación y polarización del disolvente (de las moléculas de disolvente) alrededor de D/A y D⁺/A⁻. Si el disolvente se trata como un dieléctrico continuo, λ_o , tiene la forma:

$$\lambda_o = \frac{1}{2} \epsilon_o \left[\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \int (E^R - E^P) dV \quad (1.19)$$

donde E^R y E^P son los campos eléctricos ejercidos en vacío a una distancia r de los centros de los estados reactivo y producto, respectivamente; ϵ_{op} y ϵ_s son las constantes dieléctricas óptica y estática, respectivamente, del medio soporte ($\epsilon_{op} = n^2$, donde n es el índice de refracción del medio); ϵ_o es la permitividad en el vacío; la integración se hace sobre el volumen de la vasija de reacción, V . El término $(1/\epsilon_{op} - 1/\epsilon_s)$ aparece porque λ_o es la energía de reorganización de las moléculas de disolvente alrededor del complejo D/A en el equilibrio antes de que estén en la orientación de las moléculas de disolvente alrededor del complejo D⁺/A⁻ en el equilibrio pero sin la transferencia del electrón.

La solución de la integral de la ecuación (13) requiere un modelo específico para determinar apropiadamente las condiciones límite. La mayoría de los autores utilizan un modelo esférico para los reactivos, con lo que, para la transferencia de un electrón, se obtiene:

$$\lambda_o = e^2 \left[\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[\frac{1}{2a_D} + \frac{1}{2a_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right] \quad (1.20)$$

En la ecuación 1.20 e es la carga electrónica; a_D y a_A son los radios del donante y receptor respectivamente; y r_{DA} es la distancia centro-centro entre el receptor y el donante.

Cannon¹² y Marcus¹³ han considerado también un modelo elipsoidal más realista, pero que genera una ecuación más compleja para λ_o . No obstante, independientemente del modelo elegido, es posible aproximar λ_o por:

$$\lambda_o = B \left[\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \quad (1.21)$$

donde B es un parámetro independiente del disolvente cuyo valor depende del modelo y de las dimensiones moleculares. El valor de λ_o varía desde cerca de cero para disolventes muy apolares (para los cuales $\epsilon_{op} \approx \epsilon_s$) hasta 25-35 kcal mol⁻¹ para disolventes polares; por esa razón λ_o es, normalmente, el término dominante en la ecuación 1.17.

La magnitud λ_o es una función de la distancia, porque B en la ecuación 14 es una función de r_{DM} . También es ligeramente dependiente de la temperatura., ya que ϵ_{op} y ϵ_s varían con ella. Para la mayoría de los disolventes es posible expresar λ_o como, $\lambda_o = \lambda_H - T\lambda_S$, donde λ_H y λ_S son las componentes entálpica y entrópica de λ_o , respectivamente; esto recalca que λ es un término de energía libre de Gibbs. Para la mayoría de los disolventes líquidos λ_o no varía más de un 5% en un rango de 100 K de temperatura.

II-3. Reacciones de transferencia electrónica adiabáticas y no-adiabáticas.

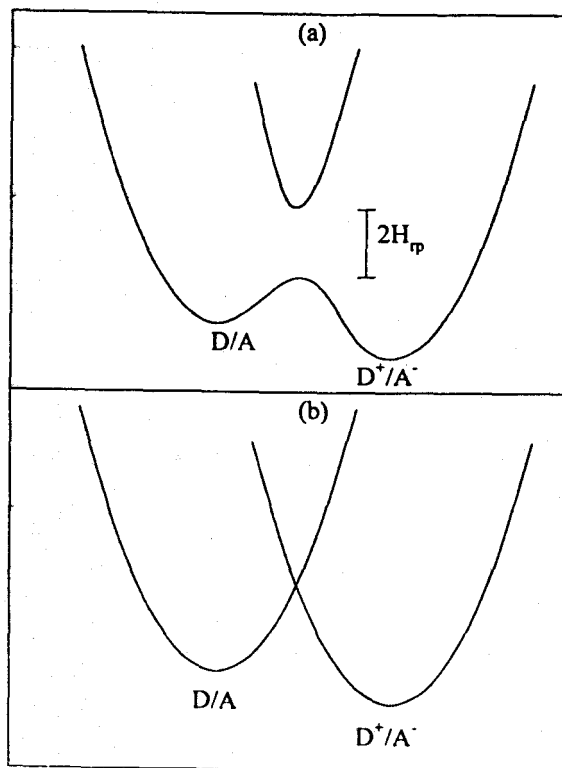
Pueden distinguirse dos tipos de transferencias electrónicas de acuerdo con la magnitud del acoplamiento electrónico (de la energía del acoplamiento electrónico), H_{rp} , entre los estados reactivo y producto, definido por:

$$H_{rp} = \langle \Psi_R^0 | H_{el} | \Psi_P^0 \rangle \quad (1.22)$$

En la ecuación 1.22 Ψ_R^0 y Ψ_P^0 son las funciones de onda electrónicas de los estados

reactivo y producto, respectivamente, que dependen de las coordenadas nucleares y, por tanto, varían a lo largo de la coordenada de reacción; H_e es el hamiltoniano electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer para el sistema.

Figura 1.3. Transferencia electrónica adiabática (a) y no-adiabática (b). H_p es la energía de acoplamiento electrónico definida por la ecuación 1.22.



La transferencia electrónica se dice que es adiabática si H_{rp} es moderadamente grande comparado con $k_B T$; en este caso, las superficies de energía de Gibbs se cortan como se muestra en la figura 1.3-a. Debido a que las superficies están separadas en la región de intersección, la reacción siempre permanece sobre la superficie más baja.

Cuando H_{rp} es tan pequeño que las superficies R y P no interaccionan significativamente, la reacción de transferencia electrónica se dice que es no-adiabática (esto corresponde a que el término preexponencial es mucho menor que la unidad en la ecuación 1.16). Como se muestra en la figura 1.3-b, el sistema permanecerá sobre la superficie D/A cuando pase a través de la región de intersección, y retornará al estado de equilibrio de los reactivos. Sólo ocasionalmente cruzará a la superficie P, produciendo la reacción de transferencia electrónica.

El valor de H_{rp} para el cual una reacción es considerada adiabática o no-adiabática varía con el sistema. Sin embargo, Newton y Sutin¹⁴ indican que para reacciones redox de metales de transición típicas, el valor de separación es $H_{rp} \approx 2.5$ kJ mol⁻¹. El valor de H_{rp} decae exponencialmente con la distancia r_{DA} . Por lo tanto, las reacciones adiabáticas se encuentran generalmente en los casos en los cuales D y A están relativamente juntos, aunque este factor de distancia no es el único que influye en el valor de H_{rp} . En la práctica, esto significa un contacto van der Waals en el estado reactivo o un acoplamiento cercano de D y A en una entidad intramolecular.

III. EXTENSIONES A LA TEORÍA CLÁSICA DE MARCUS.

Como se ha puesto de manifiesto anteriormente, la obtención de las expresiones analíticas de la energía de reorganización dentro del desarrollo clásico (aproximación del dieléctrico continuo) de la teoría de Marcus (ecuaciones 1.15 y 1.20), requiere algunas aproximaciones:

- El disolvente se supone describible por el modelo primitivo y, por tanto, no se considera la dispersión frecuencial de la constante dieléctrica.
- Se aplica la teoría de la respuesta lineal, lo que implica superficies de energía parabólicas.
- Los reactivos se consideran esferas impenetrables, de tal manera que la ecuación 1.20 es asintóticamente correcta si r_{DA} es mucho mayor que a_D y a_A . En otras circunstancias es necesario tener en cuenta los efectos de simetría no esférica de los campos eléctricos cerca de los reactivos¹¹.
- No se consideran los efectos de las imágenes; es decir, las distribuciones de carga de los reactivos se considera que son las mismas que si estuvieran en el vacío, y el efecto de la saturación dieléctrica no se tiene en cuenta^{15a}.
- Los modos vibracionales del disolvente se supone que se comportan clásicamente.

De todas formas, a pesar de las suposiciones y simplificaciones realizadas en el modelo del dieléctrico continuo de la teoría de Marcus, este tratamiento proporciona resultados que están de acuerdo cualitativamente con los experimentos en muchos de los casos estudiados, y algunas veces cuantitativamente¹⁵.

Diversos tratamientos alternativos al del dieléctrico continuo han intentado dar una visión más realista del disolvente. Alguno de esos tratamientos se presentarán, de una forma resumida, a continuación.

III-1. Extensiones Macroscópicas.

III-1.a. Tratamiento *Mean Spherical Approximation* (MSA) de la Energía de Reorganización.

El tratamiento MSA tiene en cuenta la molecularidad del disolvente a través de la modelación del disolvente como esferas duras con un dipolo puntual en su centro. La energía de reorganización del disolvente según la MSA para transferencias electrónicas entre un par de reactivos infinitamente separados ($r_{DA} \rightarrow \infty$) es simplemente la suma de la energía de solvatación de los dos iones¹⁶:

$$\lambda_o(MSA) = e^2 \left[- \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{\infty}} \right) \frac{1}{1 + \delta(\omega = \infty)} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{1 + \delta(\omega = 0)} \right] \quad (1.23)$$

aquí a es el radio de los reativos, tomados como iguales ($a_A = a_D = a$); $\delta(\omega = 0)$ y $\delta(\omega = \infty)$ son los parámetros de polarización que están representados como una función de las constantes dieléctricas del disolvente $\epsilon(\omega)$ a bajas y altas frecuencias ω , y de r_s , que es el radio del disolvente¹⁷

$$\delta(\omega) = \frac{3r_s}{a(108^{1/3} \epsilon(\omega)^{1/6} - 2)} \quad (1.24)$$

Cuando se trabaja en sistemas no polarizables, es decir sistemas donde $\epsilon_{\infty} = 1$, las expresiones 1.23 y 1.24 se simplifican bastante a:

$$\lambda_o(MSA) = e^2 \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[\frac{1}{a(1 + \delta)} \right] \quad (1.25)$$

donde el parámetro δ está definido ahora por:

$$\delta = \frac{3r_s}{a(108^{1/3} \epsilon_s^{1/6} - 2)} \quad (1.26)$$

Si la distancia entre los iones no es finita, la inclusión en la ecuación 1.25 del término de trabajo dado por la MSA para la interacción ion-ion, requiere el conocimiento del potencial medio ion-ion. Este término es aproximado por algunos autores¹⁸ mediante la interacción apantallada por un dieléctrico continuo, lo que hace que la expresión de la energía de reorganización quede:

$$\lambda_{MSA} = e^2 \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[\frac{1}{\alpha(1+\delta)} - \frac{1}{r_{DA}} \right] \quad (1.27)$$

No debe perderse de vista que esta aproximación de λ_{MSA} no deriva de una descripción puramente microscópica del disolvente, ya que la influencia de la interacción ion-ion se tiene en cuenta mediante una descripción continua del disolvente. Es de esperar que esta aproximación sea mejor cuanto mayor sea la separación de los iones.

También se ha considerado por otros autores¹⁹ el caso para reactivos en contacto, es decir cuando $r_{DA} = a_D + a_A$. En este caso particular la energía de reorganización queda:

$$\lambda_{MSA}^c = e^2 \left[1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right] \left[\frac{1}{2\alpha(1+\delta)} \right] \quad (1.28)$$

Como puede comprobarse, los parámetros que utiliza la MSA son los radios de las partículas (reactivos y disolvente), la distancia entre los reactivos, r_{DA} , y la constante dieléctrica estática ϵ_s . Esta última puede obtenerse directamente a partir de la propia MSA. Para ello se hace uso de las relaciones²⁰:

$$3y = \frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+\xi)^4} \quad (1.29)$$

$$\epsilon_s = \frac{(1+4\xi)^2(1+\xi)^4}{(1-2\xi)^6} \quad (1.30)$$

donde y es un parámetro adimensional definido por la relación:

$$y = \frac{4\pi \mu^2 \rho}{9 k_B T} \quad (1.31)$$

Aquí μ es el momento dipolar de la molécula de disolvente, ρ la densidad del líquido, k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

Es claro que la descripción molecular del disolvente que hace la MSA sigue siendo aún pobre. Además existe el problema de la correcta determinación del término de interacción ion-ion cuando los iones no están infinitamente separados. Incluso, al igual que ocurre en la descripción en términos del dieléctrico continuo con el factor geométrico B (véase la ecuación 1.21), algunos autores²¹ proponen el uso de parámetros empíricos en lugar del parámetro δ de la ecuación 1.24. Conviene señalar también que la MSA subestima los valores de ϵ , para disolventes polares ($\epsilon > 30$), con lo que, para estos disolventes, se obtienen mejores resultados utilizando el valor experimental de ϵ , en lugar del obtenido mediante las relaciones 1.29 y 1.30, es decir la MSA *pura*.

III-1.b. Efectos *no-locales* del Disolvente.

Una manera formal de tener en cuenta las interacciones disolvente-disolvente la proporciona el llamado *tratamiento dieléctrico no-local*²² aplicado a la polarización de no-equilibrio del disolvente por Kornyshev y Ulstrup²³. La aproximación considera el efecto de la estructura del disolvente sobre sus propiedades de polarización en términos de una *longitud de correlación*, Λ .

La relación constitutiva de la electrostática no-local²⁴:

$$D_a(r) = \sum_\beta \int dr' \epsilon_{a\beta}(r, r') E_\beta(r') \quad (1.32)$$

define el tensor eléctrico $\epsilon_{\alpha\beta}(r, r')$, la dependencia del cual con las coordenadas espaciales r, r' tiene en cuenta las limitaciones de la respuesta dieléctrica a pequeñas distancias de un ion, impuestas por la estructura del medio. $D(r)$ es la inducción eléctrica, y $E(r')$ el campo eléctrico. Para medios homogéneos $\epsilon_{\alpha\beta}(r, r') = \epsilon_{\alpha\beta}(r-r')$, y es conveniente usar la transformada de Fourier de esta función del espacio real al espacio de frecuencia, $\epsilon_{\alpha\beta}(k)$. Sólo la componente longitudinal de este tensor:

$$\epsilon(k) = \sum_{\alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta}(k) (k_{\alpha} k_{\beta} / k^2) \quad (1.33)$$

podría, además, aparecer en la electrostática si el medio es isotrópico. Para la polarización inercial esto da la relación:

$$P_{ik} = C(k) D_{ik} \quad (1.34)$$

donde $C(k) = \epsilon_{op}^{-1} - \epsilon(k)^{-1}$, es la función respuesta que es diferente para diferente componente k del espacio de Fourier. Cuando la dispersión espacial es despreciable, $\epsilon(k) = \epsilon$, en un medio no conductivo donde:

$$C(k) = C \equiv \frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon} \quad (1.35)$$

que es el factor de Pekar²⁵.

La energía libre de reorganización para la transferencia electrónica es la cantidad para la cual los efectos no-locales pueden ser más significativos. Existen expresiones generales para λ que se basan en la suposición de que el medio permanece homogéneo e isotrópico; el hecho de que parte del volumen del medio esté ocupado por los reactivos no se tiene en cuenta. Esto es, por supuesto, una idealización muy fuerte, pero funciona bien, en determinados casos, porque interpola entre dos casos límites^{22b}. Efectivamente, en ausencia de efectos no-lineales, el

Capítulo 1- Introducción

volumen ocupado por los iones es pequeño cuando se trata de iones pequeños. Es en estos casos cuando los efectos de la dispersión espacial son particularmente significativos. Para iones grandes, este volumen es grande, pero los efectos de la dispersión espacial son ahora pequeños. La energía de reorganización viene dada por²⁴:

$$\lambda_o = \frac{1}{8\pi} \int d^3 k C(k) |D_i(k) - D_f(k)|^2 \quad (1.36)$$

donde $D(k)$ representa a las componentes de Fourier de las inducciones.

Esta expresión toma una forma particularmente simple en el caso de un intercambio electrónico simétrico entre dos iones del mismo tamaño, modelados como esferas cargadas de Born:

$$\lambda_o = \frac{2e^2}{\pi} \int_0^\infty dk C(k) \frac{\text{sen}^2 ka}{k^2 a^2} \left(1 - \frac{\text{sen} kr_{DA}}{kr_{DA}} \right) \quad (1.37)$$

donde a es el radio de Born de los iones y r_{DA} la distancia entre sus centros. Cuando la dispersión espacial está ausente, $\epsilon(k) = \epsilon_r$ y la ecuación 1.37 se reduce a la fórmula de Marcus (ecuación 1.20).

En el contexto de este modelo, además de λ , también se modifican los términos de trabajo que aparecen en la ecuación 1.12. La probabilidad de aproximación de los reactivos, $\Phi(r_{DA})$, en función de la distancia es proporcional a

$$e^{-F(r_{DA})/k_B T}, \text{ donde } F(r_{DA}) \text{ es la energía libre de interacción entre los reactivos.}$$

Cuando ambos reactivos están cargados, el término de trabajo está dominado por la interacción electrostática. Para iones de Born (de radios a_1 y a_2 y cargas ez_1 y ez_2):

$$F(r_{DA}) = \frac{2e^2 z_1 z_2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon(k)} \frac{\text{sen}ka_1}{ka_1} \frac{\text{sen}ka_2}{ka_2} \frac{\text{sen}kr}{kr} \quad (1.38)$$

Si se conoce la forma de $\epsilon(k)$ se pueden calcular estas integrales. Sin embargo, no hay un acuerdo común sobre la forma de la función $\epsilon(k)$ para líquidos polares, debido a que la información experimental sólo se ha obtenido muy recientemente²⁶, pero es todavía incompleta. En principio se ha usado la aproximación lorenciana para $\epsilon(k)$. Esto conduce para $C(k)$ a:

$$C(k) = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon^*} \right) \frac{1}{1 + \Gamma^2 k^2} + \left(\frac{1}{\epsilon^*} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{1 + \Lambda^2 k^2} \quad (1.39)$$

donde Γ y Λ son las longitudes de correlación de las polarizaciones vibracionales y orientacionales, respectivamente, y ϵ^* es la constante dieléctrica en el rango de frecuencia.

Cálculos mecánico estadísticos, y simulaciones de dinámica molecular llevan a formas más complicadas de $\epsilon(k)$, asociadas con el alcance finito de la función de correlación en el espacio real. La correspondiente $C(k)$ tiene un pico a un valor intermedio de k que refleja el número de onda de estas oscilaciones.

La forma resonante está representada, quizá en forma grosera, por una expresión más general que la ecuación 1.30, derivada a partir de un hamiltoniano efectivo que predice oscilaciones amortiguadas en la función de correlación:

$$C(k) = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon^*} \right) \frac{1}{1 + \Gamma^2 k^2 - \frac{L^2 k^2}{1 + I^2 k^2}} + \left(\frac{1}{\epsilon^*} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{1 + \Lambda^2 k^2} \quad (1.40)$$

Aquí, el segundo término describe la respuesta de la parte de baja frecuencia de la

Capítulo 1- Introducción

polarización orientacional, mientras que el primer término es debido a movimientos vibracionales acoplados con las fluctuaciones en la densidad. Hay dos parámetros nuevos con respecto a la ecuación 1.39: por un lado l , la longitud de correlación de las fluctuaciones de la densidad local, y por otro la longitud $L(<l+k)$ proporcional a la constante de acoplamiento que enlaza las fluctuaciones de polarización con las fluctuaciones de la densidad local. Con $L=0$ se obtiene la ecuación en la forma lorenciana (ecuación 1.39). El límite sin dispersión se obtiene cuando $\Gamma=A=L=0$.

La expresión analítica de la energía de reorganización calculada con el uso de la ecuación 1.40 es bastante complicada²⁷. En el límite lorenciano esa expresión se reduce a²⁴:

$$\lambda = e^2 \Omega \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) e^{-r/r} + e^2 \Omega \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) e^{-r/\Lambda} \quad (1.41)$$

donde Ω se define como:

$$\Omega = \frac{1}{a} \phi \left(\frac{2a}{\Gamma} \right) - \frac{1}{r} \left[1 - \Phi \left(\frac{2a}{\Gamma} \right) \right] \quad (1.42)$$

donde:

$$\phi(x) = 1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \quad (1.43)$$

$$\Phi(x) = \frac{2 \cosh(x-1)}{x^2} \quad (1.44)$$

El parámetro Λ proporciona una medida de la distancia sobre la cual las fluctuaciones de la polarización están correlacionadas; esto es, el rango sobre el

cual se extiende la estructura local del disolvente²². En general, Λ tiene valores en el rango entre 1-5 veces el radio del disolvente. En estas circunstancias, cuando $\Lambda > r_s$, se puede expresar el efecto en función de una corrección, $\Delta\lambda$, a la energía de reorganización obtenida mediante la fórmula del dieléctrico continuo de Marcus (ecuación 1.20). Este término adicional puede expresarse, aproximadamente, como²³:

$$\Delta\lambda = -e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_s^*} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{\Lambda} - \frac{1}{r} e^{-r/\Lambda} \right] \quad (1.45)$$

El tratamiento de los efectos no-locales conduce a expresiones mucho más complicadas que las del dieléctrico continuo; aun así, la mayor dificultad radica en la forma funcional de $\epsilon(k)$. Como puede observarse la simplificación del tratamiento conduce a la aparición de un nuevo parámetro Λ .

III-1.c. Otros Desarrollos.

Distintos autores han intentado también una aproximación analítica a la teoría de Marcus al margen de las ya señaladas.

Por ejemplo, Matyushov en una serie de trabajos²⁸ ha considerado el disolvente como un medio constituido por esferas duras dipolares (al igual que en la MSA). Separa la energía de reorganización del disolvente en dos contribuciones: una debida a la reorientación de los dipolos (fluctuaciones orientacionales), y la otra debida al cambio en las coordenadas espaciales de las moléculas del disolvente (fluctuaciones de la densidad).

La ecuación básica de este tratamiento es, por tanto:

$$\lambda_o = \lambda_p + \lambda_d \quad (1.46)$$

donde λ_p es la energía de reorganización debida a las fluctuaciones orientacionales, y λ_d es la energía de reorganización debida a las fluctuaciones en la densidad. El tratamiento requiere conocer la función de correlación; Matyushov utiliza para ello la MSA en su desarrollo²⁸, que proporciona una solución exacta para la función de correlación. La expresión para la primera de las componentes es:

$$\lambda_p = e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) g \quad (1.47)$$

El parámetro g tiene dos expresiones analíticas que dependen de la separación de los reactivos. Si la separación de los reactivos, r_{DA} , es suficiente para que entre ambos quepa una molécula de disolvente, es decir si $r_{DA} \geq a_D + a_A + 2r_s$, la expresión queda:

$$g = \frac{1}{2R_1} \left(1 + (\alpha^2 - 1) \frac{1 - e^{-\chi_1}}{\chi_1} \right) + \frac{1}{2R_2} \left(1 + (\alpha^2 - 1) \frac{1 - e^{-\chi_2}}{\chi_2} \right) - \frac{1}{r_{DA}} \left(1 + \frac{4(\alpha^2 - 1)}{\chi_1 \chi_2} \operatorname{senh} \left(\frac{\chi_1}{2} \right) \operatorname{senh} \left(\frac{\chi_2}{2} \right) e^{\frac{-R_m}{2R_1} \chi_1} \right) \quad (1.48)$$

donde $R_1 = a_D + r_s$, y $R_2 = a_A + r_s$. Para el caso en el que $r_{DA} \leq a_D + a_A + 2r_s$, la expresión para g resulta:

$$g = \frac{r_{DA}^2 + (R_1 - R_2)^2}{4R_1 R_2 r_{DA}} + \frac{\alpha^2 - 1}{2} \left[\frac{1 - e^{-\chi_1}}{\chi_1 R_1} + \frac{1 - e^{-\chi_2}}{\chi_2 R_2} \right] + \frac{2(\alpha^2 - 1)}{\chi_1 \chi_2 r_{DA}} \left[\operatorname{senh} \left(\frac{r_{DA} \chi_1}{2R_1} \right) e^{\frac{-\chi_1 \chi_2}{2}} + e^{\frac{-r_{DA} \chi_1}{2R_1}} \cosh \left(\frac{\chi_1 - \chi_2}{2} \right) - 1 \right] \quad (1.49)$$

donde

$$\alpha = \frac{1 + 4\xi}{(1 - 2\xi)^2} \quad \text{y} \quad \chi_i = \frac{R_i(1 + 4\xi)}{r_i 3\xi} \quad i=1,2 \quad (1.50)$$

El parámetro ξ es el mismo de la MSA (ecuaciones 1.29 y 1.30).

Para la otra componente, λ_d la expresión es la siguiente:

$$\lambda_d = \frac{3e^2}{r_i} y q \quad (1.51)$$

aquí, y es el parámetro definido en la ecuación 1.31 y q viene dado por:

$$q = \frac{\beta_2^2 - 1}{|\beta_1 \beta_2|} (\kappa \cosh \kappa - \operatorname{senh} \kappa) \left[\frac{E_3(\kappa)}{\kappa^2} - \frac{E_3(\kappa r_{DA}/R_1)}{(\kappa r_{DA}/R_1)^2} \right] \quad (1.52)$$

donde

$$\kappa = \frac{R_1(1 + 2\eta)}{r_i 3\eta} \quad (1.53)$$

siendo η la densidad reducida, $\eta = (4\pi r_i^3 n)/3$; los parámetros β_1 y β_2 están definidos por:

$$\beta_1 = \frac{-3\eta}{2(1-\eta)^2} \quad \text{y} \quad \beta_2 = \frac{(1+2\eta)}{(1-\eta)^2} \quad (1.54)$$

respectivamente.

Este tratamiento añade dos nuevos parámetros a los que se usan en el tratamiento continuo clásico, que son el parámetro de empaquetamiento, η , y el radio del disolvente r_s .

Otro desarrollo es el proporcionado por Zusman²⁹, que tiene en cuenta la posibilidad de que el disolvente sea una mezcla binaria. Un tratamiento similar fue propuesto previamente por Hynes³⁰. Según estos autores la energía de reorganización viene dada por:

$$\lambda = \frac{3}{64\pi} \int dk |\Delta D(k)|^2 \frac{Y_{22}(X_{12} + X_{11}) + Y_{11}(X_{22} + X_{21})}{X_{22}X_{11} - X_{21}X_{12}} \quad (1.55)$$

$\Delta D(k)$ es la transformada de Fourier de la diferencia de las inducciones electrostáticas, $\Delta D(r)$. El resto de términos se definen de la siguiente manera:

$$X_{ij} = \delta_{ij} - \frac{\mu_i \rho_i^0}{\mu_j} \frac{\pi}{4} C_{ij}(110; k) ; \quad Y_{ij} = \frac{4\pi \rho_i^0 \mu_i \mu_j}{9k_B T} \quad (1.56)$$

Los $C_{ij}(110; k)$ son los armónicos esféricos del vector de onda dependientes de las funciones de correlación directa entre una molécula i y una j . El término μ_i es la magnitud del momento dipolar de la especie i , y ρ_i^0 su concentración.

La resolución de la ecuación 1.55 no es nada sencilla. Los autores utilizan para ello la teoría MSA. El resultado es que la mean spherical

approximation termina por convertir a las mezclas en un disolvente efectivo de un solo componente. Así, gran parte de las particularidades de una mezcla se pierden. Además, aun así, la resolución de los términos $C_{ij}(k)$ sigue siendo compleja y requiere algunas aproximaciones; la más simple de ellas es utilizar el valor para $k=0$ (esa aproximación es la utilizada Zusman), con lo cual se pierde aún más información de la estructura del disolvente.

Estos trabajos son una ampliación de trabajos previos^{31,32} desarrollados para el análisis de energías de solvatación de iones en mezclas binarias.

III-2. Descripción Microscópica del Disolvente.

El objeto fundamental de este trabajo es obtener más información sobre el comportamiento de las reacciones de transferencias electrónica en disolventes puros y mixtos, con especial atención a estos últimos. Los modelos teóricos que se han presentado en apartados anteriores, distan de poder proporcionar esa información (sobre todo en mezclas de disolventes). Por tanto, una descripción microscópica del disolvente es especialmente necesaria. Un estudio microscópico de las reacciones de transferencia electrónica puede llevarse a cabo a través de las simulaciones.

El empleo de simulaciones para la obtención de la energía de reorganización de reacciones de transferencia de carga es actualmente un campo muy activo^{18,33,34}. En el caso más simple se considera un proceso de transferencia electrónica no-adiabático de esfera externa. Los reactivos se modelan como esferas duras (de radios a_D y a_A) separadas una distancia fija (r_{DA}) y cargadas (con cargas

Capítulo 1- Introducción

q_D y q_A) inmersas en un disolvente polar. Durante la reacción se produce una transferencia de carga desde el donante al receptor:



donde e es una unidad positiva de carga. El hamiltoniano que describe el sistema para el estado inicial es H_0 , mientras que para el estado final es H_1 . La diferencia de energía

$$\Delta V = H_1 - H_0 \quad (1.58)$$

corresponde a la existente entre los productos y los reactivos para una configuración dada del disolvente. La coordenada de reacción del proceso se considera en términos de un parámetro de carga, ζ de forma que la carga que soportan los reactivos en cualquier punto durante la reacción es:

$$q_D(\zeta) = q_D + \zeta e \quad \text{y} \quad q_A(\zeta) = q_A + \zeta e \quad (1.59)$$

El estado reactivo corresponde con la situación en la que $\zeta=0$, y el estado producto con $\zeta=1$. El hamiltoniano H_ζ es lineal con las cargas de los reactivos, con lo que se obtiene:

$$H_\zeta = H_0 + \zeta \Delta V \quad (1.60)$$

La teoría de Marcus exige, como ya se ha mencionado, que se cumpla el principio de Franck-Condon para que la transferencia electrónica se produzca. Eso significa que la transferencia sólo ocurrirá cuando la configuración del disolvente es tal que la energía total de los estados reactivo y producto sea la misma. Si ΔE_i es la diferencia de energía intrínseca (la cual incluye las diferencias en los potenciales de ionización, en la afinidad electrónica y la interacción directa entre el par receptor-donante), la condición anterior puede expresarse como:

$$\Delta V + \Delta E_i = 0 \quad (1.61)$$

Se define una variable aleatoria $\Delta V = \Delta$, con una ley de probabilidad dada por:

$$p_\zeta(\Delta) = \langle \delta(\Delta V - \Delta) \rangle_\zeta \quad (1.62)$$

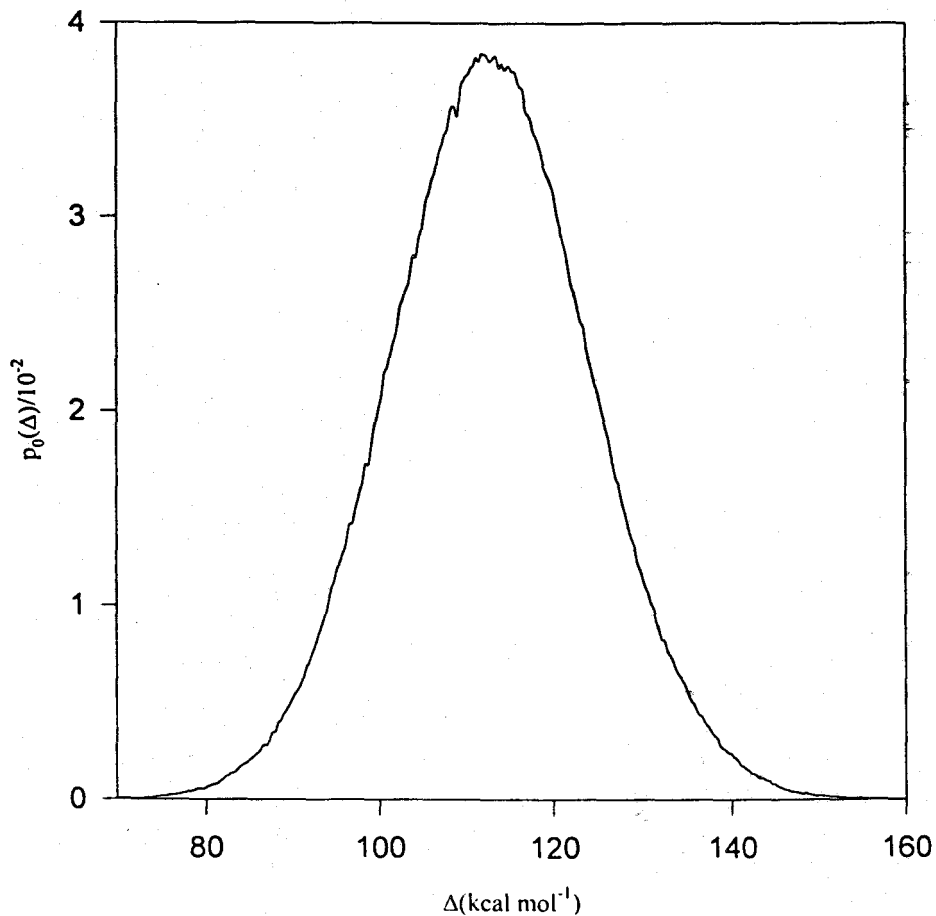
donde $\langle \dots \rangle_\zeta$ indica el promedio de equilibrio tomado respecto a la distribución canónica que corresponde, a una temperatura T , a un sistema con hamiltoniano H_ζ ; es decir:

$$\langle \dots \rangle_\zeta = \frac{\int \dots e^{(-\beta H_\zeta)} d\Gamma}{Q_\zeta} \quad (1.63)$$

siendo $d\Gamma$ el elemento de volumen en el espacio de configuración del disolvente, y Q_ζ es la función de partición del estado ζ .

La velocidad del proceso de transferencia electrónica es proporcional a la densidad de probabilidad $p_0(-\Delta E_i)$ de que el salto de energía ΔV tome el valor $-\Delta E_i$. Esta densidad de probabilidad corresponde a un disolvente en equilibrio termodinámico con el soluto en el estado reactivo, $\zeta=0$.

Figura 1.4. Histograma obtenido para $p_0(\Delta)$ en una reacción de recombinación de carga en uno de los disolventes estudiados.



La principal dificultad surge en la construcción de esta densidad de probabilidad. En una simulación (por ejemplo mediante el método de Monte Carlo, como sucede en nuestro caso) con $\zeta=0$, se obtiene un histograma para para $p_0(\Delta)$ como el que aparece en la figura 1.4.

El histograma ofrece una estadística fiable alrededor del valor $\Delta_0 = \langle \Delta V \rangle_0$. Para obtener la densidad de probabilidad para valores de Δ lejanos de Δ_0 , se puede relacionar $p_0(\Delta)$ con $p_\zeta(\Delta)$ haciendo uso de la ecuación 54:

$$\begin{aligned}
 p_\zeta(\Delta) &= \langle \delta(\Delta V - \Delta) \rangle_\zeta = \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H_\zeta} \delta(\Delta V - \Delta)}{Q_\zeta} \\
 p_\zeta(\Delta) &= e^{-\beta \zeta \Delta} \frac{Q_0 \int d\Gamma e^{-\beta H_0} \delta(\Delta V - \Delta)}{Q_\zeta Q_0} \quad (1.64) \\
 p_\zeta(\Delta) &= e^{-\beta \zeta \Delta + \beta \Delta G_{\zeta 0}} p_0(\Delta)
 \end{aligned}$$

donde $\Delta G_{\zeta 0}$ es la diferencia de energía libre entre el estado ζ y el estado 0:

$$e^{-\beta \Delta G_{\zeta 0}} = \frac{Q_\zeta}{Q_0} \quad (1.65)$$

Si se deriva $\ln(Q_\zeta/Q_0)$ con respecto a ζ , se obtiene la siguiente relación:

$$\Delta G_{\zeta 0} = \int_0^\zeta \Delta_\zeta \quad (1.66)$$

La densidad de probabilidad $p_\zeta(\Delta)$, para valores de Δ cercanos a Δ_ζ , se aproxima muy bien por una gaussiana (como puede verse en la figura 1.4):

$$p_\zeta(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\zeta^2}} e^{-\frac{(\Delta - \Delta_\zeta)^2}{2\sigma_\zeta^2}} \quad (1.67)$$

y se puede determinar simulando el sistema con el estado ζ de los reactivos. El término σ_{ζ}^2 es la varianza de ΔV en el estado ζ :

$$\sigma_{\zeta}^0 = \langle (\Delta V)^2 \rangle_0 - (\langle \Delta V \rangle_0)^2 \quad (1.68)$$

A partir de la ecuación 1.67 se puede ahora calcular $p_0(\Delta)$ para un amplio rango de Δ .

En la práctica lo que se hace es simular el sistema para varios valores de ζ . Con estos valores puede obtenerse una función sencilla (mediante un ajuste polinomial, por ejemplo) que relacione Δ y ζ . Una vez obtenida esta relación funcional, puede hacerse una integración, según la ecuación 1.66 y obtener la energía libre del sistema, ΔG_{ζ} , para los distintos valores de carga del soluto, ζ .

La energía de reorganización viene dada por:

$$\lambda = \Delta_0 - \Delta G_{10} \quad (1.69)$$

En el capítulo siguiente se desarrollará más detalladamente la forma de cálculo de la energía de reorganización a partir de las simulaciones. De todas formas hay varios resultados llamativos; por ejemplo, las curvas de ΔG_{ζ} para reactivos y productos no son iguales (ni cuadráticas), lo cual predice dos energías de reorganización distintas para los procesos directo e inverso, así como para distintos estados de carga iniciales y finales de los reactivos.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

I. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen tanto las características de los sistemas con los que se han realizado las simulaciones, como los cálculos que se han efectuado con dichos sistemas. En primer lugar se realiza un análisis de las distintas interacciones (tanto de largo como de corto alcance) entre las partículas. A continuación, se detalla el cálculo de la constante dieléctrica y de la energía de reorganización. Posteriormente se procede a un análisis de las condiciones de contorno y su influencia en los resultados. Por último, se hace una consideración sobre los errores cometidos en los cálculos.

Las simulaciones que aparecen en la presente memoria se han realizado haciendo uso del método de Monte Carlo. La aplicación del método de Monte Carlo al estado líquido^{35,36} consiste, básicamente, en un algoritmo que permita obtener un camino aleatorio en el espacio configuracional, de manera que después de una serie de pasos de equilibración, las configuraciones generadas estén distribuidas según una función de probabilidad determinada previamente. Esta técnica comporta la resolución de integrales de acuerdo con el método del muestreo de importancia³⁷.

II. INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE

En los estudios que en esta memoria se presentan, se han utilizado dos tipos diferentes de interacciones de corto alcance: esferas duras y esferas con

potenciales tipo Lennard-Jones. El modelo de esferas duras es muy simple de implementar: si dos partículas (esferas) solapan, el movimiento de Monte Carlo se rechaza. Si se quiere intentar obtener una relación de 0.5 aceptados/rechazados, y se quieren rechazar igualmente movimientos traslacionales y rotacionales, uno de cada cuatro movimientos posicionales debería ser rechazado. Un rechazo posicional sólo ocurrirá si la partícula que va a ser movida solapa con una de las vecinas más cercanas.

En el caso de que las interacciones de corto alcance son modeladas por un potencial tipo Lennard-Jones, ningún movimiento de sembotará en un solapamiento. Un potencial tipo Lennard-Jones tiene la forma:

$$v(r) = 4\epsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \quad (2.1)$$

donde σ es el diámetro de colisión, que es la separación de las partículas a la cual $v(r)=0$; y ϵ es la profundidad del pozo de potencial en el mínimo de $v(r)$.

III. INTERACCIONES DE LARGO ALCANCE

Las interacciones dipolo-dipolo son de largo alcance, lo que significa que deben ser tratadas consistentemente. Para ello se ha usado el método del *campo de reacción*³⁸. Éste consiste en lo siguiente:

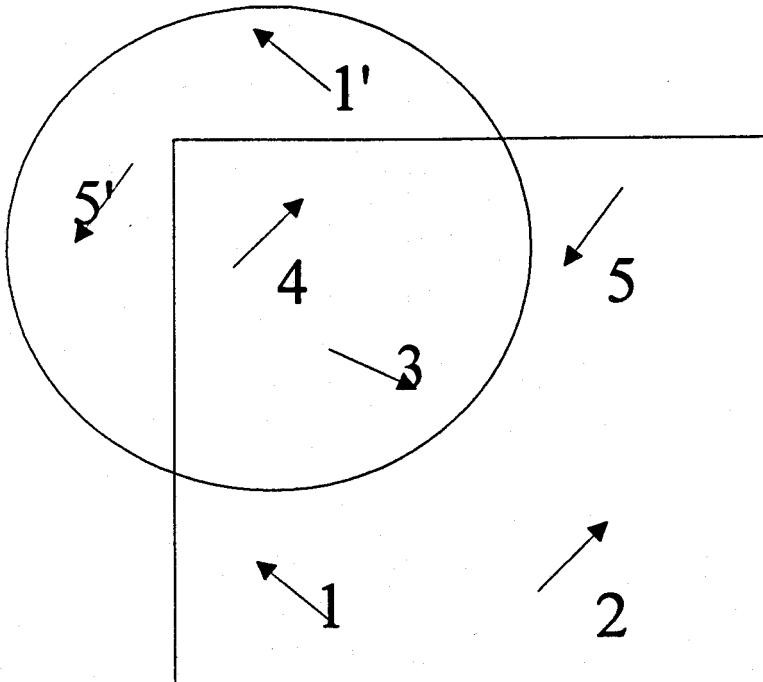
- Cada dipolo interactúa con todos los demás dipolos que se encuentran dentro de una esfera de radio r_c (*esfera de corte*) alrededor suyo.
- El resto del sistema se modela mediante un dieléctrico continuo, que soporta a la esfera, con una permitividad relativa ϵ_r . El campo de reacción en el centro

de la esfera viene dado por³⁹:

$$E_i' = \frac{2(\epsilon_s - 1)}{2\epsilon_s + 1} \frac{1}{r_c^3} \sum_k \mu_k = \alpha \sum_k \mu_k \quad (2.2)$$

Una posible configuración se muestra en la figura 2.1. Tomando como referencia el dipolo 4, puede verse que éste interactúa con el dipolo 3 y con las imágenes de 1 y 5, debido a la convención de la imagen mínima³⁷.

Figura 2.1. Esfera de corte para la interacción dipolo-dipolo.



El campo de reacción en el centro de la esfera es

$$E_4^r = \alpha (\mu_4 + \mu_3 + \mu_1 + \mu_5) \quad (2.3)$$

y la energía del dipolo 4 con el resto del sistema viene dada por:

$$V_4 = V_{43} + V_{4,1'} + V_{4,5'} - \alpha_4 E_4^r \quad (2.4)$$

La energía total del sistema se obtiene ahora mediante la suma sobre todas las interacciones (los sumatorios sobre k se realizan sólo con la esfera de corte para cada partícula i)

$$\begin{aligned} V_{tot} &= \frac{1}{2} \sum_i V_i = \frac{1}{2} \sum_{i,k,k \neq i} V_{ik} - \frac{1}{2} \alpha \sum_{ik} \mu_i \mu_k \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,k,k \neq i} V_{ik} - \frac{1}{2} \alpha \sum_i \mu_i \left(\sum_{k \neq i} \mu_k + \mu_i \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,k,k \neq i} (V_{ik} - \alpha \mu_i \mu_k) - \frac{1}{2} \alpha \sum_i \mu_i^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

El último término es constante, ya que los dipolos no son polarizables. Si sólo se está interesado en las diferencias de energía, se puede eliminar este término y definir un potencial efectivo

$$\check{V}_{i,k} = \frac{\mu_i \mu_k (1 - \alpha r_{ik}^3)}{r_{ik}^3} - 3 \frac{(\mu_i r_{ik})(\mu_k r_{ik})}{r_{ik}^5} \quad (2.6)$$

De la expresión anterior se deduce que no se necesita ningún tratamiento especial para la contribución del campo de reacción, esta se tiene en cuenta al usar $\check{V}_{i,k}$ como la energía de interacción de los dipolos.

IV. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA ESTÁTICA

La determinación de la constante dieléctrica de una sustancia, ya sea en un laboratorio experimental o en una simulación, normalmente consiste en colocar el sistema dentro de un campo eléctrico externo, E_0 , y calcular la constante dieléctrica a partir de la respuesta del sistema, por ejemplo a partir de la polarización dieléctrica resultante. En cualquier caso, se requiere una relación entre el campo eléctrico aplicado y la magnitud que se mida como respuesta del sistema. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las interacciones dipolares son de largo alcance, y que este factor es muy importante, sobre todo cuando se trabaja con sistemas finitos. Neumann y col. han realizado un amplio estudio⁴⁰ en el cual desarrollan la metodología de obtención de la constante dieléctrica en función de la geometría del sistema. Para los sistemas que aquí se estudian, los autores anteriormente mencionados proponen la siguiente expresión para la constante dieléctrica estática, ϵ_s :

$$\frac{4\pi\beta(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{3V} = \frac{(\epsilon_s - 1)(2\epsilon_{RF} + 1)}{2\epsilon_{RF} + \epsilon_s} \quad (2.7)$$

V es el volumen de la celda de simulación. Esta ecuación puede resolverse para ϵ_s y obtener:

$$\epsilon_s = \frac{2\epsilon_{RF}(1+\gamma)+1}{1+2\epsilon_{RF}-\gamma} \quad (2.8)$$

donde:

$$\gamma = \frac{4\pi\beta}{3} \frac{(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{V} \quad (2.9)$$

El término $\langle M \rangle$ es el promedio del vector momento dipolar total, es decir es una magnitud vectorial. $\langle M^2 \rangle$ no lo es, ya que el producto de dos vectores es un escalar; igualmente ocurre con $\langle M \rangle^2$. Este último término tiende a cero en la práctica, ya que los dipolos de las moléculas se distribuyen al azar y el momento dipolar total (en forma vectorial) tiende a ser cero en promedio. Por lo tanto, la expresión 2.9 se reduce a:

$$\gamma = \frac{4\pi\beta}{3} \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (2.10)$$

Las expresiones anteriores nos proporcionan una herramienta adecuada para la obtención de la constante dieléctrica de los disolventes con los que posteriormente se realizarán las simulaciones correspondientes a las reacciones de transferencia de carga.

V. CAMPO DE REACCIÓN GENERALIZADO INCLUYENDO EL SOLUTO

En el punto tercero de este capítulo, al hablar de las interacciones de largo alcance se analizaba el método del campo de reacción en sistemas constituidos sólo por dipolos. Cuando dentro del sistema se introducen cargas, deben tenerse en cuenta, además de las ya mencionadas, dos interacciones más: dipolo-carga y carga-carga. Por tanto, ha de realizarse una generalización del método del campo de reacción que tenga en cuenta todas estas interacciones.

Retomando la idea del punto tercero, se considera que cada dipolo interacciona directamente tanto con todos los demás dipolos como con todas las cargas dentro de su esfera de corte. A estas interacciones directas se añade la interacción con el campo de reacción creado por todos los dipolos y cargas dentro de la esfera de corte. Ahora se calculará el campo de reacción generalizado, que incluye también las cargas. Tironi y col.³⁸ encuentran para el potencial y el campo eléctrico de N cargas en una esfera en el centro de la esfera de corte las siguientes relaciones:

$$\Phi^q(0) = \sum_i q_i \left[\frac{1}{r_i} + \frac{(1+B_0)}{r_c} \right] \quad (2.11)$$

$$E^q(0) = - \sum_i q_i \left[\frac{1}{r_i^3} + \frac{(1+B_1)}{r_c^3} \right] r_i \quad (2.11)$$

En las ecuaciones 2.10 y 2.11, r_c es el radio de corte, y B_0 y B_1 vienen dadas por:

$$B_0 = \frac{1-2\epsilon_{RF}}{\epsilon_{RF}} \quad (2.12)$$

$$B_1 = \frac{1-4\epsilon_{RF}}{1+2\epsilon_{RF}} \quad (2.13)$$

Ahora se extenderá el sistema a $2N$ cargas; éstas pueden agruparse en parejas de valores $+e$ (localizadas en r_{1i}) y $-e$ (localizadas en r_{2i}). Cada pareja forma un dipolo de momento dipolar:

$$\mu_i = e(r_{1i} - r_{2i}) = e \Delta r_i \quad (2.14)$$

Esto da para el potencial:

$$\begin{aligned}\Phi^{dip}(0) &= \sum_i \left[\frac{e}{r_{1i}} - \frac{e}{r_{2i}} + \frac{1+B_0}{R} (e-e) \right] \\ &= - \sum_i \frac{r_i \mu_i}{r_i^3}\end{aligned}\quad (2.15)$$

donde se toma el límite $\Delta_i \rightarrow 0$ mientras se mantiene constante μ_i ($r_{2i}, r_{1i} \rightarrow r_i$). El mismo límite en el campo eléctrico da:

$$\begin{aligned}E^{dip}(0) &= - \sum_i \left[e \frac{r_{1i}}{r_{1i}^3} - e \frac{r_{2i}}{r_{2i}^3} + \frac{(1+B_1)}{R^3} (er_{1i} - er_{2i}) \right] \\ &= \sum_i \left[\frac{-\mu_i}{r_i^3} + \frac{3r_i(r_i \mu_i)}{r_i^5} \right] - \frac{(1+B_1)}{R^3} \sum_i \mu_i\end{aligned}\quad (2.16)$$

La energía de interacción total del sistema vendrá ahora dada por:

$$E^{tot} = \frac{1}{2} \sum_n q_n \left[\Phi^q(r_{qn}) + \Phi^{dip}(r_{qn}) \right] - \frac{1}{2} \sum_i \mu_i \left[E^q(r_{\mu_i}) + E^{dip}(r_{\mu_i}) \right] \quad (2.17)$$

Se discutirá ahora cada miembro de la expresión separadamente:

$$q_n \Phi^q(r_{qn}) = q_n \left[\sum_{k \neq n} \frac{q_k}{r_q} + \sum_k \frac{q_k (1+B_0)}{R} \right] \quad (2.18)$$

En la última suma se debe incluir el término $k=n$, ya que q_n interactúa con su propio campo de reacción. Sin embargo, si q_n no se mueve o no cambia su carga durante la simulación, todos estos términos serán constantes.

El término $q_n \Phi^{dip}(r_{qn}) = -q_n \sum_i \frac{r_i \mu_i}{r_i^3}$ es necesario para cada carga;

la suma es sobre todos los dipolos dentro de la esfera de corte de la carga q_n . Es

necesario que la carga q_n no interacte con el campo de reacción creado por los dipolos.

El sumando $-\mu_i E^q(r_{\mu_i}) = \mu_i \sum_k q_k \left[\frac{1}{r_k^3} + \frac{(1+B_1)}{R^3} \right] r_k$ describe la

interacción de μ_i con las cargas y con el campo de reacción creado por las cargas. Para cada dipolo se deben incluir todas las cargas que estén dentro de la esfera de corte del dipolo μ_i . Nótese que el primer término de esta energía es la misma

contribución que $q_n \Phi^{dip}(r_{q_n})$, ya que $r_k = r_i$ (la carga vista por el dipolo y el dipolo visto por la carga, respectivamente); por eso se debe incluir la contribución

$q_n \Phi^{dip}(r_{q_n})$ en este término.

La interacción de un dipolo con todos los otros ya ha sido discutida, y se contabiliza en el término $-\mu_i E^{dip}(r_{\mu_i})$.

Teniendo presentes todas estas contribuciones, se pueden construir los siguientes potenciales de interacción:

$$V^{dq}(i,n) = q_n \left[\frac{2}{r_n^3} - \alpha \right] \mu_i r_n \quad (2.19)$$

$$V^{dd}(i,j) = \frac{(\mu_i \mu_j)(1 - r_j^3 \alpha)}{r_j^3} - 3 \frac{(\mu_i r_j)(r_j \mu_j)}{r_j^3} \quad (2.20)$$

y la energía total viene dada por:

$$E^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^2 \sum_{i=1}^N V^{dq}(i,n) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V^{dd}(i,j) \quad (2.21)$$

A esta energía de interacción hay que añadir los términos Lennard-Jones en caso de un fluido de Stockmayer. Como sólo se suma una vez sobre cada interacción carga-dipolo y se divide la suma de las energías parciales por 2, hay que tener en cuenta la contribución Lennard-Jones dos veces para las interacciones carga-dipolo. Nótese que en el caso de las interacciones dipolo-dipolo se cuenta cada contribución dos veces debido a la manera en la que se suman las energías parciales, por tanto sólo hay que añadir la interacción Lennard-Jones normal.

VI. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN

Todas las simulaciones del presente trabajo se han realizado a T (temperatura), V (volumen) y N (número de partículas) constantes; es decir, se ha trabajado en el conjunto canónico. Teniendo en cuenta que:

$$\beta \Delta G_{\zeta_0} = -\ln \left(\frac{Q_{\zeta}}{Q_0} \right) \quad (2.22)$$

se obtienen mediante diferenciación las siguientes relaciones:

$$\Delta_{\zeta} = \frac{\delta \Delta G_{\zeta_0}}{\delta \zeta} \quad (2.23)$$

$$\beta \sigma_{\zeta}^2 = \frac{-\delta^2 \Delta G_{\zeta_0}}{\delta \zeta^2} \quad (2.24)$$

Como se señalaba en el capítulo 1, para poder calcular al energía libre

se necesita una forma funcional que relacione ΔG_{φ} y $\Delta \zeta$ y así poder hacer uso de la ecuación 1.66. Esta forma de operar requiere la realización de varias simulaciones para distintos valores del parámetro de carga ζ . Posteriormente se realiza un ajuste polinomial y se integra (ecuación 1.66) para calcular la energía libre.

Sin embargo, Zhou y Szabo³⁴ proponen una manera de operar, basada en un trabajo de Curtis y Hynes⁴¹, que ahorra cálculos, y que consiste en simular sólo a dos valores: $\zeta = 0$ (estado inicial) y $\zeta = 1$ (estado final). De esta forma se construye un polinomio para ΔG_{φ} que contiene información de la primera y segunda derivadas: $\Delta_0, -\beta\sigma_0^2$ y $\Delta_1, -\beta\sigma_1^2$. Así, se obtiene un polinomio de cuarto grado:

$$\Delta G_{\zeta_0} = a\zeta + b\zeta^2 + c\zeta^3 + d\zeta^4 \quad (2.25)$$

valido para valores de ζ comprendidos entre 0 y 1. Los parámetros del polinomio son:

$$\begin{aligned} a &= \Delta_0 \\ b &= \frac{-\beta\sigma_0^2}{2} \\ c &= \Delta_1 - \Delta_0 + \frac{2\beta\sigma_0^2}{3} + \frac{\beta\sigma_1^2}{3} \\ d &= \frac{-1}{2} \left(\Delta_1 - \Delta_0 + \frac{\beta\sigma_0^2}{2} + \frac{\beta\sigma_1^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

A partir de esta relación se pueden obtener también:

$$\Delta_{\zeta} = a + 2b\zeta + 3c\zeta^2 + 4d\zeta^3 \quad (2.27)$$

$$\beta\sigma_{\zeta}^2 = 2b + 6c\zeta + 12d\zeta^2 \quad (2.28)$$

Puede verificarse con facilidad que estas relaciones son exactas para $\zeta=0$ y $\zeta=1$.

Una manera de verificar si la ecuación 2.25 es una buena aproximación para la energía libre es realizar una simulación para el valor $\zeta=1/2$ y comparar este valor con el que predice la ecuación 2.27. Como se han llevado a cabo simulaciones tanto en disolventes puros de distintas polaridades como en mezclas, se ha comprobado la validez de esta aproximación para varios y sistemas representativos, tal como aparece en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Comparación entre los valores calculados mediante la ecuación 2.27, Δ_{ζ} (pol), y los que proporcionan las simulaciones, Δ_{ζ} (exp), para un valor $\zeta=1/2$ en distintos disolventes.

	$\Delta_{\zeta}(\text{pol})/\text{kcal}$ mol^{-1}	$\Delta_{\zeta}(\text{exp})/\text{kcal}$ mol^{-1}	%error
Disolvente puro $\mu=0.17$	79,3	79,9	0,76
Disolvente puro $\mu=0.34$	119,7	119,8	0,08
Mezcla 1 ($X=0.5$)	116,1	115,9	0,17

	$\Delta_{\tau}(\text{pol})/\text{kcal}$ mol^{-1}	$\Delta_{\tau}(\text{exp})/\text{kcal}$ mol^{-1}	%error
Mezcla 2 (X=0.5)	112,5	112,9	0,35

Como se observa en la tabla el error que se comete usando la ecuación 2.27 para los sistemas estudiados es siempre menor del 1%.

Según esta manera de operar, los valores de la energía de reorganización serán los siguientes, dependiendo del proceso:

$$\lambda_{cs} = \frac{1}{2}(\Delta_0 - \Delta_1) + \frac{1}{12}(\beta\sigma_0^2 - \beta\sigma_1^2) \quad (2.29)$$

$$\lambda_{cr} = \frac{1}{2}(\Delta_0 - \Delta_1) - \frac{1}{12}(\beta\sigma_0^2 - \beta\sigma_1^2) \quad (2.30)$$

$$\lambda_{ci} = \Delta_0 \quad (2.31)$$

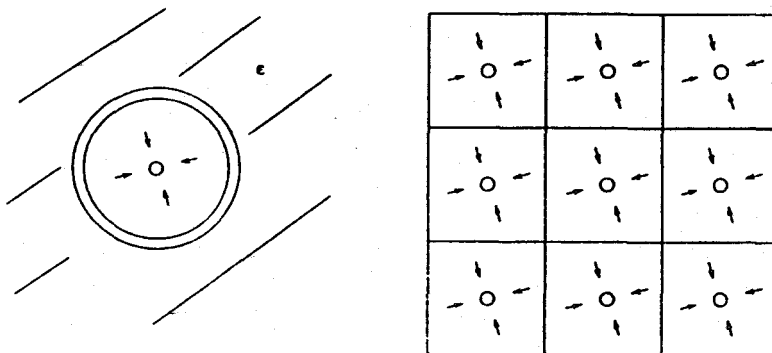
donde λ_{cs} corresponde a la energía de reorganización de un proceso de separación de cargas, λ_{cr} es la energía de reorganización para un proceso de recombinación de cargas, y λ_{ci} es la energía de reorganización para un proceso de intercambio de cargas.

Como puede verse en las ecuaciones 2.29 y 2.30, la energía de reorganización de un proceso directo y de su inverso no son iguales, salvo que sea un proceso de autointercambio de carga.

VII. CONDICIONES DE CONTORNO

Uno de los problemas que se plantean en el cálculo de la energía de un sistema es como simular de una manera finita el tamaño infinito (desde el punto de vista microscópico) que tienen los sistemas reales. Se ha realizado un estudio previo para optimizar las condiciones de contorno de la celda de simulación. En este sentido, cabe señalar que las condiciones de contorno periódicas, que es posiblemente el método más utilizado para intentar reproducir un sistema infinito, no proporcionan una imagen física del sistema cuando se incluyen partículas cargadas⁴². Para evitar este obstáculo se suelen emplear celdas de simulación esféricas, mediante algún método que impida la autopolarización de la célula⁴³. Las dos geometrías se comparan en la figura 2.2.

Figura 2.2. Modelo esférico (izquierda) y modelo con condiciones de contorno periódicas (derecha).



Aquí se han considerado las dos geometrías, tanto la esférica como la cúbica con condiciones de contorno periódicas para determinar cuál era la manera más adecuada de obtener la energía del sistema.

En las simulaciones con condiciones de contorno periódicas, las interacciones carga-dipolo pueden describirse mediante un potencial de interacción efectivo que incluye el campo de reacción, de forma análoga a como aparecía en la ecuación 2.2:

$$V_{ij}^{qd} = q_i \left(\frac{2}{3} - \alpha \right) \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (2.32)$$

donde α es la constante de apantallamiento definida en la ecuación 2.6. Las cargas de los solutos interactúan con todos los dipolos dentro de su correspondiente esfera de corte. Se ha tomado el mismo radio de corte para las interacciones carga-dipolo que para las dipolo-dipolo.

En el modelo esférico, la celda de simulación es una esfera con el soluto situado en el centro. Cada molécula interactúa con todas las moléculas que se encuentran dentro de la esfera y las interacciones electrostáticas se tienen en cuenta sin apantallamiento ($\alpha = 0$). La esfera de simulación se divide en dos regiones, una esfera interna, donde las moléculas pueden moverse libremente y una capa exterior, donde las moléculas permanecen fijas durante la simulación. Las moléculas que constituyen la capa exterior se sitúan en una estructura fcc (red cúbica centrada en las caras), y la orientaciones de los momentos dipolares se distribuyen al azar. Los dipolos fijos de la capa exterior evitan que se produzca una polarización artificial cerca de la superficie de la esfera.

En el caso del modelo esférico se debe aplicar una corrección al salto

de energía Δ_0 . Las contribuciones del disolvente fuera de la esfera pueden incluirse parcialmente considerando que la esfera está sumergida en un medio dieléctrico continuo con constante dieléctrica ϵ_{out} . El efecto de este medio dieléctrico continuo no se tiene en cuenta durante la simulación (ya que requeriría la solución entera de la ecuación de Laplace dentro de la esfera para cada configuración). No obstante, su influencia sobre Δ_0 puede estimarse considerando la interacción de los reactivos (que pueden aproximarse por un dipolo puntual) con su propio campo de reacción. Para un proceso de recombinación de carga, la contribución a Δ_0 del exterior de la célula de simulación de radio R viene dada por

$$\Delta V_{out} = \frac{2(\epsilon_{out} - 1)(ed)^2}{(2\epsilon_{out} + 1)R^3} \quad (2.33)$$

donde d es la distancia entre los reactivos.

Se ha estudiado la dependencia de Δ_0 con respecto al tamaño del sistema para ambos modelos. Para ello se ha usado un disolvente altamente polar ($\gamma=2.90$) para solvatar dos iones de radios iguales $r_A=r_D=0.144$ nm y cargas $q_D=-e$ y $q_A=+e$, separadas una distancia $r_{DA}=0.6$ nm. Se ha elegido el mismo radio para las moléculas del disolvente que para las del soluto y se ha usado una fracción de empaquetamiento $\eta=0.417$.

Para el caso en el que se utilizan condiciones de contorno periódicas, se simulan sistemas con $N=246$, 490 y 854 moléculas. El radio de corte para las interacciones dipolo-dipolo y carga-dipolo de cada sistema se fijó en $r_c=\min(L/2, 8r_s)$, donde L es el lado de la celda cúbica de simulación. Para averiguar la influencia del radio de corte reducido sobre Δ_0 , se ha realizado una simulación para un sistema con $N=854$ moléculas y con el radio de corte máximo $r_c=L/2$.

En la geometría esférica simulamos el mismo sistema con un total de $N_{tot}=673$ moléculas. En este caso, se ha variado el radio de la esfera interna (donde las moléculas se pueden mover) obteniendo los resultados que se resumen en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Comparación de Δ_0 para las dos geometrías estudiadas y distintos radios de corte.

N	$\Delta_0(kcal\ mol^{-1})$	r_c	geometría
246	226,9	L/2	c.c.p.
490	223,1	$8r_s$	c.c.p.
854	221,9	$8r_s$	c.c.p.
854	222,1	L/2	c.c.p.
239	217,9	-	esférica
371	222,4	-	esférica
521	223,5	-	esférica
593	218,6	-	esférica

Para sistemas pequeños las dos geometrías producen valores diferentes del salto de energía Δ_0 . Las simulaciones con condiciones de contorno periódicas sobrestiman Δ_0 , mientras que las simulaciones con geometría esférica los subestiman. Si se aumenta el tamaño del sistema, ambos modelos producen resultados muy similares. Cuando en el modelo esférico disminuye el tamaño de la capa exterior (último valor en la tabla 2.2), la polarización de la superficie de la

célula provoca valores más bajos de Δ_0 .

Para el sistema con condiciones de contorno periódicas y $N=854$ partículas, el radio de corte reducido $r_c=8r_s=0.1152$ nm da prácticamente el mismo valor de Δ_0 que el sistema con $r_c=L/2=0.1475$ nm.

Aunque la geometría esférica permite el uso de sistemas más pequeños, para nuestras simulaciones se han elegido las condiciones de contorno periódicas con $N=854$ moléculas y un radio de corte reducido $r_c=8r_s$. Esta decisión se justifica en el hecho de que el modelo esférico no pudo reproducir la constante dieléctrica del disolvente. La geometría con condiciones de contorno periódicas también permite calcular las funciones de distribución radial del disolvente. Con esa elección del tamaño del sistema y del radio de corte, una molécula cerca de la frontera de la célula de simulación interactúa solamente con una pequeña fracción de las imágenes periódicas de moléculas en la primera capa de solvatación.

En el caso de mezclas, al aplicar el método convencional de Monte Carlo para crear configuraciones del sistema (la traslación y la rotación de una molécula), se apreciaba una relajación muy lenta del mismo. Si un soluto cargado está presente en la simulación, la estructura inicial del disolvente (red cúbica centrada en las caras) ralaja rápidamente a una situación donde el soluto se encuentra solvatado por la moléculas que están inicialmente en su cercanía. Así, la composición molar de las primeras capas de solvatación depende de las posiciones iniciales de las dos especies dentro de la estructura inicial. La densidad alta de moléculas cerca del soluto ralentiza la reestructuración de la primera capa de solvatación. Si los dos componentes de la mezcla tienen el mismo tamaño, puede utilizarse un método mucho más eficaz para crear configuraciones. En este, el movimiento convencional se alterna con un intercambio de moléculas. En primer

lugar, se seleccionan al azar dos moléculas de especies diferentes. Posteriormente, se intercambian las identidades de las moléculas, es decir, se cambian los momentos dipolares de las mismas. Más concretamente, se intercambian los módulos de los momentos dipolares, sin alterar sus orientaciones. Con este método, cada configuración nueva se genera por un movimiento o por un intercambio; la probabilidad del intercambio se fijó en un 10%. La probabilidad de que un intercambio se acepte es de un 40%, aproximadamente.

Se pudo observar en las simulaciones como el método que incluye el intercambio de partículas alcanza rápidamente una energía potencial más baja. El método sin intercambio de partículas alcanza la misma energía, pero requiere muchas más configuraciones de Monte Carlo y por tanto un mayor coste computacional.

VIII. ESTIMACIÓN DE ERRORES ESTADÍSTICOS

Un aspecto muy importante en relación con las simulaciones es estimar los errores que se cometen al calcular cantidades como ϵ , ΔV y $\beta\sigma^2$. El error del valor medio de una medida A puede ser determinado, según el teorema del límite central, por:

$$\sigma(\langle A \rangle) = \frac{1}{N} \sigma^2(A) \quad (2.34)$$

si todas las N medidas de A son estadísticamente independientes y N es suficientemente grande. La primera condición no corresponde a los valores

obtenidos en las simulaciones, ya que las configuraciones están correlacionadas. Por tanto la ecuación 3.34 debe ser corregida, teniendo en cuenta las correlaciones. Allen y Tildesley³⁹ definen la ineficiencia estadística, s , y obtienen:

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = \frac{s}{N} \sigma^2(A) \quad (2.35)$$

No es necesario calcular s directamente, ya que puede definirse un *valor medio de bloque*, mediante:

$$A^b = \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} A_i^b \quad (2.36)$$

Si el tamaño del bloque n_b es suficientemente grande, puede asumirse que los A^b eventos son independientes y aplicarse la fórmula usual:

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = \frac{1}{N_b} \sigma^2(A^b) = \frac{1}{N_b} \frac{s}{n_b} \sigma^2(A) \quad (2.37)$$

donde N_b denota el número de bloques, es decir $N = N_b n_b$. Por lo tanto, es suficiente usar bloques grandes y calcular $\sigma^2(A^b)$ para obtener una estimación del error. El error obtenido por este procedimiento se hace tanto más independiente del tamaño del bloque cuanto más independientes sean entre si. Esto puede seguirse definiendo una nueva variable como:

$$A_2^b = \frac{1}{2} \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} (A_i^b + A_i^{b+1}) \quad (2.38)$$

Esta variable usa un tamaño de bloque de $n_{b2} = 2n_b$ y $N_{b2} = N_b/2$. Si los eventos A^b son independientes, los A_2^b lo serán también. Con lo que se obtiene:

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = \frac{1}{N_b} \sigma^2(A_b) = \frac{2}{N_b} \frac{\sigma^2(A_b)}{2} = \frac{1}{N_b} \sigma^2(A_b) \quad (2.39)$$

Se aplicará lo anterior a las magnitudes obtenidas en la simulación. Por ejemplo, la constante dieléctrica estática se calcula como:

$$\epsilon_s = \frac{2\epsilon_{RF}(1 + \langle \gamma \rangle) + 1}{1 + 2\epsilon_{RF} - \langle \gamma \rangle} \quad (2.8)$$

donde:

$$\langle \gamma \rangle = \frac{4\pi\beta(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{3V} \quad (2.9)$$

El error estadístico para el valor medio de γ será:

$$A(\langle \gamma \rangle) = \sigma(\langle \gamma \rangle) = \frac{4\pi\beta\sigma(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)}{3V} \quad (2.40)$$

El error en ϵ_s puede ser obtenido como sigue:

$$\left| \frac{\Delta(\epsilon_s)}{\epsilon_s} \right| = \left| \frac{\Delta(2\epsilon_{RF}(1 + \langle \gamma \rangle) + 1)}{2\epsilon_{RF}(1 + \langle \gamma \rangle) + 1} \right| + \left| \frac{\Delta(1 + 2\epsilon_{RF} - \langle \gamma \rangle)}{1 + 2\epsilon_{RF} - \langle \gamma \rangle} \right| \quad (2.41)$$

que puede simplificarse a:

$$\left| \frac{\Delta(\epsilon_s)}{\epsilon_s} \right| = \left| \frac{2\epsilon_{RF} \Delta(\langle \gamma \rangle)}{2\epsilon_{RF}(1 + \langle \gamma \rangle) + 1} \right| + \left| \frac{\Delta(\langle \gamma \rangle)}{1 + \epsilon_{RF} - \langle \gamma \rangle} \right| \quad (2.42)$$

De la misma forma se pueden obtener los errores de ΔV y $\beta\sigma^2$. Se obtiene:

$$\Delta(\Delta V) = \sigma(\langle \Delta V \rangle^2) \quad (2.43)$$

y

$$\Delta(\beta\sigma^2) = \beta\Delta(\langle\Delta V^2\rangle - \langle\Delta V\rangle^2) = \beta\left(\sigma(\langle\Delta V^2\rangle) + 2\sigma(\langle\Delta V\rangle)|\langle\Delta V\rangle|\right) \quad (2.44)$$

De esta forma los errores que se cometen en nuestras simulaciones están siempre por debajo del 0.5% para ε , y para ΔV y del 1.5% para $\beta\sigma^2$.

Una vez hechas todas las consideraciones que han aparecido en este capítulo se puede concluir que tenemos una metodología fiable para obtener los resultados que en los capítulos siguientes se van a presentar.

CAPÍTULO 3

CONSTANTE DIELECTRICA

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo fue, desde el principio, calcular la constante dieléctrica de los sistemas que se simulaban. Este parámetro, junto con el índice de refracción, es el que se utiliza en la teoría clásica de Marcus como medida de la polaridad del medio. Con la obtención de este parámetro macroscópico, podíamos comparar nuestros resultados de la simulación con los que predice la teoría clásica de Marcus para nuestros sistemas en forma autoconsistente; es decir, podríamos actuar igual que se hace con los datos puramente experimentales. Además, la simulación de los sistemas sin soluto, como se hace para el cálculo de la constante dieléctrica, proporciona información muy importante sobre la estructura de los distintos disolventes, y permite la comparación con lo que predicen algunas de las teorías mencionadas en el capítulo 1.

La medida de la constante dieléctrica de una sustancia, tanto en un laboratorio experimental como en una simulación, normalmente consiste en colocar el sistema dentro de un campo eléctrico externo débil, E_0 , y calcular la constante dieléctrica a partir de la respuesta del sistema, por ejemplo a partir de la polarización dieléctrica resultante. En cualquier caso, se requiere una relación entre el campo eléctrico aplicado y la magnitud que se mida como respuesta del sistema. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que las interacciones dipolares son de largo alcance, un hecho muy importante, sobre todo cuando se trabaja con sistemas finitos. Neumann^{40,43} ha desarrollado una metodología para poder calcular la constante dieléctrica de una forma consistente en una simulación con condiciones de contorno periódicas incluyendo el campo de reacción. Según este tratamiento la

constante dieléctrica viene dada por las relaciones:

$$\epsilon = \frac{2\epsilon_{RF}(1+\zeta)+1}{1+2\epsilon_{RF}-\zeta} \quad (3.1)$$

$$\zeta = \frac{4\pi\beta\langle M^2 \rangle}{3L^3} = 3y g_k \quad (3.2)$$

En esta expresión, $\langle M^2 \rangle$ es el promedio configuracional en el equilibrio del cuadrado de las fluctuaciones del momento dipolar total del sistema simulado (véase el capítulo 1) y $b = 1/k_B T$. También aparece en la ecuación 3.2 la relación de z con la polaridad, y , y con el factor de Kirkwood, g_k , que se definen como:

$$y = \frac{4\pi}{9} \beta \mu^2 \rho_0 \quad \text{y} \quad g_k = \frac{\langle M^2 \rangle}{N \mu^2} \quad (3.3)$$

donde ρ_0 es la densidad numérica del sistema, esto es el número de partículas, N , dividido por el volumen sistema, y μ es el momento dipolar efectivo, que se define como:

$$\mu^2 = \sum_i \frac{\mu_i^2 \rho_i}{\rho_0} \quad (3.4)$$

En la ecuación 3.4 ρ_i y μ_i son la densidad numérica y el momento dipolar, respectivamente, de cada una de las especies distintas que componen el sistema.

El parámetro ϵ_{RF} , que es la constante dieléctrica que caracteriza al campo de reacción, se determina de forma autoconsistente para todos los disolventes. Esto quiere decir, que se realizan varias iteraciones (el valor obtenido de ϵ , en una simulación se introduce como ϵ_{RF} en la siguiente) hasta conseguir que $\epsilon_R \approx \epsilon$ para todos los disolventes. En la mayoría de los casos estudiados dos o tres

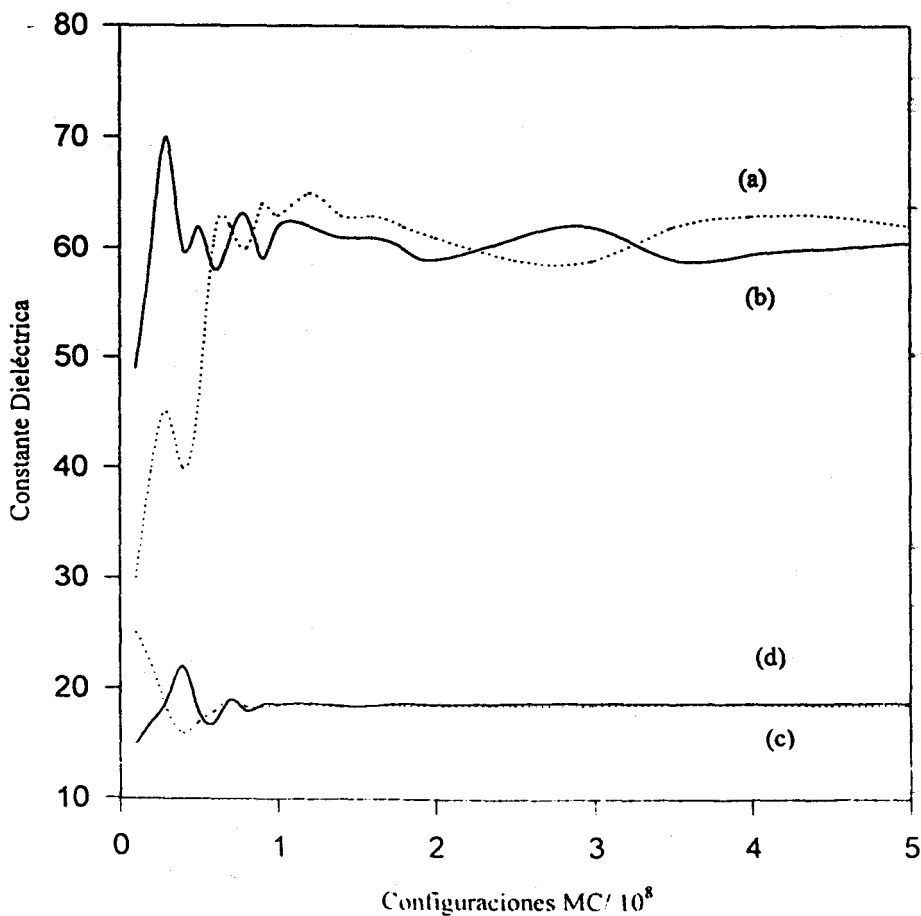
iteraciones eran suficientes.

Las simulaciones para el cálculo de la constante dieléctrica se llevaron a cabo, como es lógico, sólo con las moléculas del disolvente, sin los solutos. Las partículas se colocaban inicialmente en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc). El sistema se deja relajar durante 5×10^6 configuraciones de Monte Carlo. Los valores promedio se obtuvieron con un número total de 5×10^8 configuraciones de Monte Carlo (salvo en algún caso que se especificará más adelante). Con objeto de estimar el error estadístico, se han calculado valores promedio del parámetro z en bloques de 10^6 configuraciones.

La validez y convergencia de los valores de la constante dieléctrica obtenida se verificaron mediante distintas pruebas. Por ejemplo, se comprobó la influencia que tenía sobre el cálculo la variación del ángulo máximo de rotación permitido en cada movimiento de Monte Carlo, $\Delta\phi$. Para ello se hicieron pruebas con dos valores distintos de $\Delta\phi$, 1.0 y $\pi/2$ radianes, en dos sistemas con polaridades muy diferentes, $y = 2.18$ e $y = 2.90$. Los resultados aparecen en la figura 3.1.

Como puede observarse en la figura 3.1, en el caso del disolvente con la polaridad más alta la constante dieléctrica tiende a un valor constante de una forma muy lenta. Aún después de 5×10^8 configuraciones, existe una diferencia entre las dos simulaciones (a diferente valor de $\Delta\phi$) de $\Delta\varepsilon = 1.6$. En teoría, los resultados de las simulaciones deberían ser independientes del valor del ángulo máximo de rotación. Sin embargo, la suma de los errores estadísticos de las dos simulaciones, $\Delta\varepsilon = 0.4$ para (a) y 0.5 para (b), está por debajo de la diferencia entre las dos simulaciones. La conclusión es que se necesitan todavía más configuraciones para explorar suficientemente el espacio fásico.

Figura 3.1. Promedios acumulados de la constante dieléctrica para $\gamma=2.90$ (a) y (b), y para $\gamma=2.18$ (c) y (d). En las simulaciones (a) y (c) el ángulo máximo de rotación fue $\Delta\phi=\pi/2$ y para las simulaciones (b) y (d) $\Delta\phi=1.0$.



Para los disolventes con polaridad más baja, la convergencia de la constante dieléctrica es mucho más rápida. Cuando el valor de la constante dieléctrica es inferior a 30, bastan 2×10^8 configuraciones para obtener un valor de aceptable de dicha constante dieléctrica.

Tabla 3.1. Constantes dieléctricas obtenidas para disolventes con $\gamma=2.90$ (a,b,c,d,e) e $\gamma=2.18$ (f,g).

	ϵ_{σ}	N_{MC}	N	$\Delta\phi$	ϵ_{RF}
(a)	59,7	5×10^8	256	$\pi/2$	70
(b)	58,1	5×10^8	256	1,0	70
(c)	58,8	5×10^8	256	1,0	58
(d)	58,3	5×10^8	500	$\pi/2$	70
(e)	58,4	5×10^8	864	$\pi/2$	70
(f)	28,3	5×10^8	256	$\pi/2$	30
(g)	29,1	5×10^8	256	1,0	30

La influencia tanto del tamaño del sistema, como de la magnitud del campo de reacción, también se han estudiado. Con ello se pretendía conocer la influencia de las condiciones de contorno. La simulación (a) de la figura 3.1. se repitió para sistemas con mayor número de partículas. Como se observa en la tabla 3.1., si se comparan las simulaciones (a), (d) y (e), el tamaño del sistema prácticamente no influye sobre el valor de la constante dieléctrica. Como se observa también en la tabla 3.1., el valor del campo de reacción tampoco es un valor crítico.

Una vez realizadas todas estas consideraciones se realizaron las simulaciones para determinar la constante dieléctrica, tanto en disolventes puros,

como en dos tipos de mezclas. El número de partículas total del sistema fue, en todos los casos, 256; los valores medios de la constante dieléctrica se obtuvieron a partir de 5×10^8 configuraciones de Monte Carlo. Para la polaridad más alta, $y=3.00$, se aumentó el número de configuraciones a 10^9 , por las razones anteriormente mencionadas. Los resultados tanto para disolventes puros como para las mezclas se detallan a continuación.

II. DISOLVENTES PUROS

En este apartado se presentan las constantes dieléctricas obtenidas para distintos disolventes puros en las simulaciones y se comparan los resultados con la teoría. También se hacen consideraciones sobre la estructura del disolvente.

Para las simulaciones que aparecen en este apartado, se usaron esferas duras dipolares para simular las moléculas del disolvente. El tamaño de las partículas fue de 0.144 nm y el factor de empaquetamiento $\eta=0.417$. Los disolventes puros se eligieron entre los valores de polaridad $y=0.75$ e $y=3.00$. Los resultados se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Constante dieléctrica para disolventes puros a 298 K. También se muestran en la tabla los correspondientes valores de polaridad y momento dipolar.

$\mu/e\text{\AA}$	y	ϵ_r
0,17	0,75	5,1
0,21	0,90	9,0

$\mu/e\text{\AA}$	y	ϵ_s
0,25	1,50	16,4
0,27	2,18	21,7
0,29	2,30	28,8
0,30	2,50	33,5
0,31	2,70	39,1
0,32	2,80	45,9
0,33	2,90	54,1
0,34	3,00	64,0

Existen distintas aproximaciones teóricas que intentan describir la estructura de un líquido de esferas duras dipolares^{20,45}. Particular interés dentro de estas teorías tiene la *mean spherical approximation* (MSA), ya que proporciona expresiones analíticas tanto para la constante dieléctrica como para las funciones de correlación⁴⁶. Además, conviene señalar que para la MSA las moléculas de disolvente son esferas duras dipolares.

Como ya se señaló en el capítulo 1, las expresiones que determinan la constante dieléctrica según la MSA son:

$$3y = \frac{(1+4\xi)^2}{(1-2\xi)^4} - \frac{(1-2\xi)^2}{(1+\xi)^4} \quad (3.5)$$

$$\epsilon_s = \frac{(1+\xi)^2(1+\xi)^4}{(1-2\xi)^6} \quad (3.6)$$

Para la función de correlación, la MSA proporciona la relación⁴⁵:

$$h(1,2) = h_s(R) + h_d(R) \Delta(1,2) + h_a(R) D(1,2) \quad (3.7)$$

donde la $D(1,2)$ es el coseno del ángulo formado por las orientaciones de los dipolos de dos moléculas. El vector momento dipolar puede ponerse de la forma

$\vec{\mu}_i = \mu_i s_i$, donde s_i es un vector unitario que define la orientación del dipolo de módulo μ_i . De esta forma la función $D(1,2)$ viene dada por:

$$\Delta(1,2) = s_1 s_2 \quad (3.8)$$

y $-D(1,2)\mu^2/R^3$ es el potencial de interacción dipolo-dipolo, donde:

$$D(1,2) = \frac{3(s_1 r)(s_2 r) - s_1 s_2}{r^2} \quad (3.9)$$

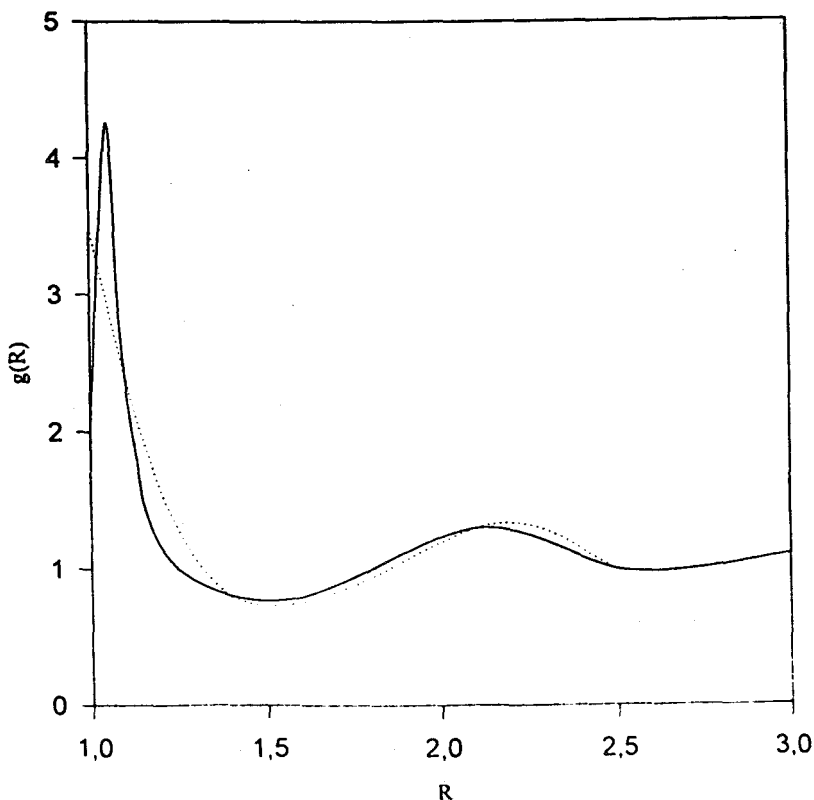
La MSA proporciona las funciones $h_s(R)$, $h_d(R)$ y $h_a(R)$ en términos de la función de distribución radial de la solución de Percus-Yevick para esferas duras. Es importante destacar que la función de distribución radial que predice la MSA no depende de la polaridad de las moléculas, tan sólo de la densidad ρ . En la figura 3.2 se representa la función de distribución radial $g_s(R) = h_s(R) + 1$ para el disolvente con la polaridad más alta, $\gamma = 3.00$, y se compara con el resultado de la MSA. Todos los disolventes tienen una función de distribución radial muy similar, aunque el máximo disminuye al bajar la polaridad.

Se observa que la MSA describe razonablemente bien la distribución de las moléculas alrededor de otra; la descripción es peor cuanto más cerca de la zona de contacto y cuanto mayor sea la polaridad del disolvente^{20,47}. Este detalle puede observarse con mayor claridad si se observa la función $h_d(R)$, que describe la correlación angular de dos moléculas a una distancia dada R . El factor de Kirkwood,

g_k , y la polaridad, γ , determinan la constante dieléctrica (véanse ecuaciones 3.1 y 3.2). El factor de Kirkwood puede obtenerse a partir de la función $h_\Delta(R)$ mediante integración directa:

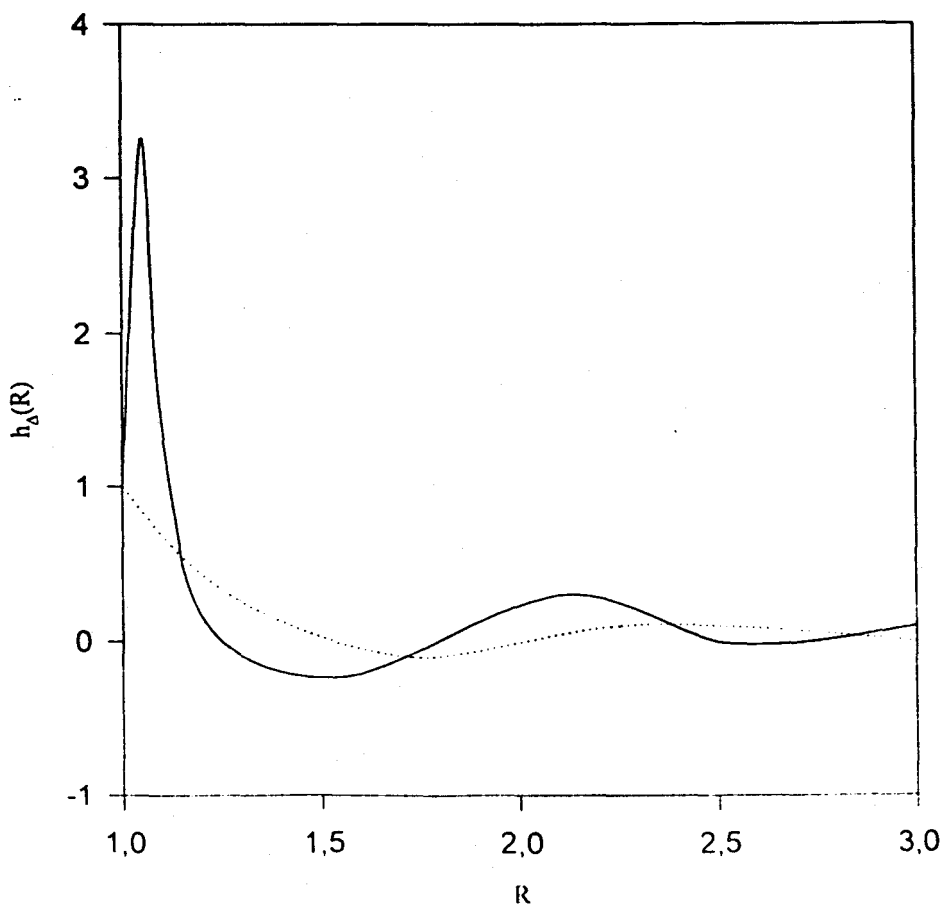
$$g_k = 1 + \frac{4\pi\rho^2}{3} \int_0^\infty h_\Delta(R) R^2 dR \quad (3.10)$$

Figura 3.2. Función de distribución radial $g_s(R)$ ($R=r/2r_s$) para un disolvente con polaridad $\gamma=3.00$ (línea continua). La línea de puntos representa la $g_s(R)$ obtenida de la MSA.



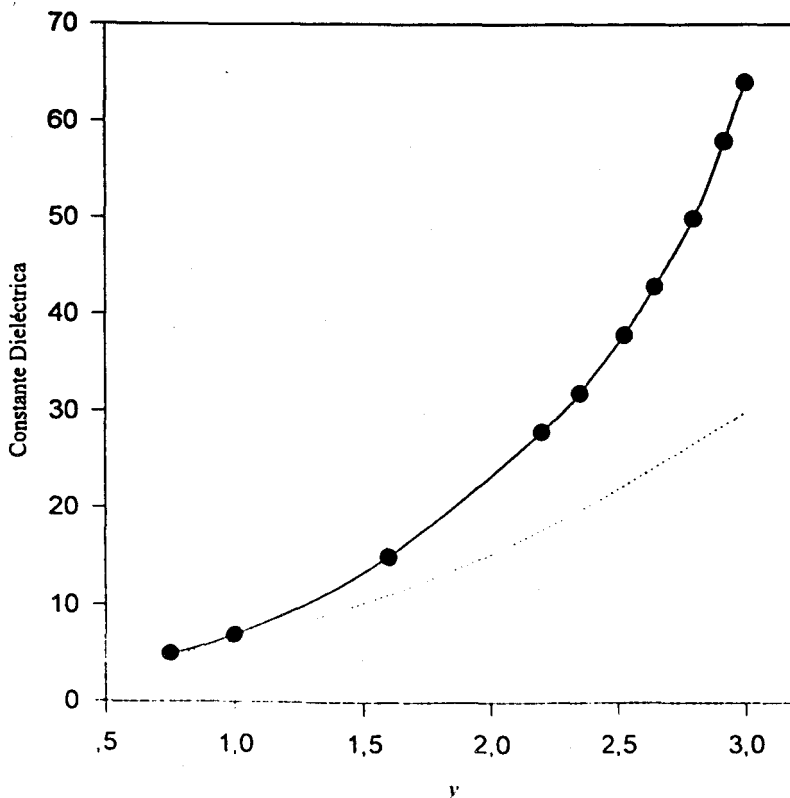
En la figura 3.3 se compara la función $h_{\Delta}(R)$ obtenida un las simulaciones (para el disolvente con $\gamma=3.00$) con la que proporciona la MSA.

Figura 3.3. Función de correlación angular $h_{\Delta}(R)$ para un disolvente de polaridad $\gamma=3.00$ (línea continua). La línea de puntos corresponde al resultado que proporciona la MSA.



Se observa que el resultado de la MSA está lejos del que proporciona la simulación. Este hecho puede comprobarse incluso en los disolventes de menor polaridad. La MSA subestima la correlación angular, lo que se traduce, a su vez, en una subestimación del factor de Kirkwood y, por tanto, de la constante dieléctrica⁴⁸⁻⁵¹.

Figura 3.4. Valores obtenidos en las simulaciones de la constante dieléctrica para disolventes puros (puntos) en función de su polaridad. La línea continua representa un polinomio de interpolación. La línea de puntos corresponde con los valores que se obtienen con la MSA.



En la figura 3.4 se compara la constante dieléctrica obtenida según la MSA con la obtenida en las simulaciones, para disolventes puros de distinta polaridad. La constante dieléctrica que proporciona la MSA sólo ofrece valores aceptables para disolventes con una polaridad muy baja ($\gamma < 1.0$)

También se han realizado simulaciones a distintas temperaturas; sin embargo, estos cálculos son equivalentes a una interpolación en los resultados que aparecen en la figura 3.4. Como puede observarse en la ecuación 3.3, el parámetro de polaridad γ es función tanto del momento dipolar como de la temperatura. Los resultados que aparecen en la figura 3.4 han sido obtenidos para disolventes con distinto momento dipolar (manteniendo constante la temperatura), sin embargo, si en vez de hacer esto se mantiene constante el momento dipolar y se varía la temperatura, la variación de la constante dieléctrica con el parámetro de polaridad es la misma. Las simulaciones a distintas temperaturas se usaron como comprobación, y los resultados de los cálculos y de la interpolación coincidían con una diferencia menor que el error experimental.

III. MEZCLAS DE DISOLVENTES

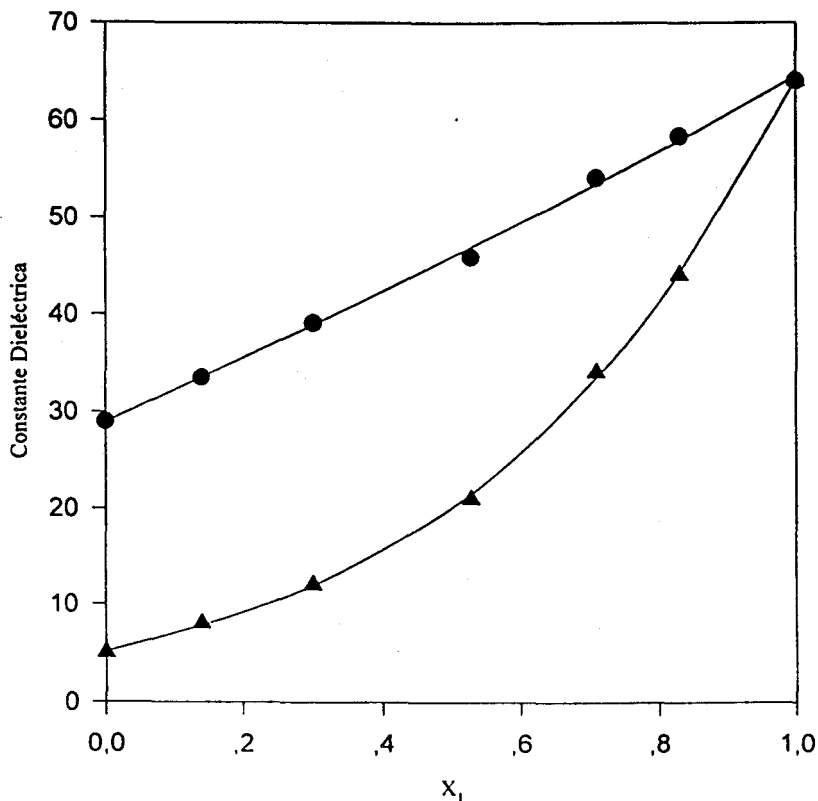
Se han obtenido las constantes dieléctricas de distintos medios binarios siguiendo el mismo procedimiento. En concreto se han elegido dos tipos de mezclas:

A) Mezclas con disolventes de polaridad similar: $\gamma_1=3.0$ e $\gamma_2=2.18$.

B) Mezclas con disolventes de polaridad muy diferente: $\gamma_1=3.0$ e $\gamma_2=0.75$.

Los tamaños de las partículas y el factor de empaquetamiento son los mismos que en el caso de disolventes puros. En ambos tipos de mezclas se obtuvieron las constantes dieléctricas para todo el rango de fracciones molares. En la figura 3.5 se observan los resultados para los dos tipos de mezclas.

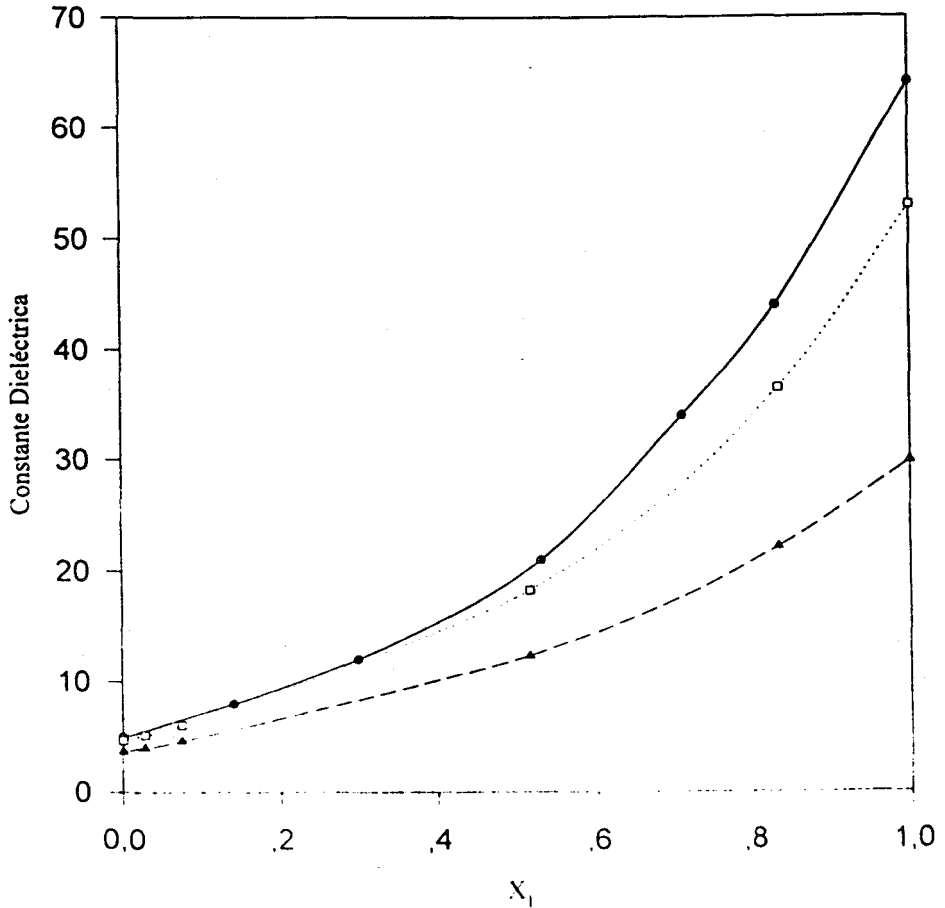
Figura 3.5. Constante dieléctrica para los dos tipos de mezclas de disolventes, A (círculos) y B (triángulos) en función de la fracción molar del disolvente más polar. Las líneas representan polinomios de interpolación.



El procedimiento seguido para el cálculo de la constante dieléctrica es igual que en los disolventes puros, y la constante dieléctrica se obtiene haciendo uso de las ecuaciones 3.1 y 3.2. Los valores que aparecen para $X_1=0$ y $X_1=1$ se tomaron de los respectivos disolventes puros. Se observa una dependencia aproximadamente cuadrática de la constante dieléctrica con la fracción molar para las mezclas tipo B, mientras que para las mezclas tipo A la dependencia es lineal.

Al igual que en el caso de los disolventes puros, se han realizado cálculos de la constante dieléctrica a distintas temperaturas. En el caso de mezclas no se pueden obtener las constantes dieléctricas a distintas temperaturas interpolando en una representación constante dieléctrica frente al parámetro de polaridad. Las simulaciones a distintas temperaturas sólo se han realizado para las mezclas tipo B. Los resultados aparecen en la figura 3.6.

Figura 3.6. Constante dieléctrica para las mezclas tipo B a distintas temperaturas, 298 K (círculos), 320 K (cuadrados) y 400 K (triángulos). Las distintas líneas son polinomios de interpolación.



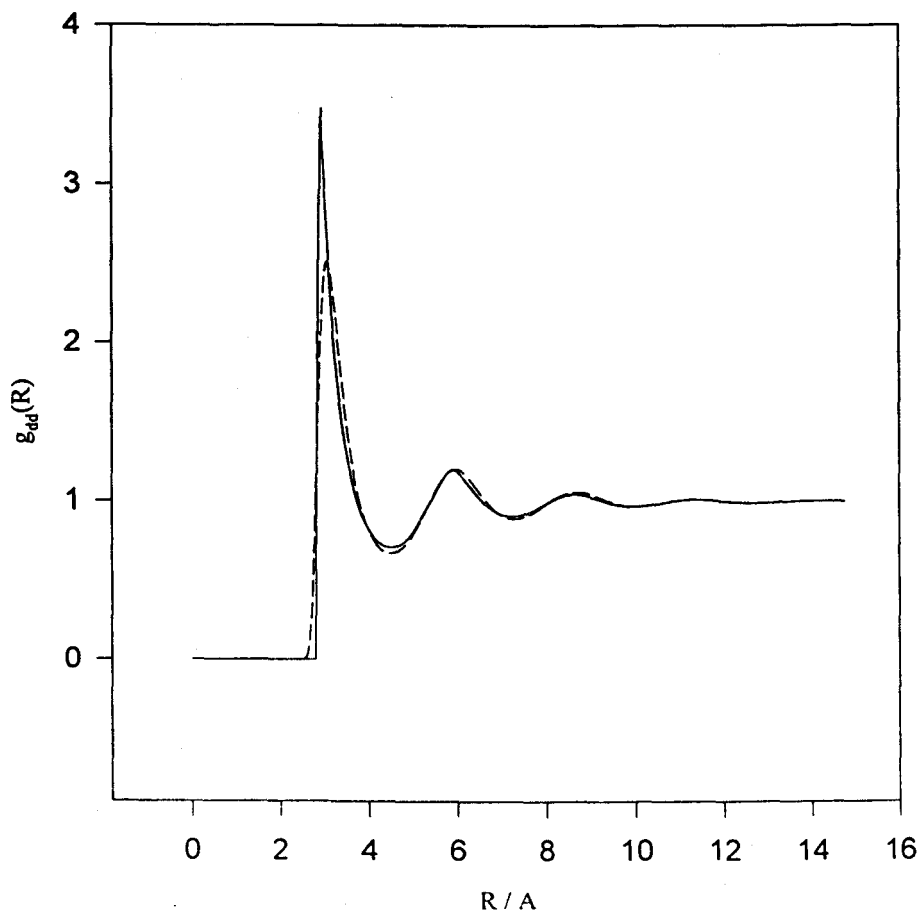
Se observa como la variación de la constante dieléctrica con la temperatura es mayor (en proporción) cuanto mayor es la polaridad del disolvente.

IV. POTENCIALES BLANDOS

El cálculo de las energías de reorganización en el caso de moléculas que interaccionan con potenciales blandos (Lennard-Jones) requiere la obtención de la constante dieléctrica de esos mismos disolventes tipo Stockmayer, porque el criterio que se ha utilizado para la comparación entre los resultados de las energías de reorganización calculadas con los potenciales duros y con los blandos, es que ambos disolventes tengan la misma constante dieléctrica. Por tanto se buscaron parámetros para los potenciales blandos que condujesen a los mismos valores de la constante dieléctrica que se obtuvieron con los potenciales duros. Los valores fueron $\epsilon=0.0156$ e nm^{-1} y $\sigma=0.288$ nm para todas las especies involucradas en las simulaciones.

Es de particular interés estudiar la variación de la estructura del disolvente en función de los potenciales que lo describen. En la figura 3.7 se representan las funciones de distribución radial para dos disolventes puros con la misma constante dieléctrica, que se diferencian en los potenciales de interacción: uno de ellos es un líquido cuyas partículas se simulan como esferas duras dipolares y el otro como un líquido de Stockmayer.

Figura 3.7. Funciones de distribución radial disolvente-disolvente, para un líquido de esferas duras dipolares (línea continua) y para un líquido tipo Stockmayer (línea discontinua).



La principal diferencia que se observa en la figura 3.7 entre el disolvente modelado con esferas duras dipolares y el modelado como disolvente tipo Stockmayer radica en la primera capa de solvatación. El pico correspondiente al disolvente de esferas duras es más agudo que el correspondiente al disolvente tipo Stockmayer. Sin embargo, si se realiza la integración de ese pico, el número de partículas que componen esa primera capa es ligeramente mayor en el caso del disolvente tipo Stockmayer. La consecuencia es que hay un mayor número de partículas en la primera capa del disolvente tipo Stockmayer, pero estas se distribuyen en un mayor rango de distancias dipolo-dipolo.

A partir de esa primera capa, la estructura de ambos líquidos es prácticamente la misma.

CAPÍTULO 4

ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN

I. INTRODUCCIÓN

El conocimiento de la energía de reorganización es esencial en el estudio de las reacciones de transferencia de electrones (y de transferencia de carga en general). Como se mencionaba en el capítulo inicial de esta memoria, la energía de reorganización puede suponerse que es el resultado de dos contribuciones:

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (4.1)$$

el término λ_i , independiente del disolvente, resulta de las diferencias estructurales entre las configuraciones de equilibrio de los estados reactivo y producto. El término λ_o , energía de reorganización del disolvente, cuantifica la escala energética de las fluctuaciones del disolvente en presencia del soluto. Todos los cálculos de la energía de reorganización que se expondrán en este capítulo han sido realizados con esferas (duras o blandas) no polarizables, y por tanto, la contribución de la polarización eléctrica no se tiene en cuenta. Además, durante el proceso de transferencia de carga no hay ninguna modificación de la estructura de las especies que intervienen, por lo que $\lambda_r = 0$. Así pues, todos los valores de energía de reorganización que se presentan se refieren a energías de reorganización del disolvente.

En relación con la ordenación de los resultados y su discusión, hay que decir que por un lado se han obtenido las energías de reorganización para reacciones de transferencia electrónica que tienen lugar tanto en disolventes puros como en disolventes constituidos por mezclas, y se ha realizado un análisis comparativo de los resultados en ambos tipos de disolventes. Por otro lado, los resultados obtenidos se han comparado con los que proporcionan algunas teorías. Asimismo, se han

estudiado los efectos que sobre la energía de reorganización tienen la variación de tamaño de las moléculas de los reactivos, los cambios de potenciales duros a potenciales blandos, la carga de las especies implicadas, y, en especial, la temperatura.

Los valores de la energía de reorganización han sido obtenidos siguiendo la metodología que se detalla en el segundo capítulo de esta memoria. En todos los casos se han usado esferas duras dipolares, excepto en el apartado específico de potenciales blandos.

II. ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN EN DISOLVENTES PUROS

II-1. Resultados y discusión

Los disolventes puros se han elegido en un rango de polaridades que van desde $y=0.75$ ($\epsilon_r=5$) hasta $y=3.0$ ($\epsilon_r=64$). El radio de las moléculas del disolvente se ha escogido igual al radio de las moléculas de soluto e igual a 0.144 nm. La distancia entre los centros de los solutos se mantiene fija a 0.6 nm. En todas las simulaciones se ha usado una fracción de empaquetamiento $\eta=0.417$ y una temperatura de 298 K. Los resultados para los distintos disolventes aparecen en la tabla 4.1.

Se han estudiado tres procesos distintos:

- a) Separación de carga (CS). Los reactivos tienen carga cero y los productos $+e$ y $-e$, siendo e el valor absoluto de la carga del electrón.
- b) Recombinación de carga (CR). Es el proceso inverso al anterior. Los

reactivos tienen carga $+e$ y $-e$, y los productos tienen carga cero.

c) Intercambio de carga (CI). Los reactivos tienen carga cero y $+e$, y los productos $+e$ y cero.

Tabla 4.1. Energía de reorganización para los procesos de recombinación de carga, λ_{CR} , separación de carga, λ_{CS} , e intercambio de carga, λ_{CI} , en disolventes puros.

y	ϵ	λ_{CS} kcal mol ⁻¹	λ_{CR} kcal mol ⁻¹	λ_{CI} kcal mol ⁻¹
0,75	5,1	73,7	60,8	67,9
0,90	9,0	88,2	75,6	82,7
1,50	16,4	99,4	98,5	93,6
2,18	21,7	103,1	94,1	99,6
2,30	28,8	107,6	98,8	107,4
2,70	39,1	111,7	102,8	110,8
3,00	64,0	115,1	109,4	112,9

Como puede observarse a la vista de los resultados de la tabla 4.1. los valores de la energía de reorganización de las reacciones directa e inversa (CR y CS) son distintos, y los de la reacción de intercambio intermediosa los dos anteriores. La conclusión inmediata de este hecho es que las curvaturas de las superficies de energía de los reactivos y los productos son distintas. El valor de la energía de reorganización del proceso CS es sustancialmente más grande que el correspondiente al proceso CR, lo que indica que la curvatura de la superficie

correspondiente a los solutos cargados es mayor que la que corresponde a los solutos neutros. En una serie de trabajos, Kakitani y col.^{18,52-55} atribuyeron este hecho a la saturación dieléctrica en la zona de solvatación más próxima a los solutos cargados. Además, proponen la diferencia entre λ_{CR} y λ_{CS} como una medida de la no-linealidad de la respuesta del disolvente. Definen un parámetro γ , como¹⁸:

$$\gamma = \frac{\lambda_{CS} - \lambda_{CR}}{\lambda_{CS} + \lambda_{CR}} \quad (4.2)$$

que representa la magnitud de la respuesta no-lineal. En sus cálculos, Kakitani y col., encuentran que γ aumenta al aumentar la temperatura. En nuestro caso γ disminuye al aumentar la polaridad del disolvente, véase tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetro γ para disolventes puros de distinta polaridad.

γ	0,75	0,90	1,50	2,18	2,30	2,70	3,00
$\gamma \times 10^3$	94	68	52	41	36	25	25

El parámetro de polaridad γ es inversamente proporcional a la temperatura, de manera que los resultados de Kakitani y los que aquí se presentan son equivalentes. El hecho de que el efecto no-lineal disminuya con la polaridad puede explicarse de la siguiente manera: El valor de la curvatura de la superficie de energía, en su mínimo, depende en mucha mayor medida de la capa de saturación alrededor de un soluto cargado, que de la capa de no-saturación alrededor de un soluto neutro⁵². A medida que la polaridad disminuye, la contribución de la capa de saturación permanece prácticamente constante, mientras que la de la capa de no-saturación decrece considerablemente. Esto lleva a que a medida que la polaridad disminuye, la

curvatura de la superficie del soluto cargado en su mínimo decrece más lentamente que la del soluto no cargado, dando lugar a una mayor cociente entre las curvaturas y , por tanto, a un mayor efecto no-lineal.

Debe señalarse que contrariamente a esta explicación, King y Warshel³³ encuentran que las curvas microscópicas se ajustan bastante bien a las parábolas macroscópicas de Marcus, y que los efectos de saturación dieléctrica son más pequeños que los que afirman Kakitani y col.

En sus cálculos de Kakitani y col. usan un modelo sencillo de esferas duras dipolares (semejante al nuestro), mientras que King y Warshel utilizan modelos más complejos con potenciales más cercanos a los reales. Por tanto, debe tenerse en cuenta que las conclusiones extraídas están muy condicionadas por el modelo de sistema seleccionado y resulta difícil su comparación. En los casos que se estudian aquí, como se detallaba en el segundo capítulo de la memoria, las curvas se ajustan a polinomios de cuarto grado y, aunque las desviaciones respecto de las parábolas no son muy grandes, no pueden en ningún caso despreciarse.

II-2. Comparación de los resultados con algunas teorías

En el capítulo primero se presentaban algunas de las aproximaciones teóricas más usadas para la obtención de la energía de reorganización. Se tratará a continuación de comparar los datos obtenidos en la simulación con los que proporcionan el modelo de Marcus, la teoría MSA y el modelo de Matyushov.

En el modelo de Marcus que considera al disolvente como un dieléctrico continuo, la energía de reorganización para la transferencia de una carga elemental entre dos moléculas del soluto de radios iguales, r , separadas una

distancia d , y en presencia de un disolvente no polarizable de constante dieléctrica estática ϵ , viene dada por:

$$\lambda = e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{d} \right) \quad (4.3)$$

La MSA tiene en cuenta el aspecto molecular del disolvente. En el caso de dos centros de carga infinitamente separados ($d \rightarrow \infty$), la energía de reorganización es la suma de las energías libres de solvatación de los dos iones¹⁶:

$$\lambda = e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{r(1 + \delta)} \quad (4.4)$$

siendo δ una corrección al radio del ion debida a la solvatación que, con muy buena aproximación, y cuando los radios de los solutos y el disolvente son iguales, viene dada por¹⁷:

$$\delta = 3 \left(108^{1/3} \epsilon_s^{1/6} - 2 \right)^{-1} \quad (4.5)$$

Si la distancia entre los iones es finita, la inclusión de la interacción ion-ion requiere el conocimiento del potencial de interacción medio entre iones. Algunos autores, como por ejemplo Enomoto y col., aproximan este término introduciendo un apantallamiento. Este apantallamiento se determina a partir de la teoría del dieléctrico continuo, quedando la ecuación 4.4 de la forma¹⁸:

$$\lambda = e^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{r(1 + \delta)} - \frac{1}{d} \right) \quad (4.6)$$

Se debe tener presente, que la aproximación que conduce a la expresión anterior para λ no se basa en una consideración completa de la estructura microscópica del

disolvente, ya que en el cálculo de la interacción ion-ion el disolvente se modela como un dieléctrico continuo.

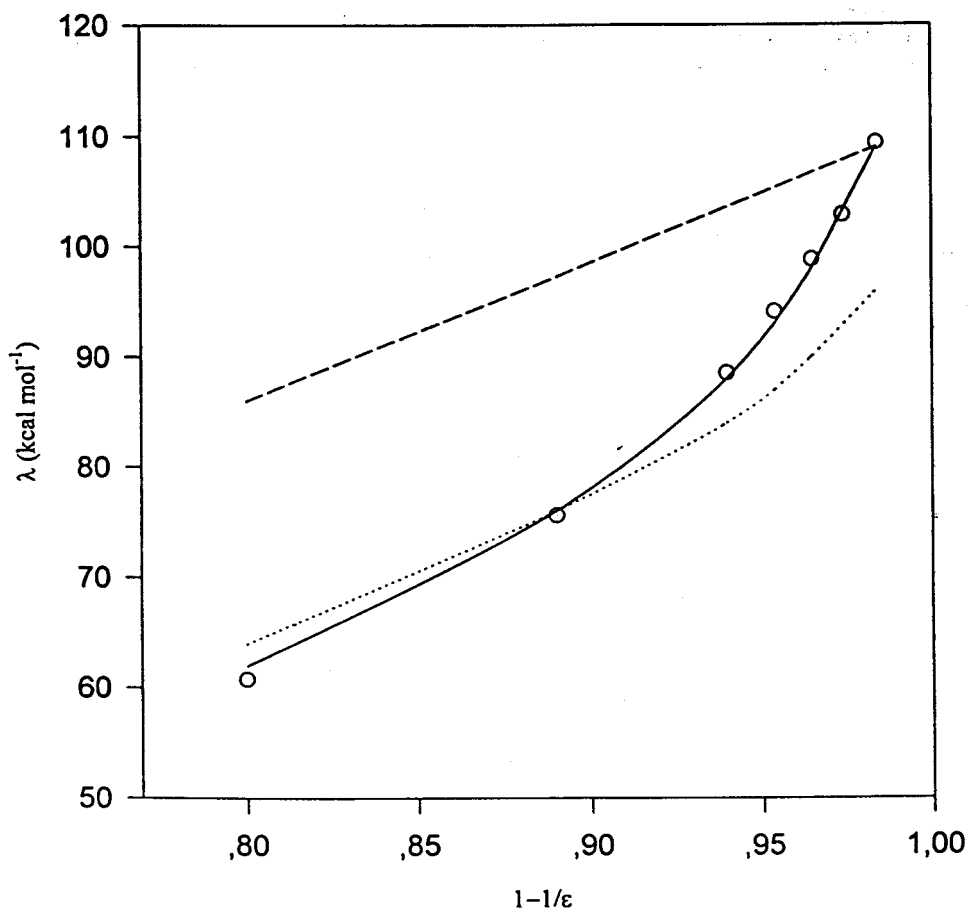
Para la obtención de la energía de reorganización a partir de las ecuaciones 4.5 y 4.6 se debe conocer el radio del soluto, r , la distancia entre los iones, d , y la constante dieléctrica, ϵ . En relación con este último parámetro se tienen dos posibilidades: puede obtenerse directamente de la MSA usando las ecuaciones 3.5 y 3.6²⁰, o bien puede usarse el valor *experimental* que proporcionan las simulaciones.

Por tanto, se compararán los datos de la simulación con los que suministran las tres expresiones teóricas:

- a) La expresión de Marcus, λ_{Marcus} , obtenida con la expresión 4.3.
- b) La MSA *consistente*, λ_{MSA} , calculada a partir de las ecuaciones 4.5 y 4.6 y usando la constante dieléctrica teórica que proporciona la MSA, ecuaciones 3.5 y 3.6.
- c) La MSA *experimental*, λ_{MSA}^* , introduciendo en las ecuaciones 4.5 y 4.6 la constante dieléctrica obtenida en las simulaciones.

En la figura 4.1 se comparan los tres valores teóricos de la energía de reorganización con los resultados obtenidos en las simulaciones. Para simplificar la gráfica, sólo aparecen los valores obtenidos en las simulaciones para λ_{CR} .

Figura 4.1. Energías de reorganización correspondientes al proceso CR para los distintos valores del factor de Pekar en disolventes puros a 298 K. Los círculos representan los valores de obtenidos de la simulación, la línea discontinua λ_{Marcus} (pero ajustada la punto de $y=3.0$; ver texto), la línea de puntos λ_{MSA} y la línea continua λ_{MSA}^* .



Como se puede observar en la figura 4.1, la ecuación de Marcus sobrestima la energía de reorganización. La ecuación 4.3 proporciona un valor $\lambda_{Marcus} = 172.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para el disolvente con la polaridad más alta ($\gamma=3.0$). En la gráfica se ha escalado la curva correspondiente para que coincida con el valor de λ_{MSA}^* a esa polaridad. Esto es equivalente a utilizar en la ecuación 4.3 un radio efectivo para el ion de $r=0.20 \text{ nm}$. Se observa que la representación de λ_{Marcus} frente al factor de Pekar es una línea recta, y que, aun ajustando el factor geométrico, no reproduce bien el comportamiento global de la energía de reorganización.

En cuanto a λ_{MSA} consistente puede indicarse que su comportamiento es el que cabía esperar: en el capítulo 3 se puso de manifiesto como la MSA subestimaba la constante dieléctrica, sobre todo a polaridades altas. Como consecuencia λ_{MSA} describe bien el comportamiento de la energía de reorganización para polaridades pequeñas del disolvente, pero subestima la energía de reorganización para polaridades altas.

La expresión de λ_{MSA}^* reproduce bastante bien, tanto cualitativa como cuantitativamente, los datos de la simulación. El resultado teórico para la energía de reorganización en la MSA incluye un factor geométrico, $1/[r(1+\delta)]$, dependiente de la constante dieléctrica del disolvente, a diferencia del modelo continuo. La buena concordancia entre los valores obtenidos en las simulaciones y λ_{MSA}^* sugiere que la inclusión de este factor geométrico supone una corrección importante a la expresión de Marcus para la energía de reorganización, ecuación 4.3. El factor geométrico dado por la MSA puede interpretarse como un radio efectivo del soluto igual a $r(1+\delta)$. Esto es consecuencia directa de que en la MSA el disolvente conserva su carácter molecular, y pone de manifiesto la necesidad de una descripción molecular

de éste, incluso en el caso de disolventes puros.

Se debe puntualizar, sin embargo, que aunque de estos resultados se podría llegar a la conclusión de que la MSA es capaz de predecir la estructura del disolvente alrededor de los solutos, no sucede así. En estudios recientes, hemos comprobado que la densidad de polarización del disolvente alrededor de un ion no está bien descrita por la MSA. Pese a ello, la MSA predice bastante bien la energía libre de solvatación mediante una integral sobre la densidad de polarización.

Como se señalaba en el primer capítulo, Matyushov^{28,56,57} ha abordado también la cuestión del cálculo de la energía de reorganización. En su modelo la energía de reorganización se considera la suma de dos contribuciones:

$$\lambda_o = \lambda_p + \lambda_d \quad (4.7)$$

donde λ_p es la energía de reorganización debida a las fluctuaciones orientacionales y λ_d es la debida a las fluctuaciones en la densidad. El cálculo de las dos contribuciones (véase el capítulo 1) es más complicado que el uso de la fórmula de Marcus o de la MSA, y aparece, para la situación correspondiente a las simulaciones, en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Comparación entre la energía de reorganización calculada con el modelo de Matyushov, $\lambda_{\text{Matyushov}}$, y λ_{CS} obtenida en las simulaciones, para disolventes puros a 298 K. También aparecen las dos componentes de $\lambda_{\text{Matyushov}}$ λ_p y λ_d .

ϵ	λ_{CS} kcal mol ⁻¹	$\lambda_{\text{Matyushov}}$ kcal mol ⁻¹	λ_p kcal mol ⁻¹	λ_d kcal mol ⁻¹
5,1	73,7	76,9	61,9	15,0

ϵ	$\lambda_{cs}/$ $kcal\ mol^{-1}$	$\lambda_{Matyushov}/$ $kcal\ mol^{-1}$	$\lambda_p/$ $kcal\ mol^{-1}$	$\lambda_d/$ $kcal\ mol^{-1}$
9,0	88,2	108,1	85,3	22,8
16,4	99,4	153,4	121,1	32,3
21,7	103,1	180,4	142,7	37,7
39,1	111,7	256,8	207,1	49,7
64,0	115,1	344,7	284,9	59,8

Como se observa en la tabla, la energía de reorganización que predice el modelo de Matyushov sólo da buenos resultados para disolventes de muy baja polaridad ($\epsilon, < 9$). El modelo sobrestima mucho la energía de reorganización, y sobre todo la componente debida a las fluctuaciones orientacionales. Parte de esta sobrestimación tiene su origen en que en la obtención de las ecuaciones de Matyushov se hace uso de la funciones de correlación que proporciona la MSA, en las cuales se supone que la presencia de un soluto no modifica la función de correlación directa de dos partículas del disolvente^{46,58}. Tratándose de solutos cargados, es evidente que esta aproximación no es correcta y es tanto peor cuanto más alta sea la polaridad del disolvente.

III. ENERGÍAS DE REORGANIZACIÓN EN MEZCLAS BINARIAS

Se ha calculado la energía de reorganización en dos tipos distintos de mezclas:

A) Mezclas de dos disolventes con polaridad similar: $y_1=3.0$, $y_2=2.18$.

B) Mezclas de dos disolventes con polaridad muy diferente: $y_1=3.0$,
 $y_2=0.75$.

En todas las simulaciones se usaron los mismos parámetros que en el caso de disolventes puros: el radio de las moléculas del disolvente se ha escogido igual al radio de las moléculas de soluto e igual a 0.144 nm. La distancia entre los centros de los solutos se mantiene fija a 0.6 nm. En todas las simulaciones se ha usado una fracción de empaquetamiento $\eta=0.417$ y una temperatura de 298 K. Los resultados aparecen en las figuras 4.2 (mezclas tipo A) y 4.3 (mezclas tipo B).

Figura 4.2. Energías de reorganización para las mezclas tipo A en función de la fracción molar del disolvente más polar ($\gamma_1=3.0$). Los triángulos representan los valores para el proceso CS, los cuadrados el proceso CI y los círculos blancos el proceso CR. Los círculos negros representan los valores de λ_{MSA}^* . Las líneas unen, en cada proceso, los valores extremos (componentes puros).

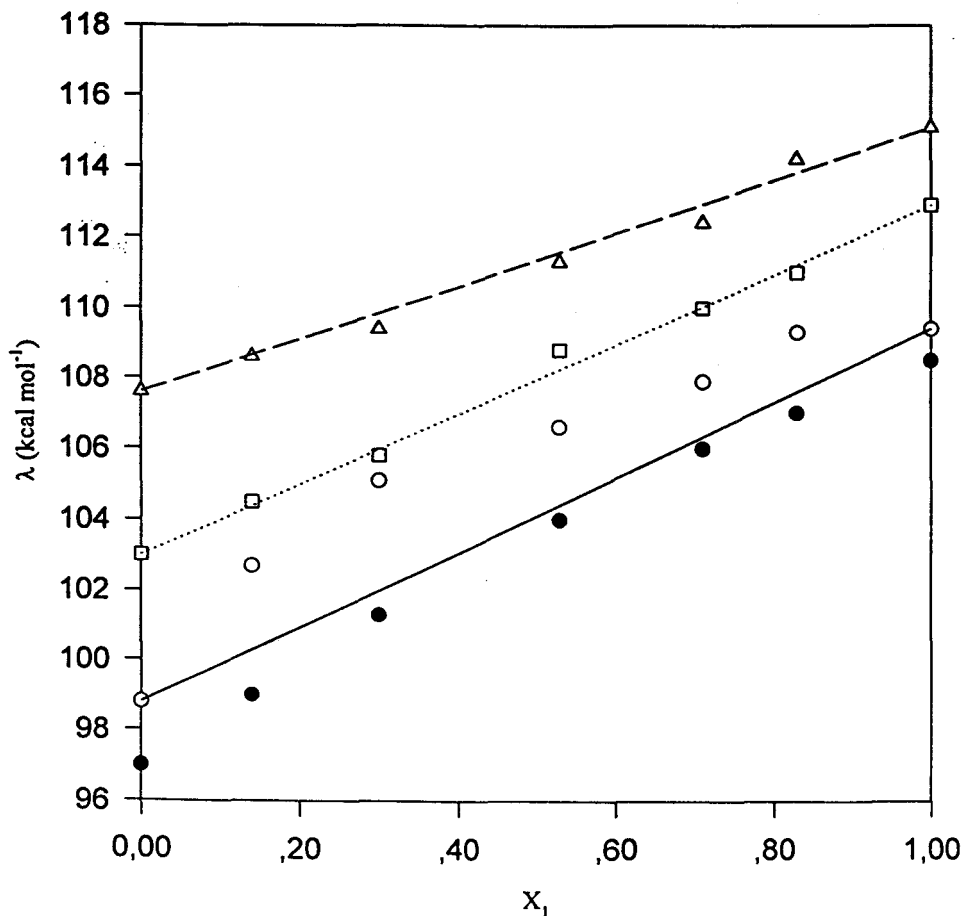
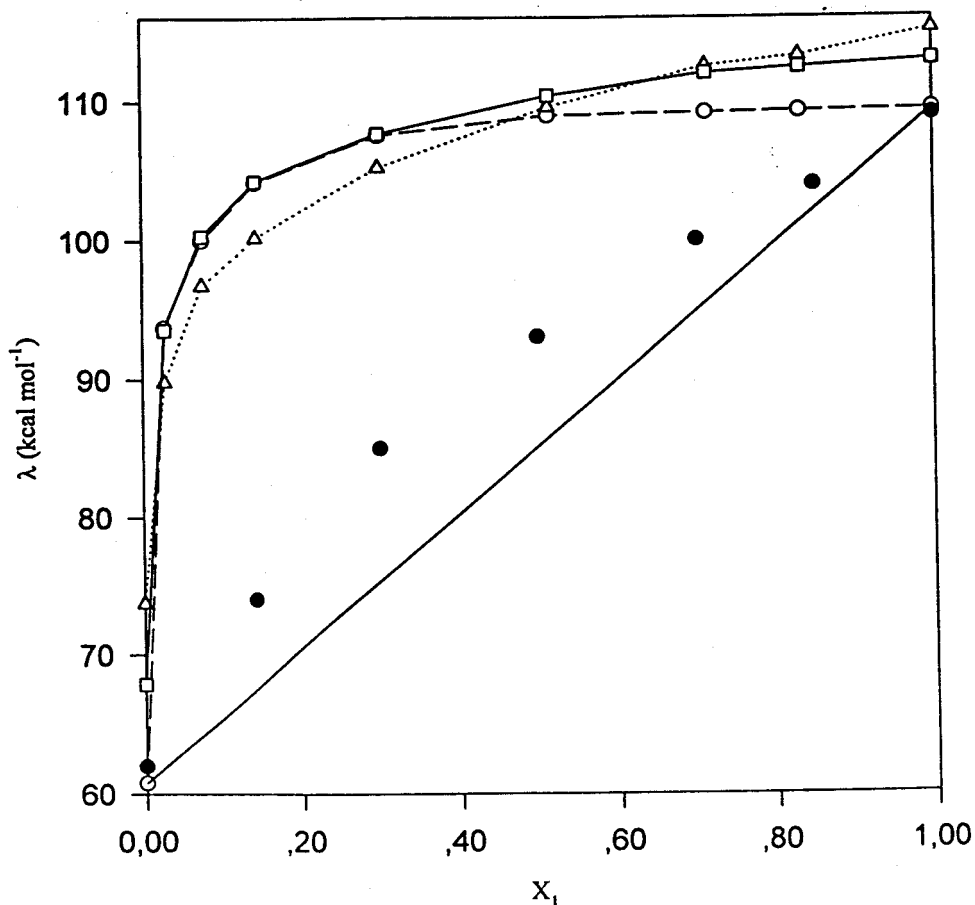


Figura 4.3. Energías de reorganización en las mezclas tipo B en función de la fracción molar del disolvente más polar ($y_1=3.0$). Los triángulos representan los valores para el proceso CS, los cuadrados corresponden al proceso CI, y los círculos blancos al CR. Los círculos negros representan el valor de λ_{MSA}^* . La línea recta que une los valores extremos de CR representa la linealidad con respecto a X_1 . El resto de las líneas simplemente unen los puntos experimentales



Para disolventes no polarizables, las expresiones teóricas para la energía de reorganización se reducen a la energía de solvatación en el límite $d \rightarrow \infty$. Por lo tanto, una dependencia lineal (o aproximadamente lineal) de λ respecto de la fracción molar indicaría que no hay solvatación preferencial en el proceso. Para ambos tipos de mezclas se observa que la energía de reorganización presenta desviaciones respecto de un comportamiento lineal. En las mezclas tipo A se observa para λ_{CS} y para λ_{CI} un comportamiento casi lineal, mientras que todos los valores de λ_{CR} se encuentran por encima de la línea recta que conecta los resultados para los disolventes puros ($X_1=0$ y $X_1=1$).

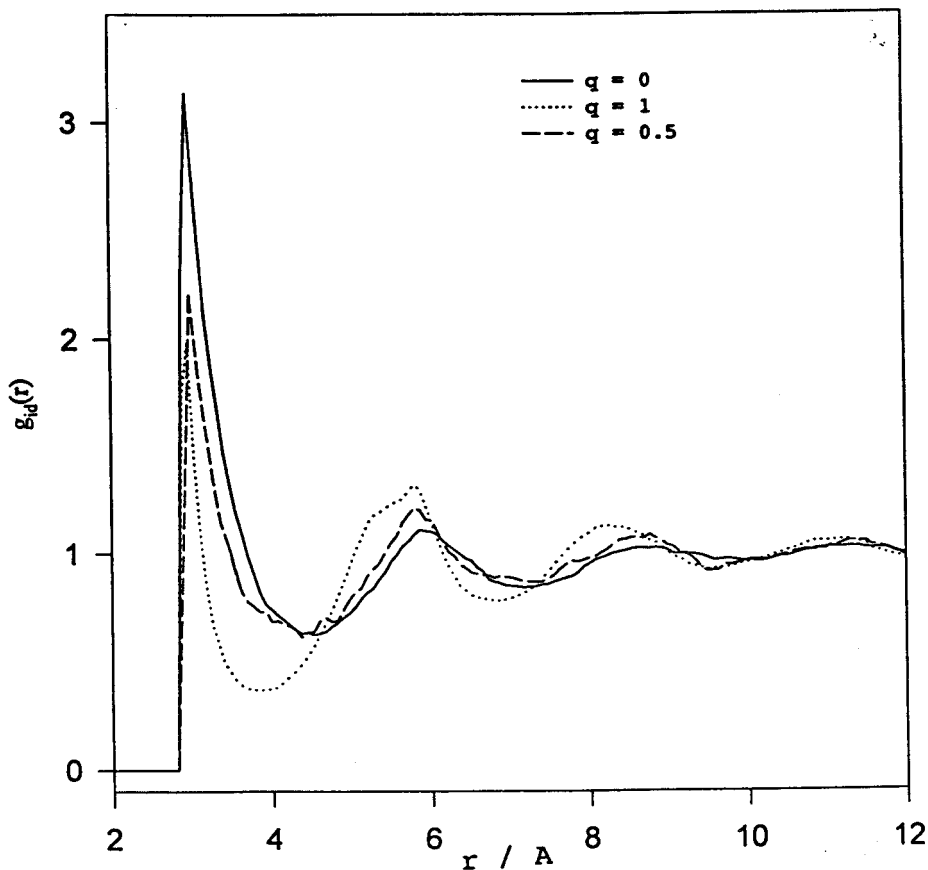
En las mezclas tipo B la desviación con respecto a la linealidad es mucho más acusada. Al agregar una pequeña cantidad del componente con la polaridad más alta al disolvente de polaridad más baja, se produce un aumento brusco de la energía de reorganización. Para fracciones molares $X_1 \geq 0.5$, λ ha alcanzado prácticamente el valor del disolvente puro, $X_1 = 1$. Al igual que se observa en el caso de la mezcla tipo A, la energía de reorganización del proceso de recombinación de carga, λ_{CR} , se desvía más del comportamiento lineal que λ_{CS} . Al contrario de los datos obtenidos tanto en disolventes puros como en las mezclas tipo A, en las mezclas tipo B se observa un rango de fracciones molares donde $\lambda_{CR} > \lambda_{CS}$. Este último hecho puede estar relacionado con un aumento considerable del término entrópico de la energía de reorganización; más adelante, cuando se analice la influencia de la temperatura se volverá con algo más de detalle a esta cuestión.

El aumento brusco de la energía de reorganización cuando se agrega una pequeña cantidad de disolvente de polaridad alta puede explicarse, cualitativamente, a partir del hecho de que la concentración de moléculas de

polaridad alta alrededor de los iones es mayor que la concentración media que hay en la mezcla. De esta forma se necesita una energía libre adicional para reorganizar el disolvente en la transferencia electrónica, en comparación con la que sería necesaria si la concentración de disolventes alrededor de los iones fuese similar a la del seno de la disolución (como pasa en los disolventes puros y en las mezclas de componentes de similar polaridad). Una vez que se ha completado la solvatación de los iones por el disolvente de polaridad alta, la adición de más disolvente de este tipo no altera sustancialmente la energía libre de solvatación. Esta imagen cualitativa se corrobora también explorando la composición de las capas de solvatación alrededor de los iones del soluto.

En la figura 4.4 se muestra las funciones de distribución radial ion-disolvente, $g_{id}(r)$, para el componente menos polar de la mezcla en varios estados de carga del soluto.

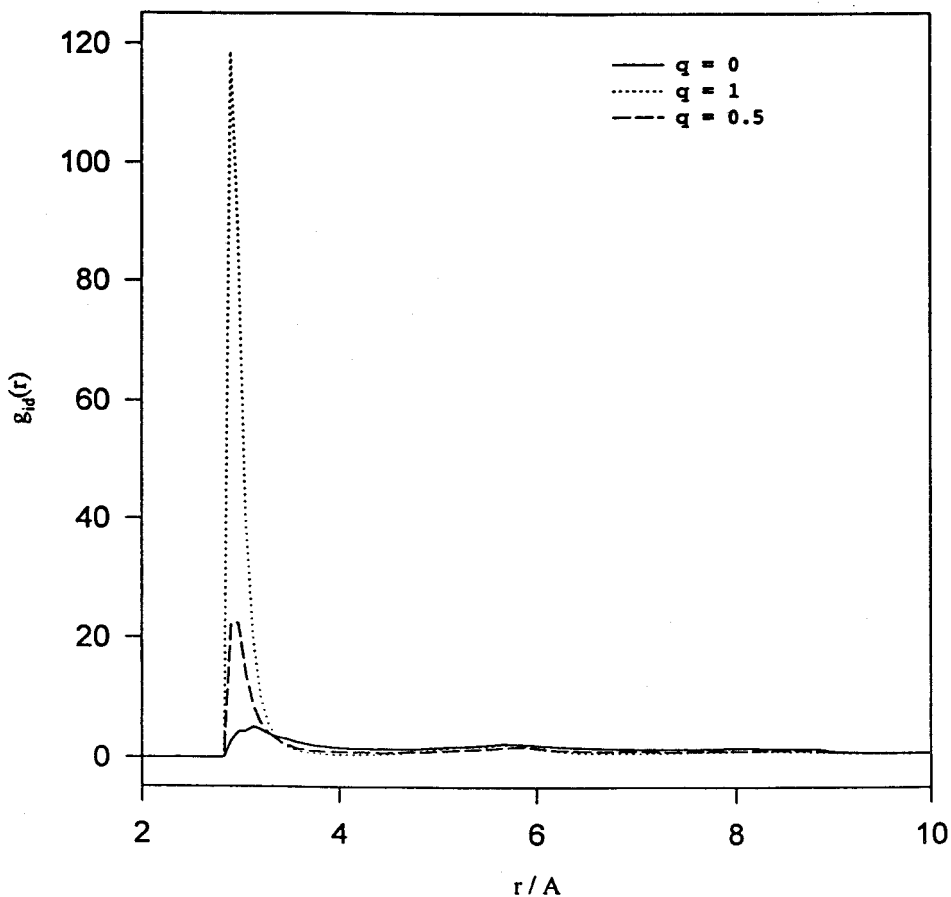
Figura 4.4. Función de distribución radial ion-disolvente, $g_{id}(r)$, del componente menos polar de una mezcla tipo B con una fracción molar $X_1=0.14$, para distintos estados de carga del ion.



Como se observa en la figura 4.4, hay una disminución de la concentración del disolvente en la primera capa de solvatación a medida que aumenta la carga del soluto. Esta disminución es sin embargo pequeña en comparación con el aumento que sufre la concentración del disolvente más polar alrededor del soluto a medida que aumenta la carga de este. Esto último se observa

con claridad en la figura 4.5, donde se representan las funciones de distribución radial ion-disolvente para el disolvente de mayor polaridad.

Figura 4.5. Función de distribución radial ion-disolvente, $g_{id}(r)$, del componente más polar de una mezcla tipo B con una fracción molar $X_1=0.14$, para distintos estados de carga del ion.

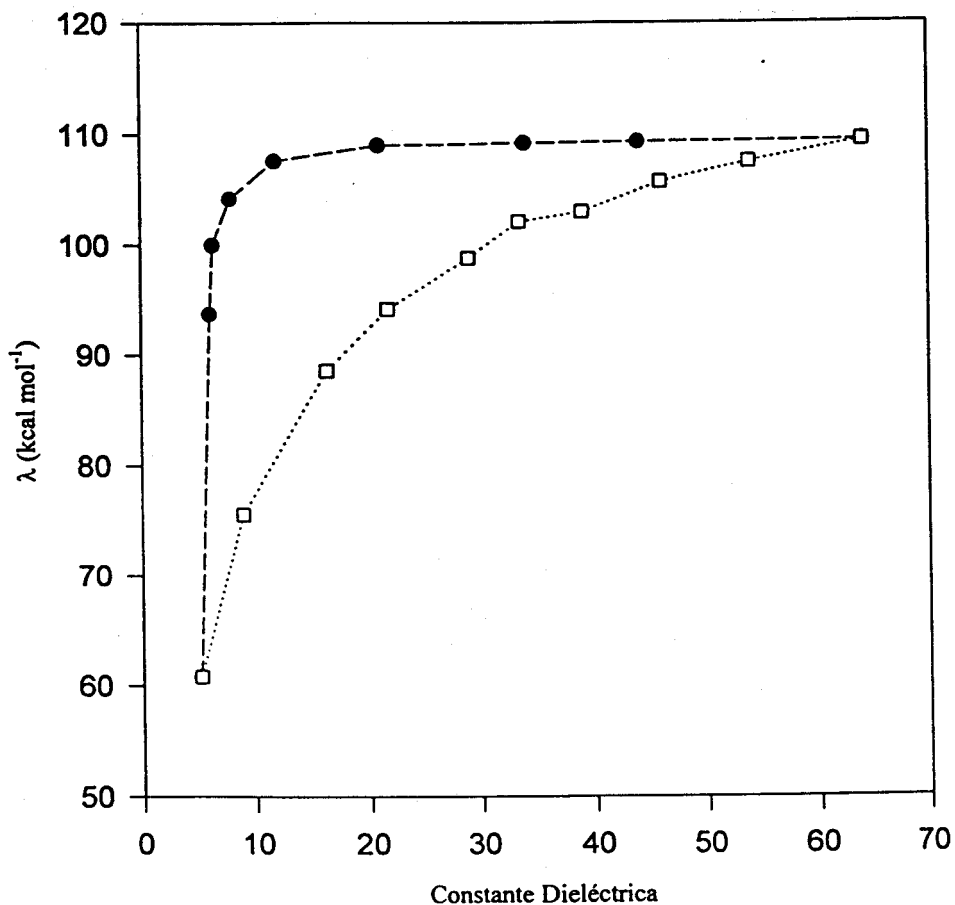


Debe tenerse en cuenta que las funciones de distribución radial ion-disolvente para ambos disolventes, se han obtenido a partir de simulaciones donde estaban presentes dos solutos a una distancia fija $d=0.6$ nm. La capa de solvatación alrededor de uno de los iones influye en la $g_d(r)$ del otro. Esta es probablemente la razón del tipo de estructura que se puede apreciar en la segunda capa de solvatación.

En cuanto a la comparación de los resultados de las simulaciones con los calculados a partir de la MSA puede indicarse que, según vimos, en el caso de disolventes puros, la MSA da una buena descripción de la energía de reorganización en todo el rango de valores de la constante dieléctrica. En las figuras 4.2 y 4.3 también aparecen representados los valores de λ_{MSA}^* para las mezclas correspondientes. Se observa que la MSA no reproduce los resultados de las simulaciones en ningún caso. Como se ha mencionado anteriormente, existe una solvatación preferencial del soluto cargado por el componente de la mezcla con polaridad más alta, que da lugar a una estructura local alrededor de los iones que no está bien descrita por la MSA, ni por ninguna de las teorías actualmente conocidas (al menos hasta donde nosotros sabemos). En concreto, la MSA en el caso de mezclas, considera el disolvente como un disolvente puro cuyas características son el resultado del promedio de los dos componentes de la mezcla. Este disolvente promedio está caracterizado por su constante dieléctrica. En la figura 4.6 se comparan las energías de reorganización, para el mismo proceso, que se obtienen con mezclas y disolventes puros de la misma constante dieléctrica.

Como puede comprobarse la constante dieléctrica no es suficiente para caracterizar una mezcla. Se produce en el caso de las mezclas un exceso en la energía de reorganización (con respecto al disolvente puro) que es fruto de la solvatación preferencial.

Figura 4.6. Energías de reorganización para el proceso CR en mezclas tipo B (círculos negros) y en disolventes puros (cuadrados blancos) en función de la constante dieléctrica del disolvente.



IV. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ENERGÍA REORGANIZACIÓN

En el rango de temperaturas que es normalmente accesible para las reacciones de transferencia electrónica en disolución, la variación con la temperatura de la energía de reorganización suele ser pequeña y a menudo no se tiene en cuenta^{14,59,60}. La pequeña dependencia de la temperatura que muestra la energía de reorganización proviene, primordialmente, de la contribución del disolvente⁶¹. Sin embargo, aunque estas variaciones sean pequeñas, hay circunstancias en las cuales son de considerable consecuencia.

Por otra parte, la consideración de la influencia de la temperatura, en lo que al presente trabajo se refiere es de interés porque, como se ha indicado, se observa un comportamiento anómalo de las energías de reorganización de los procesos CR y CS para las mezclas tipo B si se comparan con los resultados obtenidos en disolventes puros y en las mezclas tipo A. Este resultado parece estar relacionado con un término entrópico, cuya evaluación requiere el conocimiento de la variación λ con la temperatura. Asimismo, es interesante la comparación entre la variación de λ obtenida en las simulaciones y las que predicen los diferentes modelos.

La energía de reorganización es una energía libre, por lo que podemos escribir la relación:

$$\lambda = \lambda_H - T\lambda_s \quad (4.8)$$

donde λ_H representa la componente entálpica de la energía de reorganización y λ_s la

componente entrópica de la misma; T es la temperatura. Si se supone que λ_H y λ_S son constantes en el rango de temperatura estudiado, se puede escribir:

$$\frac{\delta \lambda}{\delta T} = -\lambda_S \quad (4.9)$$

Si la suposición anterior es cierta, una representación de λ frente a T debería dar una línea recta cuya pendiente fuese λ_S y cuya ordenada en el origen fuese λ_H .

Se ha estudiado la variación de la energía de reorganización en los dos disolventes puros de polaridad más alta ($\gamma=3.0$) y más baja ($\gamma=0.75$) y en las mezclas tipo B. En todos los casos y para los tres procesos (CR, CS y CI) las representaciones de λ frente a T resultaron ser líneas rectas. En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 aparecen como ejemplos las representaciones de los dos disolventes puros y de la mezcla con $X_1=0.03$.

Figura 4.7. Energías de reorganización en función de la temperatura para un disolvente puro de polaridad $\gamma=0.75$. Los círculos representan los valores para el proceso CR, los triángulos el CI y los cuadrados el CS.

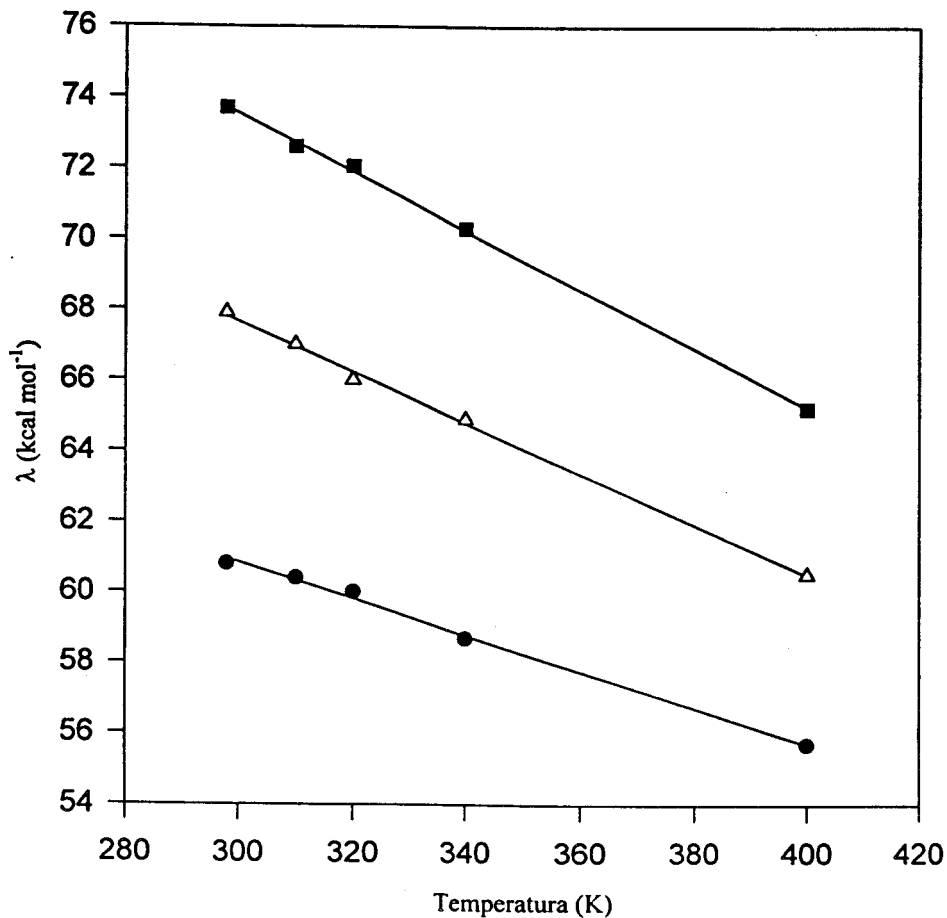


Figura 4.8. Energías de reorganización en función de la temperatura para un disolvente puro de polaridad $\gamma=3.0$. Los círculos representan los valores para el proceso CR, los triángulos el CI y los cuadrados el CS.

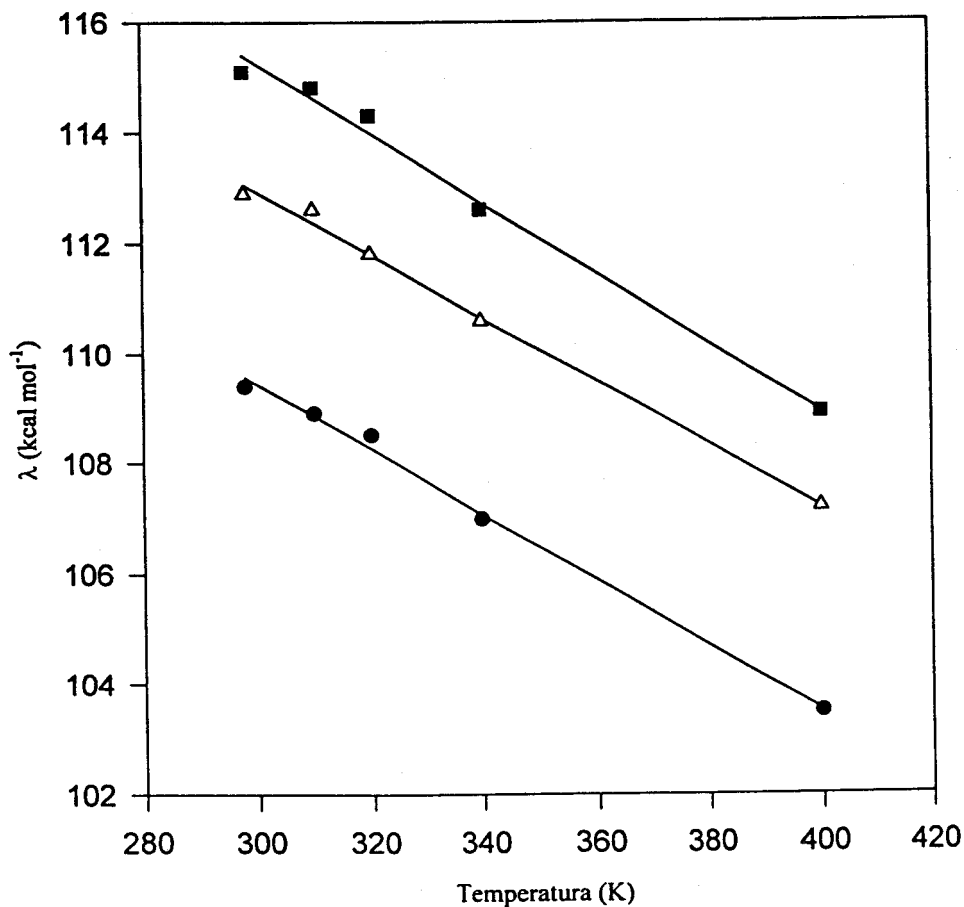
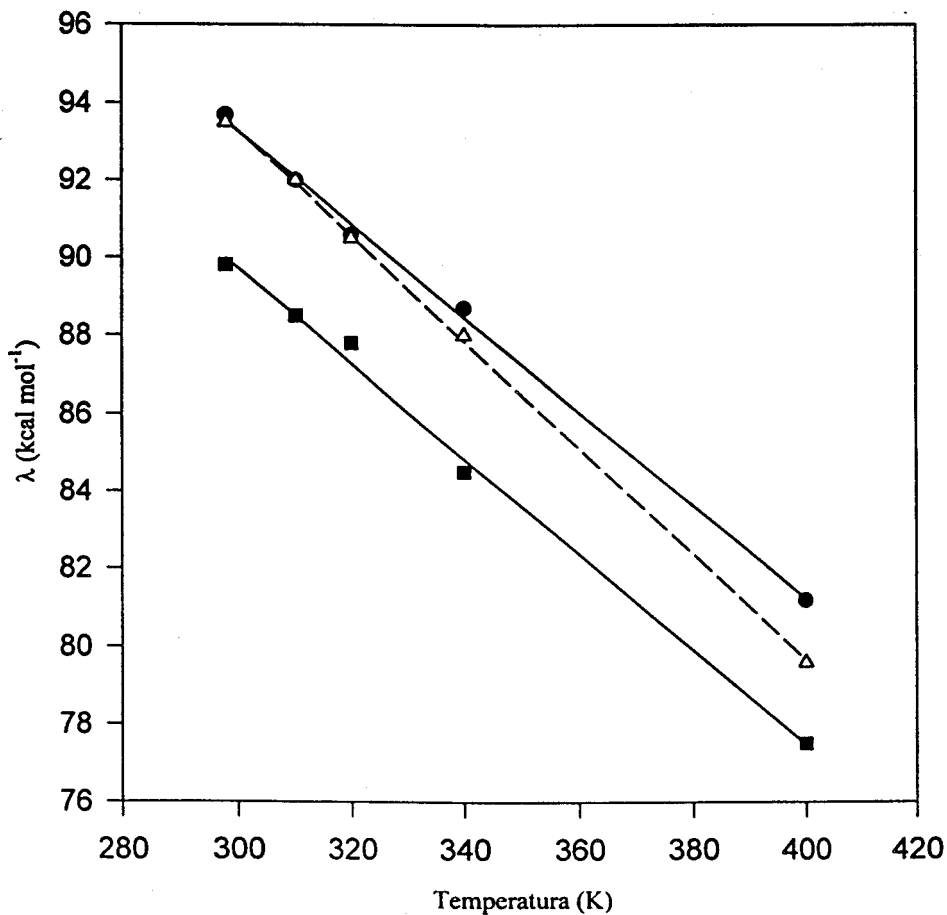


Figura 4.9. Energías de reorganización en función de la temperatura para una mezcla del tipo B con una fracción molar $X_1=0.03$. Los círculos representan los valores para el proceso CR, los triángulos el CI y los cuadrados el CS.



Como puede observarse, hay una disminución en la energía de reorganización a medida que aumenta la temperatura. Se debe recordar que el modelo de disolvente que se usa en las simulaciones es no-polarizable, lo cual significa que su constante dieléctrica óptica, ϵ_{op} , es 1. Para este tipo de disolventes, el modelo continuo también predice una disminución, aunque menor, de la energía de reorganización al aumentar la temperatura. Sin embargo, en disolventes reales, el modelo continuo predice la tendencia contraria (al menos en disolventes polares), ya que la constante dieléctrica estática es mucho mayor que la óptica, y es ϵ_{op} la que gobierna la variación de la energía de reorganización.

Algunos autores aportan datos, tanto experimentales como teóricos, que corroboran la disminución de la energía de reorganización al aumentar la temperatura^{62,63,64}. Los datos de λ_S que aportan estos autores suelen estar en el rango 10-30 cal K⁻¹, es decir son pequeños y están en el orden de magnitud de los que aquí se han obtenido.

Los resultados para λ_H aparecen en la figura 4.10 para los procesos CR y CS en las mezclas tipo B. Idéntica representación aparece en la figura 4.11 para $T\lambda_S$.

Figura 4.10. Componente entálpica de la energía de reorganización, λ_H , para los procesos CS (cuadrados) y CR (círculos) en mezclas tipo B, en función de la fracción molar del componente de mayor polaridad.

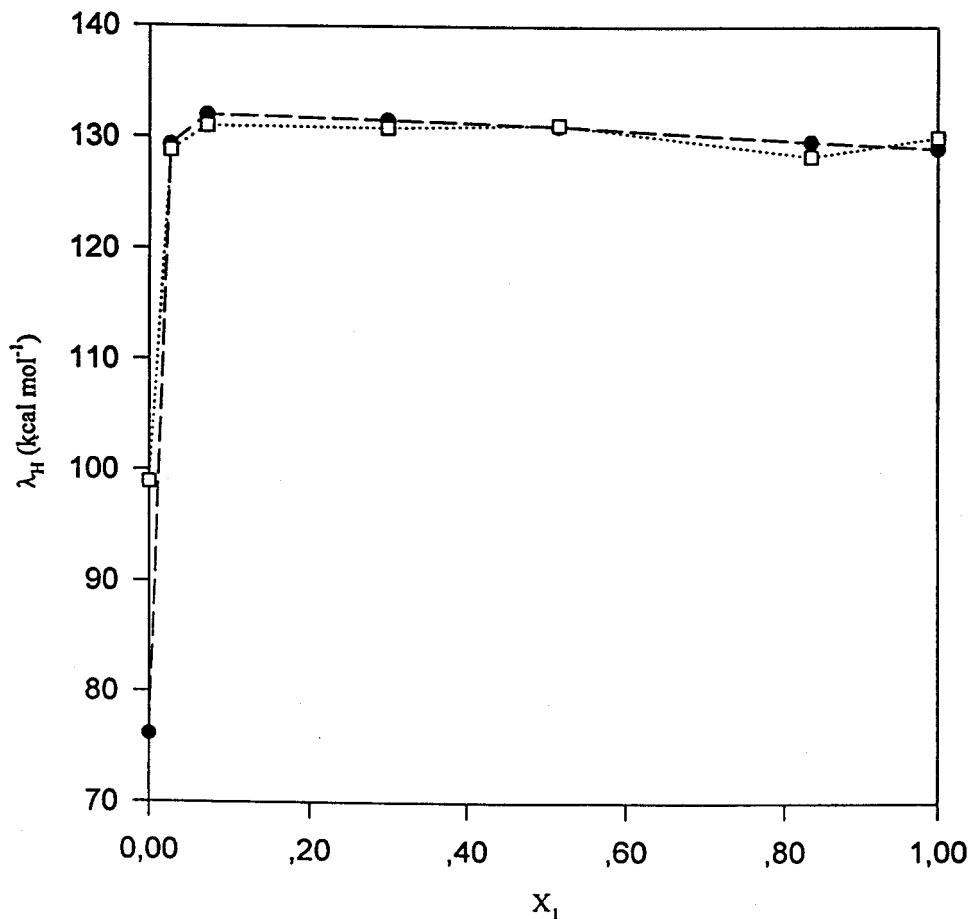
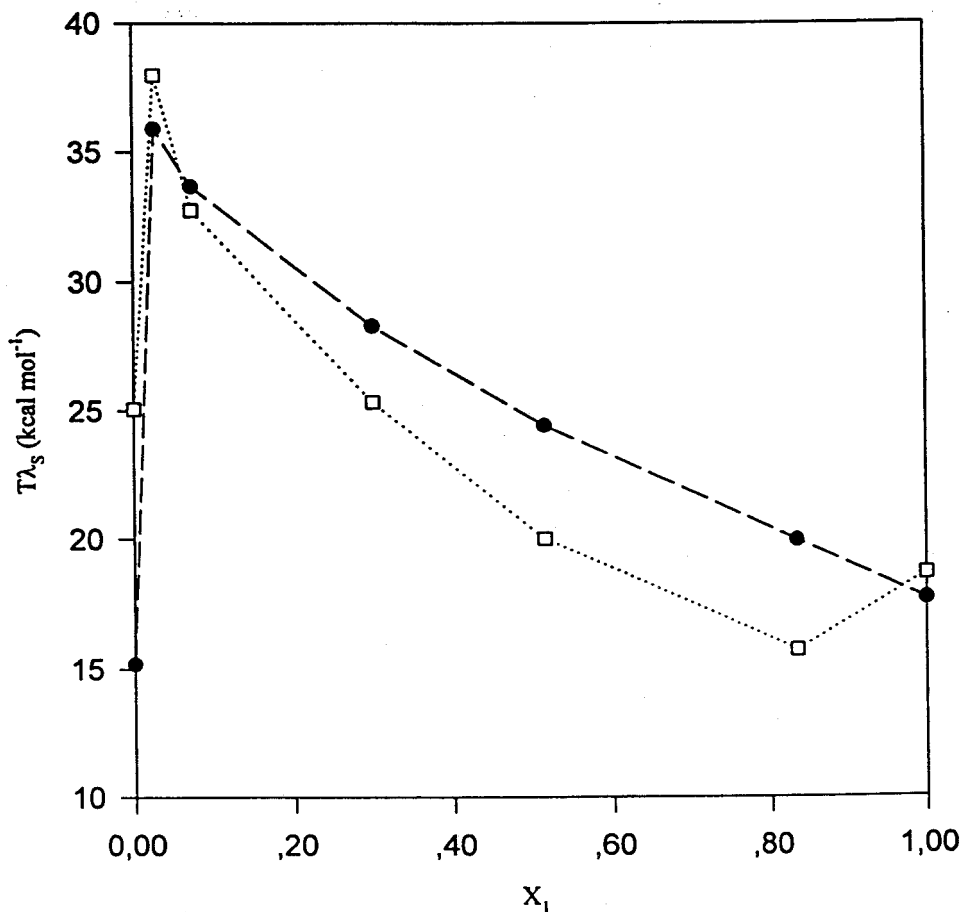


Figura 4.11. Energía correspondiente a la componente entrópica de la energía de reorganización, $T\lambda_s$, para los procesos CS (cuadrados) y CR (círculos) en mezclas tipo B, en función de la fracción molar del componente con mayor polaridad.



Como se observa en la figura 4.10, la componente entálpica de la energía de reorganización permanece constante (las diferencias están dentro del error experimental) para todas las fracciones de la mezcla; sólo se observa una diferencia considerable en el caso del disolvente puro menos polar. Sin embargo, en la figura 4.11 puede observarse como mientras que en los disolventes puros el término entrópico del proceso CS es mayor que el CR, en todo el rango de mezclas (salvo para fracciones molares del disolvente más polar muy pequeñas) CR está por encima de CS. Además, en el proceso CR, los valores de todas las mezclas están por encima de los de los dos disolventes puros, mientras que en el proceso CS, esto sólo ocurre por debajo de $X_1=0.5$.

A la vista de los resultados que aparecen en las figuras 4.10 y 4.11, se puede deducir que el cruce de las curvas de λ_{CR} y λ_{CS} en las mezclas tipo B es debido al distinto comportamiento de λ_s en ambos procesos.

De todas formas, el significado físico de λ_s no es sencillo; el comportamiento de esta magnitud se refleja en la curvatura de las superficies de energía. Parece que en ambos procesos, la componente entrópica tiende a disminuir la curvatura de las superficies, pero en el caso de CR esta disminución es más acusada (para las mezclas tipo B) que en el caso de CS. Justo lo contrario se observa en disolventes puros, donde CS disminuye la curvatura de las superficies en mayor medida que CR.

V. INFLUENCIA DE OTROS FACTORES EN LA ENERGÍA DE REORGANIZACIÓN

Los resultados anteriores se han obtenido para un sistema muy sencillo y para unas condiciones muy concretas. Por ello, se han realizado modificaciones en el sistema, tanto empleando potenciales algo más complejos (potenciales blandos), como introduciendo cambios en parámetros como el tamaño o la carga de los reactivos. Con ello pretendía dos cosas: por un lado conocer cómo afectan esos factores a la energía de reorganización, y, por otro, comprobar que las conclusiones eran también válidas para otros sistemas.

V-1. Disolventes tipo Stockmayer

Cuando se simulan partículas mediante potenciales duros, las interacciones de corto alcance vienen determinadas simplemente por la condición de que las partículas no solapen, teniendo en cuenta también que son esferas de radios fijos. Los disolventes reales no se comportan así, ya que las moléculas son flexibles y pueden, además, solapar sus nubes electrónicas. Los líquidos llamados de Stockmayer, son sistemas que, aún siendo muy sencillos, simulan algo mejor el comportamiento de los líquidos reales^{65,66}. Las interacciones entre las partículas de estos sistemas se simulan mediante dos tipos de interacciones: potenciales tipo Lennard-Jones y dipolos permanentes. Los primeros gobiernan las interacciones a corto alcance, mientras que las interacciones dipolares lo hacen en las de largo alcance. El potencial de interacción de Lennard-Jones viene dado por la ecuación:

$$v(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.10)$$

donde σ es el diámetro de colisión, que es la separación de las partículas a la cual $v(r)=0$; y ϵ es la profundidad del pozo de potencial en el mínimo de $v(r)$. En los sistemas aquí estudiados y como se señaló en capítulos anteriores, se han elegido los parámetros σ y ϵ de manera que los disolventes tuviesen un mismo valor de la constante dieléctrica a igual momento dipolar. Con ello se pretendía comparar los valores de la energía de reorganización en disolventes con potenciales duros y líquidos de Stockmayer a igualdad de polaridad. Los parámetros usados han sido (para todas las partículas del sistema), $\sigma/2 = 0.144$ nm (que coincide con el radio de las partículas de la simulación con potenciales duros) y $\epsilon = 0.0156$ e²/nm. El resto de los parámetros de simulación son los mismos que para las experiencias realizadas con potenciales blandos.

En el caso de las simulaciones con líquidos tipo Stockmayer, se han estudiado disolventes puros y mezclas tipo B. Los resultados aparecen, para los tres procesos estudiados, en las figuras 4.12 (disolventes puros) y 4.13 (mezclas tipo B).

Figura 4.12. Energías de reorganización en disolventes puros tipo Stockmayer en función de su constante dieléctrica. Los círculos corresponden a los valores para el proceso CR, los triángulos al CI y los cuadrados al CS.

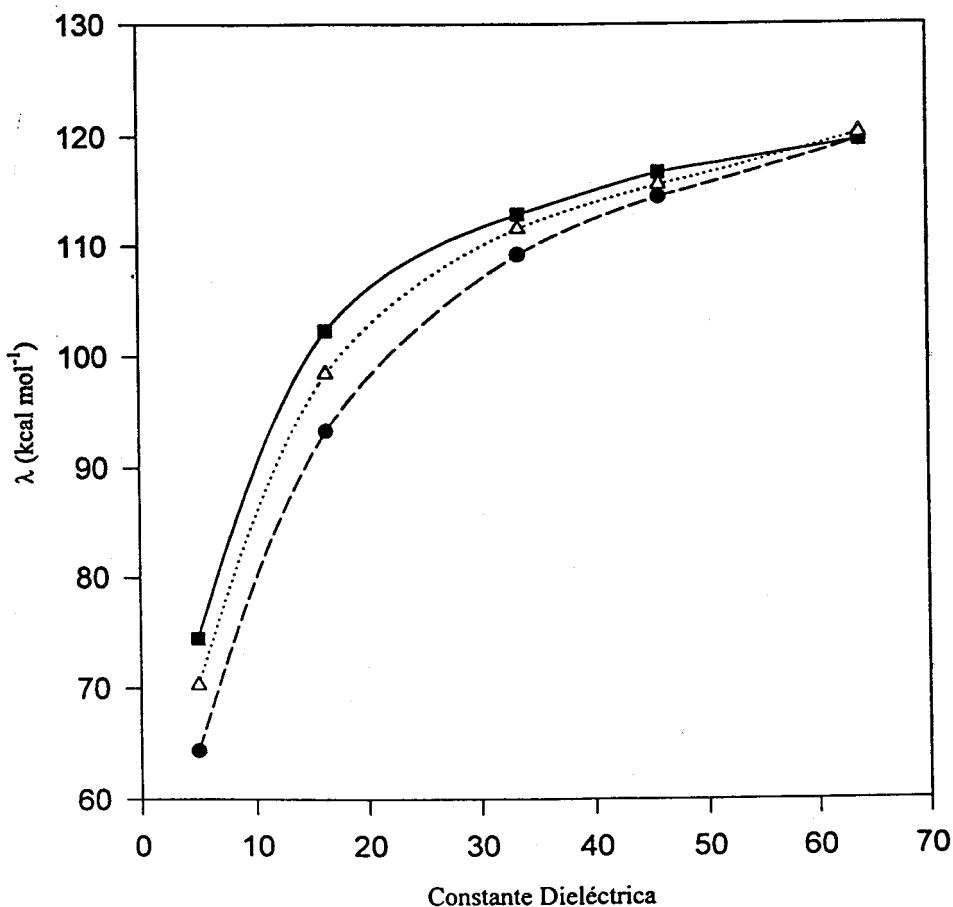
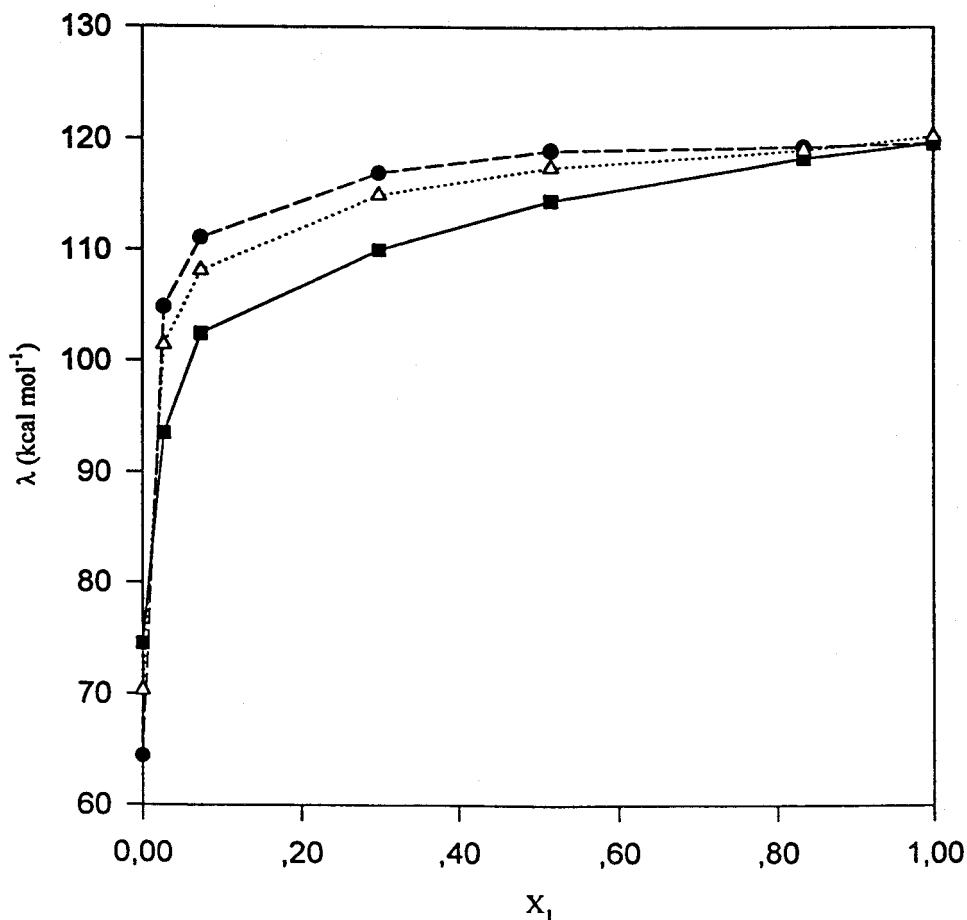


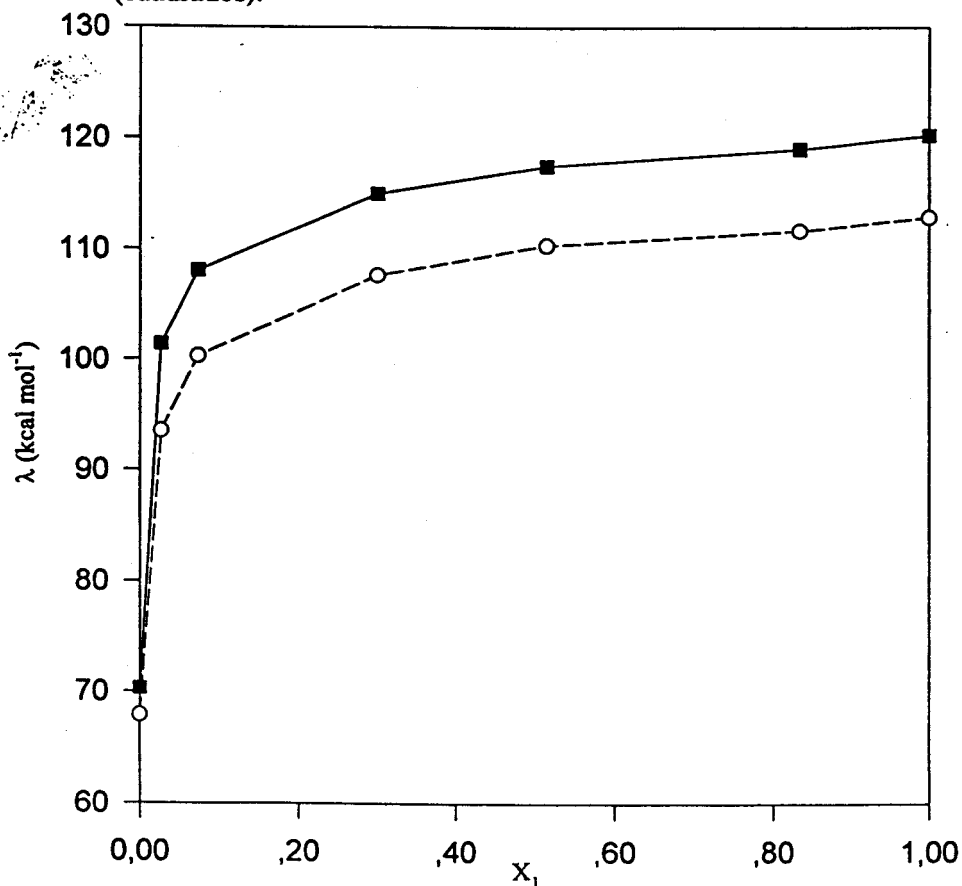
Figura 4.13. Energías de reorganización en mezclas de disolventes tipo Stockmayer ($y_1=3.0$, $y_2=0.75$) en función de la fracción molar del disolvente con mayor polaridad. Los círculos corresponden al proceso CR, los cuadrados al CS y los triángulos al CI.



Se observa en estas figuras un comportamiento similar al que tienen los disolventes con potenciales duros. En el caso de los disolventes puros, la energía de reorganización del proceso CS es siempre mayor que la del proceso CR, al igual que ocurría con los potenciales duros. En el caso de las mezclas, al igual que ocurría en el caso de los potenciales duros, existe un tramo en el que la energía de reorganización del proceso CR se hace mayor que la del proceso CS.

En la figura 4.14 aparecen comparados los valores de la energía de reorganización para el proceso CI en las mezclas tipo B, obtenidos con potenciales duros y blandos.

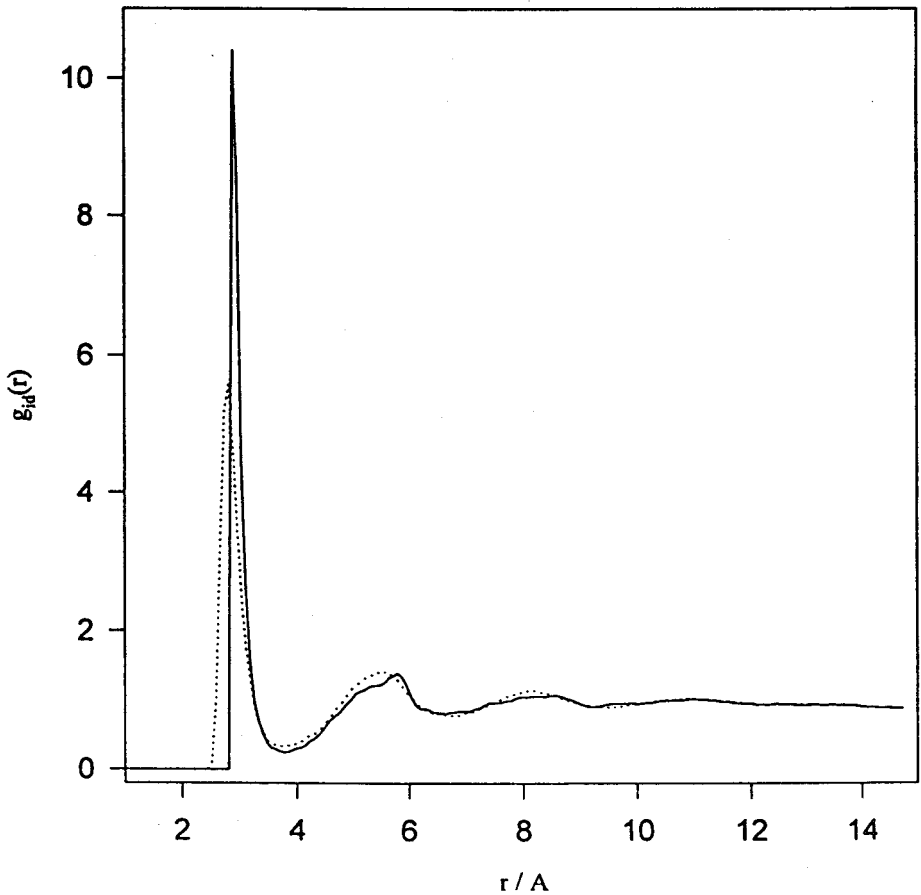
Figura 4.14. Energía de reorganización para el proceso CI en mezclas simuladas con potenciales duros (círculos) y líquidos tipo Stockmayer (cuadrados).



Se observa que los valores obtenidos con potenciales blandos son aproximadamente entre un 5 y un 7% mayores que los obtenidos con potenciales duros. Lo mismo ocurre con los otros dos procesos, CR y CS, y tanto en disolventes puros como en mezclas. Este aumento de la energía de reorganización puede explicarse si se comparan las funciones de distribución radial ion-disolvente obtenidas de las dos

formas. En la figura 4.15 aparece como ejemplo de comparación de $g_{id}(r)$ para el disolvente puro de más alta polaridad.

Figura 4.15. Funciones de distribución radial ion-disolvente, $g_{id}(r)$, para un disolvente puro con polaridad $\gamma=3.0$ alrededor de un soluto de carga unidad. La línea continua representa la simulación con potenciales duros, y la línea de puntos la del líquido tipo Stockmayer.



Se observa en la gráfica, que aunque el pico correspondiente a la primera esfera de solvatación del disolvente simulado con potenciales duros es más agudo y más alto, el máximo correspondiente a los potenciales blandos está más cerca del centro del ion. Al estar las partículas de la primera capa de solvatación más cerca, la energía que requiere el sistema para reorganizarse aumenta, ya que la energía de interacción entre el ion y el disolvente es mayor al disminuir su distancia.

En resumen, las simulaciones realizadas con potenciales blandos tienen un comportamiento muy similar a las que se realizan con potenciales duros y las conclusiones que se obtienen de ambas sobre el comportamiento de los disolventes ante una reacción de transferencia de carga son básicamente las mismas.

V-2. Influencia del tamaño de los reactivos.

Como ya se ha indicado, en todo lo que antecede las simulaciones se realizaron con partículas (reactivos y disolventes) de igual tamaño ($r=0.144$ nm). Se procedió así por razones de simplicidad del sistema. Sin embargo, una parte importante de las reacciones de transferencia electrónica estudiadas experimentalmente por nuestro grupo (véase, por ejemplo el capítulo siguiente) se producen entre compuestos de coordinación, cuyo radio es sustancialmente mayor que el de las partículas de los disolventes usuales (agua, metanol, etc.). Por eso realizamos algunas simulaciones para analizar el comportamiento de los procesos anteriormente estudiados cuando los reactivos tienen un tamaño mayor que el disolvente. Para ello, el radio de los reactivos se hizo doble del anterior ($r=0.288$ nm), manteniendo todos los parámetros restantes iguales. Al ser la distancia de separación entre los iones $d=0.6$ nm, la elección de este nuevo radio para los reactivos supone que estos están prácticamente a la distancia de contacto. En la tabla

4.4 aparecen los resultados que se obtuvieron para las mezclas tipo B con estas condiciones, así como los valores que proporciona el modelo continuo de Marcus y la MSA.

Tabla 4.4. Energías de reorganización para las mezclas $y_1=3.0$ e $y_2=0.75$ con los reactivos de tamaño $r=0.288$ nm. Aparecen también los valores correspondientes al modelo de Marcus y a la MSA.

X_1	$\lambda_{CR}/$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{CS}/$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{Marcus}/$ kcal mol ⁻¹	$\lambda_{MSA}^e/$ kcal mol ⁻¹
0	31,1	32,4	50,0	28,6
0,14	37,7	37,1	51,9	30,3
0,5	42,4	42,5	54,8	34,8
0,7	43,8	43,9	56,6	37,1
1	45,2	44,9	59,0	40,5

Como puede comprobarse en la tabla 4.4, en el caso de los solutos grandes, las energías de reorganización de los procesos CR y CS son iguales (las diferencias están dentro del error experimental) para todas las composiciones de la mezcla. Esto significa que las curvaturas de las superficies de energía son iguales en los estados producto y reactivo. Para esta geometría de los solutos, la fórmula de Marcus debería dar mejores estimaciones de la energía de reorganización, ya que el campo eléctrico sobre las superficies de los iones es menor en un factor de 4 que en el caso de los solutos más pequeños. Consecuentemente, el sistema está ahora más cerca de los límites de la teoría de la respuesta lineal. La aproximación del

disolvente como un continuo debería también funcionar mejor ya que el tamaño de las partículas de disolventes ahora la mitad que el tamaño de los solutos. En efecto así sucede: la fórmula de Marcus da ahora mejores estimaciones para la energía de reorganización. Los valores siguen siendo mayores que los obtenidos en la simulación, pero las diferencias son menores que en el caso de los solutos más pequeños.

En relación con los datos obtenidos para la MSA, debe tenerse en cuenta que, para esta geometría de los reactivos, la aproximación usada en la ecuación 4.6 (la interacción soluto-soluto se describe mediante el término de apantallamiento $1/d$) es cuestionable: cuando los centros cargados están en contacto, la expresión que se considera conveniente según la literatura¹⁹ es la 4.4. Los valores de λ^c_{MSA} que aparecen en la tabla 4.4 han sido calculados con dicha ecuación, usando la constante dieléctrica que proporcionan las simulaciones. Como se observa, la MSA subestima la energía de reorganización pero todavía proporciona una aproximación razonable a los resultados de la simulación.

Por otra parte, es de destacar que, a pesar del aumento de tamaño, los iones están todavía preferencialmente solvatados por la especie más polar. Esto conduce a un incremento no-lineal en la energía de reorganización cuando una pequeña cantidad del disolvente con mayor polaridad es añadida. Podemos definir el parámetro p como el incremento relativo de la energía de reorganización según la relación⁶⁷:

$$p = \frac{\lambda[X_1] - \lambda[X_1=0]}{\lambda[X_1=1] - \lambda[X_1=0]} \quad (4.11)$$

Se encuentra que la mezcla con una fracción molar $X_1=0.14$ tiene un valor de $p=0.47$

(CR) en lugar del valor $p=0.14$ que debería corresponder a un comportamiento lineal. Como cabía esperar, este aumento no es tan drástico como en el caso de los solutos pequeños, donde del valor era $p[X_T=0.14]=0.84$ para el proceso CR.

V-3. Carga de los reactivos.

En los procesos que se han analizado hasta ahora, CR, CS y CI, estaban implicadas especies neutras o con carga unidad (positiva o negativa). Sin embargo, muchos de los procesos de transferencia electrónica que se estudian experimentalmente implican especies con carga más grande que la unidad (véase el capítulo 5). Con el objeto de analizar cómo afecta la carga que soportan los reactivos a los valores de la energía de reorganización obtenidos a partir de las simulaciones se han realizado cálculos aumentando la carga de los solutos. En concreto se ha estudiado el proceso:



donde e representa la carga del electrón. Se usaron potenciales de esferas duras dipolares y se mantuvieron los mismos parámetros de simulación usados anteriormente: $r=0.144$ nm (para todas las especies), $d=0.6$ nm, $\eta=0.417$ y $T=298$ K. En la tabla 4.5 aparecen representados los valores de la energía de reorganización de los procesos CR y CS para disolventes puros, y en la tabla 4.6 los correspondientes a las mezclas tipo B.

Tabla 4.5. Energías de reorganización de los procesos CR y CS para disolventes puros en función de su constante dieléctrica estática.

ϵ	λ_{CR} kcal mol ⁻¹	λ_{CS} kcal mol ⁻¹
5,1	16,9	18,6
16,4	24,3	27,5
33,5	28,5	33,2
45,9	30,9	36,2
64,0	33,0	38,9

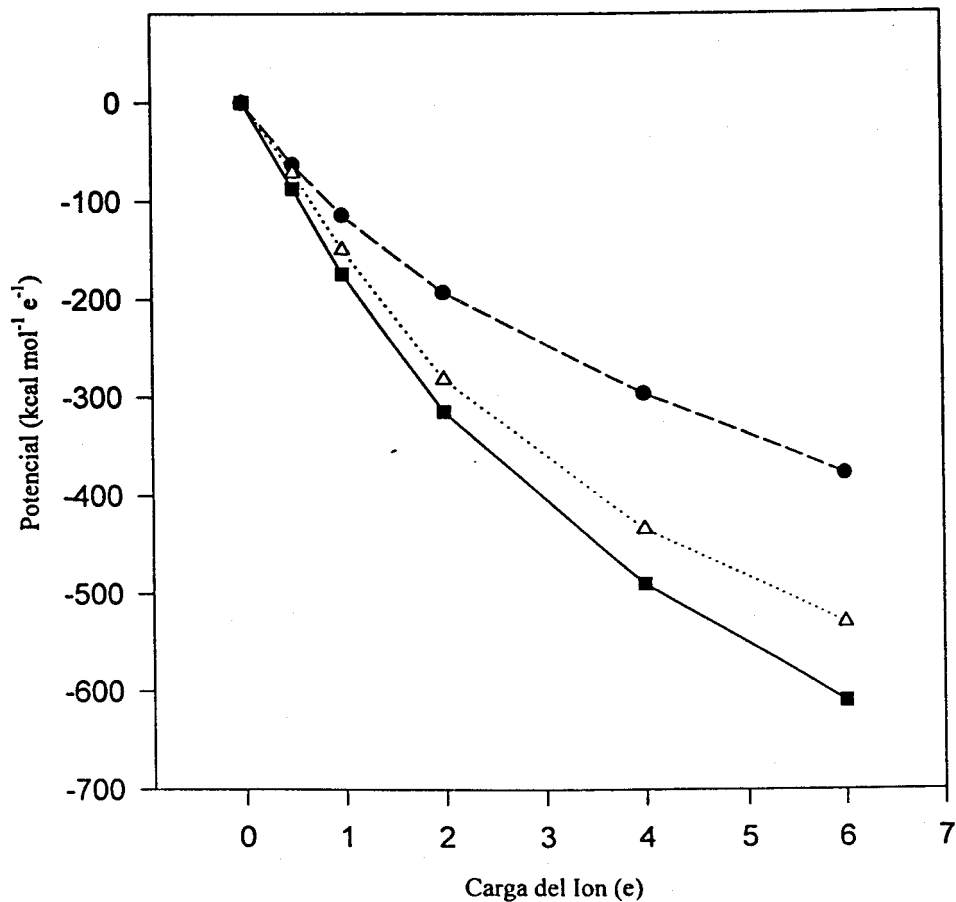
Tabla 4.6. Energías de reorganización de los procesos CR y CS para mezclas con $y_1=3.0$ e $y_2=0.75$ en función de la fracción molar del componente con mayor polaridad.

X_1	λ_{CR} kcal mol ⁻¹	λ_{CS} kcal mol ⁻¹
0	16,9	18,6
0,03	19,1	26,3
0,07	27,3	30,1
0,3	32,4	34,9
0,5	32,8	35,3
0,7	32,9	37,4
1	33,0	38,9

En todos los casos, tanto en disolventes puros como en las mezclas, la energía de reorganización del proceso CS es mayor que la del CR. En el caso de las mezclas este comportamiento es diferente al que se observó en el apartado III de este capítulo. La explicación es que al tener una alta carga, la capa de solvatación alrededor de los solutos tiene una composición muy similar en los estados reactivo y producto, y por tanto, el término entrópico (responsable de que para algunas fracciones molares λ_{CR} fuese mayor que λ_{CS}) aquí es prácticamente despreciable.

Como puede observarse también, los valores de la energía de reorganización son muy inferiores (un factor de 4 aproximadamente) a los que se obtenían con menor carga de los solutos. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta que, como antes se indicó, por un lado, la capa de solvatación alrededor de los iones varía muy poco entre la situación de reactivos y la de productos; por otro lado, a medida que aumenta la carga del soluto, el potencial creado por este varía más lentamente con la carga, llegando a una situación de saturación. En la figura 4.16 se muestra como varía el potencial creado por un soluto con su carga.

Figura 4.16. Potencial creado por un ion en función de su carga (e representa la carga del electrón). Disolvente puro $y_1=3.0$ (cuadrados), disolvente puro $y_2=0.75$ (círculos) y mezcla de fracción molar $X_1=0.07$.



Como puede observarse la variación del potencial respecto de la carga para valores de esta entre 0 y 1 es lineal, mientras que a partir de ese valor la variación con la carga va tendiendo hacia el valor de saturación.

Por último puede indicarse que, aunque el valor de la energía de reorganización sea sustancialmente más pequeño, sigue existiendo un marcado comportamiento no-lineal respecto a la composición de la mezcla. Si se calcula el incremento relativo de la energía de reorganización, p , se obtiene un valor para la fracción molar $X_1=0.14$ de $p=0.78$, muy cercano al valor de 0.84 que se obtenía cuando los solutos tenía menor carga.

CAPÍTULO 5

COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

I. INTRODUCCIÓN

Las motivaciones del estudio computacional de las reacciones de transferencia de carga fueron, por un lado, el conocimiento de estas desde una perspectiva microscópica, y por otro, a partir de este intentar aportar luz a una serie de comportamientos anómalos de los resultados obtenidos en el laboratorio y que no eran explicables con los tratamientos teóricos clásicos. Es lógico, pues, que siendo los resultados experimentales los que nos llevaron a realizar los estudios descritos en los capítulos anteriores, se dedique este último capítulo a conectar las simulaciones con los resultados de laboratorio.

Por ello, a continuación se presentarán ejemplos, correspondientes a algunas reacciones reales. También se indicará la metodología que permite obtener de los parámetros fundamentales de los procesos de transferencia electrónica, haciendo especial hincapié en la energía de reorganización, y a continuación se procederá al análisis y discusión de esos resultados, a la luz de los obtenidos en capítulos anteriores.

II. OBTENCIÓN DE LOS PARÁMETROS RELEVANTES DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA A PARTIR DE DATOS CINÉTICOS

En el capítulo inicial se detallaba cómo obtener la constante de velocidad de la transferencia electrónica, k_{et} , a partir de la constante obtenida experimentalmente. También se señalaba la importancia de la elección del sistema experimental para facilitar la obtención de k_{et} .

Una vez que se conoce k_{et} , sus valores pueden ser considerados a la luz de los diferentes modelos de procesos de transferencia electrónica. Estos se clasifican en clásicos, semiclásicos y cuánticos. De acuerdo con el modelo clásico, que es el que normalmente se emplea en relación con la cinética experimental, k_{et} es formulada como:

$$k_{et} = A e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (5.1)$$

El término preexponencial contiene contribuciones electrónicas y nucleares procedentes del carácter adiabático o no-adiabático de la transferencia electrónica y de la relajación nuclear. Esta última es (o puede ser) dependiente del disolvente. Sin embargo, la dependencia dinámica desaparece para procesos fuertemente no-adiabáticos. Por otro lado, de acuerdo con Sumi y Marcus⁶⁸, aunque la dependencia nuclear todavía subsista, el término preexponencial se hace independiente del disolvente si la contribución intramolecular (vibracional) a la energía libre de activación es grande, incluso si el proceso de transferencia electrónica es adiabático. Debe puntualizarse, que existen algunos estudios experimentales que

parecen contradecir las predicciones del análisis teórico de Sumi y Marcus^{69,70}. Sin embargo, en estos estudios las características dinámicas de los disolventes, reflejadas en su relajación dieléctrica, varían en un rango de 100. En los experimentos que aquí se presentan este rango es de 2. Bajo estas circunstancias, un valor de 10^{13} s^{-1} (o simplemente $k_B T/h$ como da la Teoría Clásica del Estado de Transición) parece adecuado para el término preexponencial de k_a .

Los tratamientos clásicos asumen una respuesta lineal de disolvente y, consecuentemente, las superficies de energía libre correspondientes a los estados reactivo y producto (o más propiamente, a los estados complejo precursor y complejo sucesor) son parabólicas. En el tratamiento de Marcus también se supone que ambas superficies tienen la misma curvatura. En esta aproximación, la energía libre de activación viene dada por:

$$\Delta G^* = \frac{\lambda + \Delta G^{\sigma}}{4\lambda} \quad (5.2)$$

En la ecuación 5.2, ΔG^{σ} es la energía libre correspondiente al proceso complejo precursor \rightarrow complejo sucesor. Esta energía es distinta de la energía libre de reacción, ΔG^0 , que corresponde al proceso reactivos \rightarrow productos. Ambas energías están relacionadas mediante:

$$\Delta G^{\sigma} = \Delta G^0 + \omega_p - \omega_r \quad (5.3)$$

Donde ω_r es el trabajo correspondiente a la formación del complejo precursor a partir de los reactivos separados y ω_p es el trabajo equivalente para el complejo sucesor a partir de los productos separados. Estos términos, se pueden calcular

mediante el uso del tratamiento de Eigen-Fuoss, siempre que la fuerza iónica en el medio de reacción sea suficientemente baja. En ese caso:

$$\omega_{\alpha} = \frac{z_i z_j e^2 N_A}{\epsilon r (1 + \kappa r)} \quad (\alpha=r,p) \quad (5.4)$$

En la ecuación 5.4 z_i y z_j son las cargas de los reactivos (productos), consideradas con sus signos, que forman el complejo precursor (sucesor); r es la distancia de máxima aproximación y κ la inversa de la longitud de Debye.

El objeto central de los estudios experimentales que aquí se presentan es, como ya se indicó, la obtención de la energía de reorganización, λ . Como se ha repetido en capítulos anteriores, esta energía se supone que es la suma de dos contribuciones: la energía de reorganización interna, λ_i , que es la energía libre de reorganización de los enlaces en los reactivos para conseguir las configuraciones de los enlaces correspondientes al estado producto; y la energía de reorganización externa, λ_o , que es la energía libre de reorganización del disolvente.

Debe señalarse, que si se está interesado en obtener efectos del disolvente sobre λ (en realidad sobre λ_o), el sistema seleccionado debe satisfacer las siguientes condiciones:

- 1 Los procesos directo e inverso en la ecuación 1.1 deben ser rápidos en relación con el proceso de transferencia electrónica.
- 2 La energía libre de la reacción global (no necesariamente del proceso de transferencia electrónica) debe ser altamente favorable.
- 3 λ_i debe ser grande, de tal forma que, como se mencionó antes, el término preexponencial es k_{et} es una constante independiente del medio de reacción.

Los procesos de transferencia electrónica en los cuales participan como oxidantes peroxidisulfato ($S_2O_8^{2-}$) y complejos de cobalto (III) son buenos ejemplos en los cuales se cumplen las condiciones anteriores. Sin embargo, existe el problema en estos procesos de que tanto el $S_2O_8^{2-}$ como muchos complejos de cobalto sufren descomposición después de la transferencia electrónica. Por lo tanto, los potenciales redox de estos oxidantes no pueden obtenerse por procedimientos electroquímicos convencionales. Estos datos, por supuesto, son necesarios si se quiere obtener la energía libre de reorganización a partir de la energía libre de activación.

En el caso de las oxidaciones con peroxidisulfato se ha superado esta cuestión tomando como punto de partida el valor (estimado) del potencial para el par $S_2O_8^{2-/3-}$ en agua⁷¹, 1,39 V. A partir de este valor, el potencial redox correspondiente a un disolvente dado puede calcularse si se conocen las energías libres de transferencia, ΔG_t , para $S_2O_8^{2-}$ y $S_2O_8^{3-}$ desde el agua al disolvente. Estas energías se conocen, para los disolventes que aquí se estudian, para el SO_8^{2-} ^{72,73}, pero no para el $S_2O_8^{3-}$, que es una especie inestable. Por tanto se han aproximado estas últimas usando la siguiente aproximación:

$$\frac{\Delta G_t(S_2O_8^{3-})}{\Delta G_t(S_2O_8^{2-})} = \frac{z^2(S_2O_8^{3-})}{z^2(S_2O_8^{2-})} = \frac{9}{4} \quad (5.5)$$

Donde z es la carga del ion.

Una vez que se conoce la energía libre de transferencia desde el agua al disolvente deseado, el potencial redox estándar en el disolvente, (E^0), puede calcularse como:

$$(E^0)_s = (E^0)_{H_2O} + \frac{RT}{F} \ln \frac{y_i(S_2O_8^{2-})}{y_i(S_2O_8^{3-})} \quad (5.6)$$

y

$$RT \ln y_i(i) = \Delta G_i(i) \quad (5.7)$$

En el caso de los complejos de cobalto se ha usado una aproximación diferente para obtener los potenciales redox. Esta aproximación está basada en las ecuaciones desarrolladas por Hush para procesos de transferencia electrónica óptica⁷⁴. Hush obtuvo las ecuaciones para las energías libres de reorganización, λ , y las energías libres de reacción, ΔG^0 , para estos procesos a partir de la energía de la banda, E_{op} , y anchura, $\Delta v_{1/2}$, correspondientes a la transferencia electrónica óptica asociada:

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^0 \quad (5.8)$$

y

$$\lambda = \frac{(\Delta v_{1/2})^2}{16 k_B T \ln 2} \quad (5.9)$$

En principio, ΔG^0 puede obtenerse a partir de la banda de transferencia de carga. Sin embargo, esta aproximación no es viable desde el punto de vista experimental, debido a los fenómenos de ensanchamiento inhomogéneo⁷⁵⁻⁷⁸. Esta circunstancia aumenta la anchura la banda experimental (que es, en realidad, la envolvente de varias bandas). La consecuencia es que una estimación de la energía de reorganización a partir de la ecuación 5.9 mediante el uso del valor experimental de $\Delta v_{1/2}$ puede conducir a una sobrestimación del valor de este parámetro y, en consecuencia, a una subestimación de la energía libre de reacción.

La aproximación que se hace consiste en el uso de la ecuación 5.8, pero sin utilizar el valor de λ obtenido en la ecuación 5.9. Se procede de la siguiente manera: considérense dos complejos con los mismos ligandos, por ejemplo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ (I) y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ (II). Una banda de transferencia de carga metal-metal (MMCT) puede observarse cuando estos complejos están en disolución con un complejo aniónico de alta carga ($[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el caso que nos ocupa). Estas MMCT pueden relacionarse a través de la ecuación 5.8:

$$(E_{op})_I - (E_{op})_{II} = [\lambda_I - \lambda_{II}] + [(\Delta G^{o'})_I - (\Delta G^{o'})_{II}] \quad (5.10)$$

Para dos complejos tan íntimamente relacionados como I y II, λ_o puede asumirse igual, con lo que:

$$\lambda_I - \lambda_{II} = (\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II} \quad (5.11)$$

Ahora la ecuación 5.10 puede escribirse como:

$$(\Delta G^{o'})_I = [(E_{op})_I - (E_{op})_{II}] - [(\lambda_i)_I - (\lambda_i)_{II}] + (\Delta G^{o'})_{II} \quad (5.12)$$

Por tanto, $(\Delta G^{o'})_I$ puede estimarse a partir de la diferencia entre las energías correspondientes a las transferencias electrónicas ópticas y $(\Delta G^{o'})_{II}$, que son cantidades experimentales, después de la corrección de las diferencias en las energías libres de reorganización interna. Estas energías de reorganización se han obtenido, en el presente caso, mediante el uso de la expresión clásica para este parámetro:

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_i f_i (\Delta d_i)^2 \quad (5.13)$$

con

$$f_i = \frac{2 f_i^r f_i^p}{f_i^r + f_i^p} \quad (5.14)$$

aunque otras expresiones más exactas pueden usarse cuando sea necesario⁷⁹. En las ecuaciones 5.13 y 5.14, f_i^r y f_i^p son las constantes de fuerza para el i enlace metal-ligando en los estados reactivo y producto respectivamente, y Δd_i es el cambio en el valor de equilibrio del i enlace metal-ligando después de la transferencia electrónica. La suma es sobre todos los enlaces metal-ligando.

Debe puntualizarse que en el caso de los complejos de cobalto el valor de $(\Delta G^0)_i$ obtenido a partir de la ecuación 5.12 debe ser corregido. La necesidad de esta corrección proviene de que los productos de los procesos de transferencia electrónica óptica y térmica son diferentes. El producto de la transferencia térmica es una especie (inestable) de cobalto (II) alto spin. Por el contrario, el producto de la transferencia óptica es un cobalto (II) de bajo spin. Por tanto, el valor deseado de ΔG^0 se obtiene como:

$$\Delta G^0 = (\Delta G^0)_i + \Delta E_i \quad (5.15)$$

siendo ΔE_i la diferencia entre las energías libres de los complejos de cobalto (II), en equilibrio térmico, de bajo y alto spin⁸⁰.

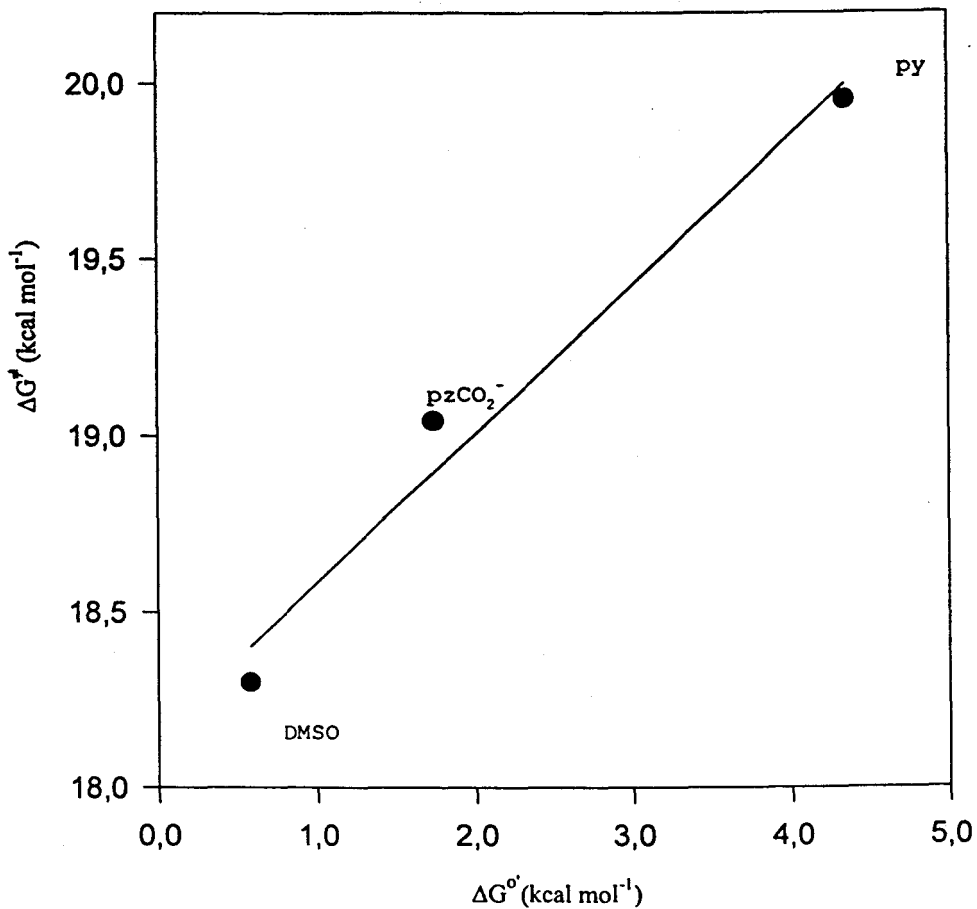
Mediante el uso del procedimiento anterior se han obtenido los potenciales redox correspondientes a los pares Co^{III} (bajo spin)/ Co^{II} (alto spin) que aparecen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Potenciales estimados frente al electrodo normal de hidrógeno para el par Co^{III} (bajo spin)/ Co^{II} (alto spin) en agua (a fuerza iónica $I=0.069$ mol dm^{-3}) a 298.2 K.

<i>Par Redox</i>	$E^{\circ}_{\text{Co}} / V$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}^{3+/2+}$	0.50
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+/2+}$	0.35
$\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{pzCO}_2^{2+/+}$	0.46
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	0.19

La fiabilidad del método puede comprobarse considerando las energías libres de activación para la oxidación de ferrocianuro mediante los complejos de la tabla 5.1: como se sabe, para los casos en los cuales $(\Delta G^{\circ})^2 \ll 4\lambda$ (como ocurre en estas oxidaciones) una representación de la energía libre de activación frente a ΔG° debería ser una línea recta de pendiente 0.5. La figura 5.1 muestra esta representación.

Figura 5.1. Representación de ΔG° frente a ΔG° para los procesos de transferencia electrónica entre complejos de Co (III) y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



Capítulo 5 - Comparación con Resultados Experimentales

Se obtiene un línea recta de de pendiente 0.42 (± 0.05), muy próxima al valor teórico que es de 0.5. Una vez que los valores de ΔG° se han obtenido en agua, es inmediato obtenerlos en otros disolventes (ver ref. 81 y 82).

Una vez calculados los valores de ΔG° , los correspondientes valores de λ se obtienen fácilmente a partir de la ecuación 5.2 y los valores experimentales de ΔG° (en realidad de k_{et}). En las tablas 5.2, 5.3 y 5.4 se presentan los resultados de λ , ΔG° , así como k_{et} y ΔG° para tres ejemplos representativos. Estos ejemplos corresponden a la oxidación con peroxidisulfato de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ⁸³ (bpy representa el ligando bipyridilo), a la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$ ^{81,82} (DMSO resenta una molécula de dimetilsulfóxido) y la transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{79}$. A parte de estos complejos, pueden encontrarse resultados similares a estos en otros estudios en mezclas de disolventes⁸⁴.

Tabla 5.2. Constante de velocidad de la transferencia electrónica, k_{et} , energía libre de reorganización, λ , energía libre de reacción, ΔG° , y energía libre de activación, ΔG^\ddagger , para la reacción $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente a 298.2 K.

X ₂	γ^*	$\Delta G^\circ /$	$\lambda /$	$\Delta G^\ddagger /$	$10^3 k_{et} /$
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	s ⁻¹
agua-metanol					
0,000	0,551	-9,9	98,3	19,9	18,80
0,033	0,549	-9,1	105,0	21,9	0,57
0,060	0,547	-8,9	105,1	22,0	0,49

Capítulo 5 - Comparación con Resultados Experimentales

X.	γ^a	$\Delta G^\circ /$ kcal mol ⁻¹	$\lambda /$ kcal mol ⁻¹	$\Delta G^\circ /$ kcal mol ⁻¹	$10^3 k_a /$ s ⁻¹
0,112	0,545	-8,4	105,3	22,3	0,31
0,169	0,542	-7,9	105,2	22,5	0,22
0,200	0,540	-7,4	104,8	22,6	0,20
0,265	0,538	-7,0	105,5	23,0	0,10
agua - <i>t</i> -butanol					
0,007	0,547	-10,1	100,2	20,3	9,3
0,013	0,546	-9,8	100,3	20,4	7,1
0,025	0,540	-9,2	100,5	20,7	3,9
0,040	0,536	-8,4	100,9	21,1	2,1
0,047	0,535	-8,3	101,7	21,4	1,3
0,062	0,531	-7,6	102,8	22,0	0,5
agua-etilenglicol					
0,028	0,543	-7,6	104,4	21,6	1,00
0,051	0,537	-8,7	103,9	21,8	0,71
0,105	0,525	-8,0	104,1	22,2	0,37
0,174	0,514	-7,5	104,0	22,4	0,27
0,215	0,509	-7,0	104,2	22,6	0,19
0,289	0,499	-6,5	104,4	22,9	0,12
agua-glicerol					
0,020	0,540	-9,9	106,2	21,9	0,67
0,036	0,533	-9,6	106,3	22,0	0,55
0,077	0,518	-9,5	106,5	22,1	0,43
0,131	0,503	-9,0	106,6	22,3	0,30

X ₂	γ^a	$\Delta G^\circ /$ kcal mol ⁻¹	$\lambda /$ kcal mol ⁻¹	$\Delta G^\ddagger /$ kcal mol ⁻¹	$10^3 k_a /$ s ⁻¹
0,165	0,496	-9,3	107,5	22,4	0,23
0,233	0,483	-8,9	108,7	22,8	0,12

^a $\gamma=(1/n^2 - 1/\epsilon)$; los valores de n y ϵ han sido tomados de las referencias 85 y 86, respectivamente.

Tabla 5.3. Constante de velocidad de transferencia electrónica, k_a , energía de reorganización, λ , energía libre de reacción, ΔG° , y energía libre de activación, ΔG^\ddagger , para la reacción $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente a 298.2 K.

%W ^a	γ^b	$\Delta G^\circ /$ kcal mol ⁻¹	$\lambda /$ kcal mol ⁻¹	$\Delta G^\ddagger /$ kcal mol ⁻¹	$10 k_a /$ s ⁻¹
agua-metanol					
0,0	0,551	0,6	72,6	18,3	2,5
10,0	0,549	-0,5	73,9	17,9	4,9
20,0	0,547	-0,8	74,1	17,2	15,0
30,0	0,545	-1,3	74,9	16,7	36,0
40,0	0,542	-1,9	76,1	16,2	83,0
agua - etilenglicol					

Capítulo 5 - Comparación con Resultados Experimentales

$\%W^a$	γ^b	$\Delta G^\circ/$ kcal mol ⁻¹	$\lambda/$ kcal mol ⁻¹	$\Delta G^\circ/$ kcal mol ⁻¹	$10 k_a/$ s ⁻¹
10,0	0,542	-0,1	72,7	18,1	3,4
20,0	0,534	-0,4	72,8	17,9	4,6
30,0	0,525	-0,4	72,3	17,7	6,5
40,0	0,516	-0,4	72,0	17,5	9,0
50,0	0,508	-0,8	72,0	17,0	22,0
60,0	0,499	-1,2	71,9	16,5	48,0
70,0	0,490	-1,6	72,2	16,4	65,0
80,0	0,482	-1,8	72,0	16,2	84,0
agua-acetonitrilo					
10,0	0,546	-1,0	73,3	17,8	6,2
20,0	0,542	-1,8	73,1	17,2	15,0
30,0	0,539	-2,1	73,6	16,4	60,0
40,0	0,537	-2,1	73,8	16,0	115,0
50,0	0,535	-1,9	73,8	15,9	142,0
agua-glucosa					
6,4	0,542	0,3	73,0	18,3	2,6
13,1	0,534	0,6	72,9	18,4	2,3
19,6	0,525	0,5	72,8	18,3	2,4
26,0	0,516	0,5	72,9	18,4	2,0
37,7	0,499	0,9	72,7	18,5	1,8
49,2	0,482	0,7	72,3	18,4	1,9

Tabla 5.4. Valores de ΔG° , λ y ΔG^\ddagger , para la reacción de transferencia electrónica en el complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^-$ para mezclas agua metanol a 298.2 K.

%W ^a	γ^b	$\Delta G^\circ/$	$\lambda/$	$\Delta G^\ddagger/$
		kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹	kcal mol ⁻¹
agua-metanol ^c				
0,0	0,551	26,7	12,1	31,1
5,7	0,549	26,5	12,0	30,8
10,2	0,547	26,2	12,1	30,3
18,4	0,545	25,7	12,3	29,3
26,5	0,542	25,4	12,4	28,8
30,6	0,541	25,2	12,4	28,5
39,2	0,538	24,7	12,4	27,8

^a Porcentaje de codisolvente orgánico en peso en la mezcla. ^b $\gamma = (1/n^2 - 1/\epsilon)$; los valores de n fueron tomados de la referencia 85 y los de ϵ de la referencia 86. ^c A las mezclas se añadió una concentración de LiNO_3 de 0.2 mol dm⁻³.

En el apartado siguiente se procederá a un análisis detallado de los resultados que aparecen en las tablas anteriores.

III. DISCUSIÓN

III-1. Visión general y energía libre de reorganización de exceso.

Si se considerada el caso de la oxidación con peroxidisulfato de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, se puede observar en la última fila de la tabla 5.2 que la adición de una pequeña cantidad de codisolvente causa un descenso de la constante de velocidad de un orden de magnitud. Esta situación se muestra claramente en la figuras 5.2 y 5.3, que son representaciones de k_{ox} frente a dos parámetros de polaridad. El primero, Y_{GW} (que es el parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein), se obtiene a partir de medidas cinéticas, y el segundo, $E_T(30)$, de medidas espectroscópicas. Los valores de estos parámetros se han tomado de las referencias 87 y 88., respectivamente.

Figura 5.2. Representación de $\ln(k_d/s^{-1})$ frente al parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein, Y_w (tomado de la ref. 87), en mezclas agua-metanol a 298.2 K.

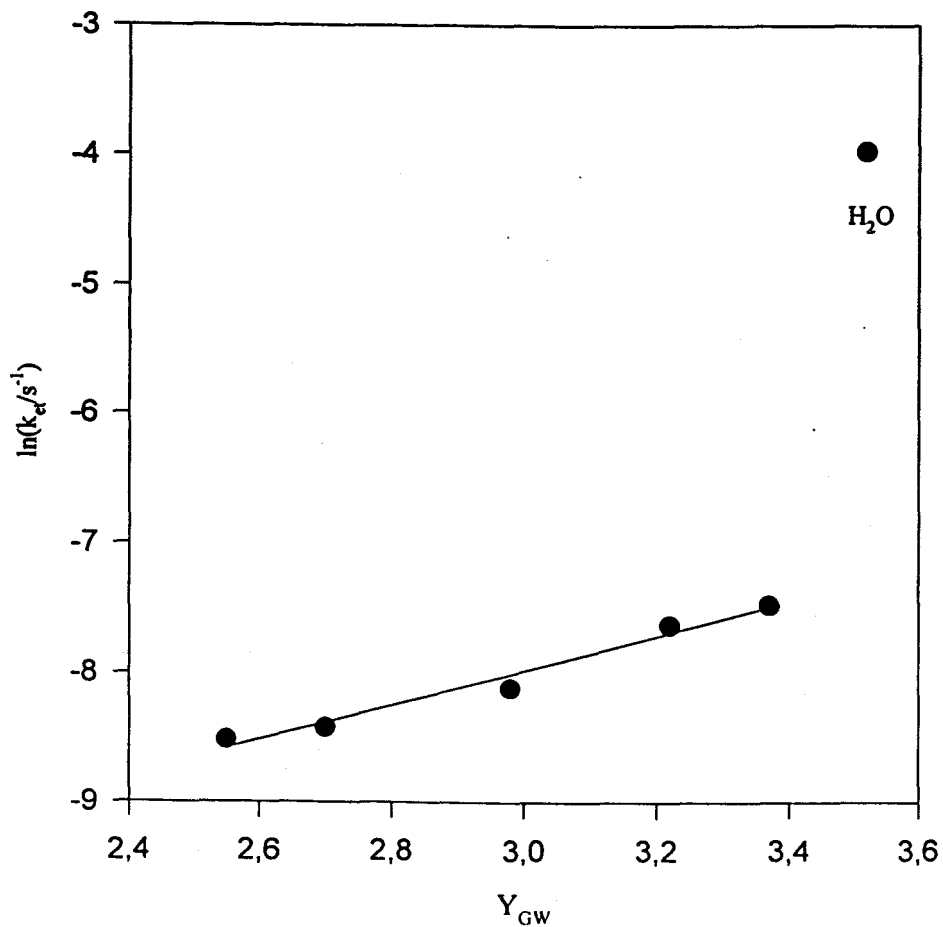
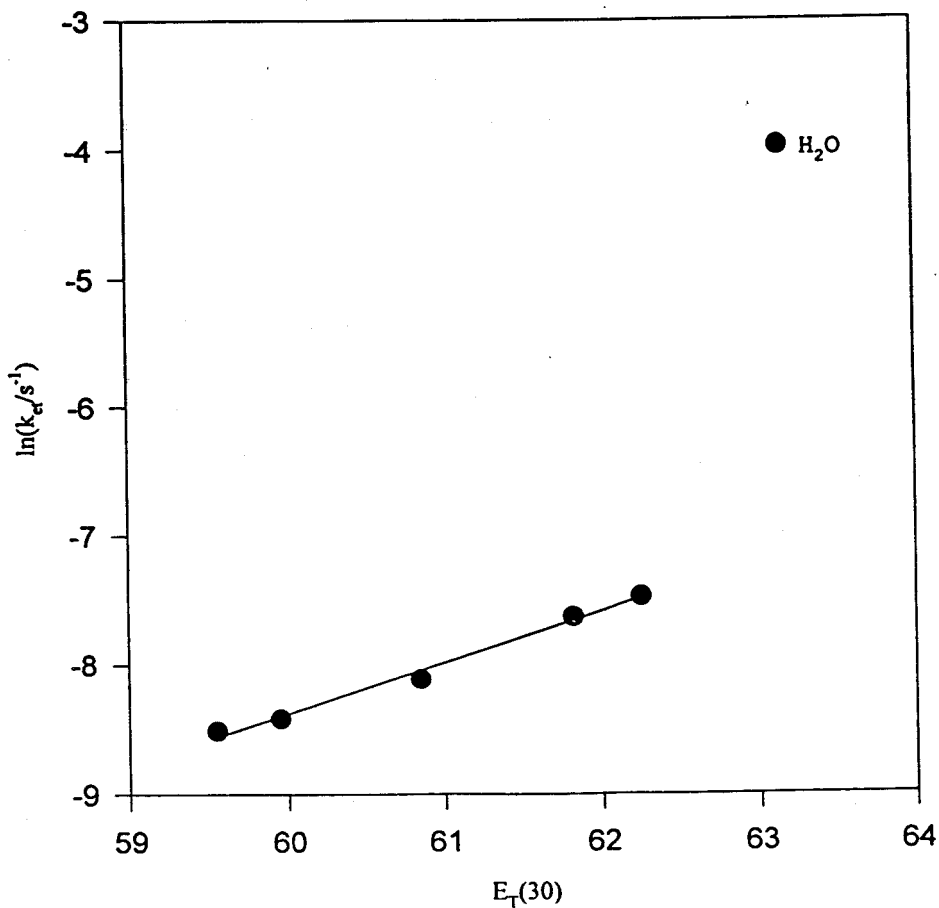


Figura 5.3. Representación de $\ln(k_d/s^{-1})$ frente al parámetro de polaridad de Reichardt, $E_T(30)$ (tomado de la ref. 88), en mezclas agua-metanol a 298.2 K.



En las gráficas de las figuras 5.2 y 5.3, el punto correspondiente a la constante de velocidad en agua está fuera de la correlación. Las figuras corresponden a las mezclas agua-metanol, pero un comportamiento similar también se observa para mezclas acuosas con etilenglicol y glicerol. Sin embargo, para *t*-butanol la correlación lineal incluye el punto correspondiente al agua. La (aparente) situación especial en este último tipo de mezclas puede entenderse considerando las fracciones molares de los codisolventes que aparecen en la tabla 5.2. Como puede observarse, las fracciones molares son mucho más pequeñas en el caso del *t*-butanol que en las otras mezclas. Esto sugiere, en principio, que la desviación del punto correspondiente al agua en los otros casos podría estar relacionada con fenómenos de solvatación preferencial.

En la tabla 5.2, también se muestran los valores de la energía libre de reorganización obtenidos por el procedimiento explicado anteriormente. Como ya se ha señalado anteriormente, λ_o se considera independiente del disolvente. La energía de reorganización del disolvente, según el modelo de Marcus, como se indicó en el primer capítulo, viene dada por:

$$\lambda_o = B \gamma \quad (5.16)$$

donde γ es el factor de Pekar y el parámetro B viene dado por:

$$B = e^2 \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_D} - \frac{1}{d_{AD}} \right) \quad (5.17)$$

donde r_A y r_D son los radios del receptor y el donante, respectivamente, y d_{AD} es la distancia receptor-donante en el complejo precursor (asumida como los radios de los reactivos). El factor de Pekar decrece a medida que aumenta la fracción molar de componente orgánico en las mezclas estudiadas; por tanto, y según la ecuación 5.16,

debería esperarse un decrecimiento de la energía de reorganización la aumentar la fracción molar de codisolvente (el máximo debería ser el punto correspondiente al agua). Sin embargo, el comportamiento que se observa en los valores que aparecen en la tabla 5.2 es justamente el contrario: los valores de la energía de reorganización crecen al hacerlo la fracción molar del componente orgánico de la mezcla.

Es bien conocido que la ecuación 5.16 sobrestima el valor de λ_o . En este sentido, Hupp y col.⁸⁹ han sugerido que d_{AD} debe considerarse la distancia efectiva de la transferencia electrónica, y no la distancia geométrica entre los centros de los reactivos, calculados como se mencionó antes. Este supuesto ha recibido soporte teórico en el trabajo de Jean y King⁹⁰, y ha sido usado en la determinación de λ_o por Paulson y col.⁹¹. En realidad, los resultados de las simulaciones presentados en el capítulo anterior también confirman esta hipótesis. Nótese que el uso de un valor efectivo de d_{AD} es equivalente a considerar el parámetro B de la ecuación 5.16 como un parámetro ajustable. Por tanto, en lugar de usar B , como aparece en la ecuación 5.17, se ha ajustado usando el dato en agua:

$$B = \frac{(\lambda_o)_{H,O}}{\gamma_{H,O}} \quad (5.18)$$

El valor de $(\lambda_o)_{H,O}$ se ha calculado como:

$$(\lambda_o)_{H,O} = \lambda_{H,O} - \lambda_i \quad (5.19)$$

usando los valores de λ_i publicados para los reactivos considerados aquí (129 kcal mol⁻¹ para S₂O₈²⁻⁷¹ y 0.5 kcal mol⁻¹ para el complejo de hierro⁹²). Así, se obtiene un valor ajustado de $B=60.8$ kcal mol⁻¹. A partir de este resultado se obtuvieron los valores de $(\lambda_o)_{calc}$ que aparecen en la tabla 5.5. La tabla 5.5 también contiene los

valores experimentales de la energía libre de reorganización de disolvente, $(\lambda_o)_{exp}$, obtenida mediante:

$$(\lambda_o)_{exp} = \lambda_{exp} - \lambda_i \quad (5.20)$$

donde λ_{exp} representa la energía libre de reorganización total obtenida experimentalmente. Finalmente también aparecen los valores de exceso, λ_{exc} , definidos como:

$$\lambda_{exc} = (\lambda_o)_{exp} - (\lambda_o)_{calc} = \lambda_{exp} - \lambda_i - 60.8 \text{ y} \quad (5.21)$$

Tabla 5.5. Energía libre de reorganización experimental, $(\lambda_o)_{exp}$, y calculada, $(\lambda_o)_{calc}$, y energía libre de reorganización de exceso, λ_{exc} , para la reacción $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente a 298.2 K.

X_2^a	%W ^b	$(\lambda_o)_{exp}$ kcal mol ⁻¹	$(\lambda_o)_{calc}$ kcal mol ⁻¹	λ_{exc} kcal mol ⁻¹
agua-metanol				
0,000	0,0	33,4	33,4	0,0
0,033	5,7	40,2	33,3	6,9
0,060	10,2	40,1	33,2	6,9
0,112	18,4	40,3	33,1	7,2
0,169	26,5	40,2	32,9	7,3
0,200	30,6	40,2	32,8	7,4
0,265	39,2	40,2	32,7	7,5
agua - <i>t</i> -butanol				

Capítulo 5 - Comparación con Resultados Experimentales

X_2^a	%W ^b	$(\lambda_0)_{expl}$ kcal mol ⁻¹	$(\lambda_0)_{calc}$ / kcal mol ⁻¹	λ_{excl} kcal mol ⁻¹
0,007	2,9	35,3	33,3	2,0
0,013	5,3	35,4	33,2	2,2
0,025	10,0	35,7	32,8	2,9
0,040	14,6	35,9	32,6	3,3
0,047	16,9	36,8	32,5	4,3
0,062	21,5	37,9	32,3	5,6
agua-etilenglicol				
0,028	9,0	39,2	33,0	6,2
0,051	15,6	39,3	32,6	6,7
0,105	28,8	39,2	31,9	7,3
0,174	42,0	39,3	31,2	8,1
0,215	48,0	39,2	30,9	8,3
0,289	58,4	39,3	30,3	9,0
agua-glicerol				
0,020	9,4	41,3	32,8	8,5
0,036	16,2	41,4	32,4	9,0
0,077	30,0	41,6	31,5	10,1
0,131	43,6	41,8	30,6	11,2
0,165	50,2	42,7	30,1	12,6
0,233	60,8	43,8	29,4	14,4

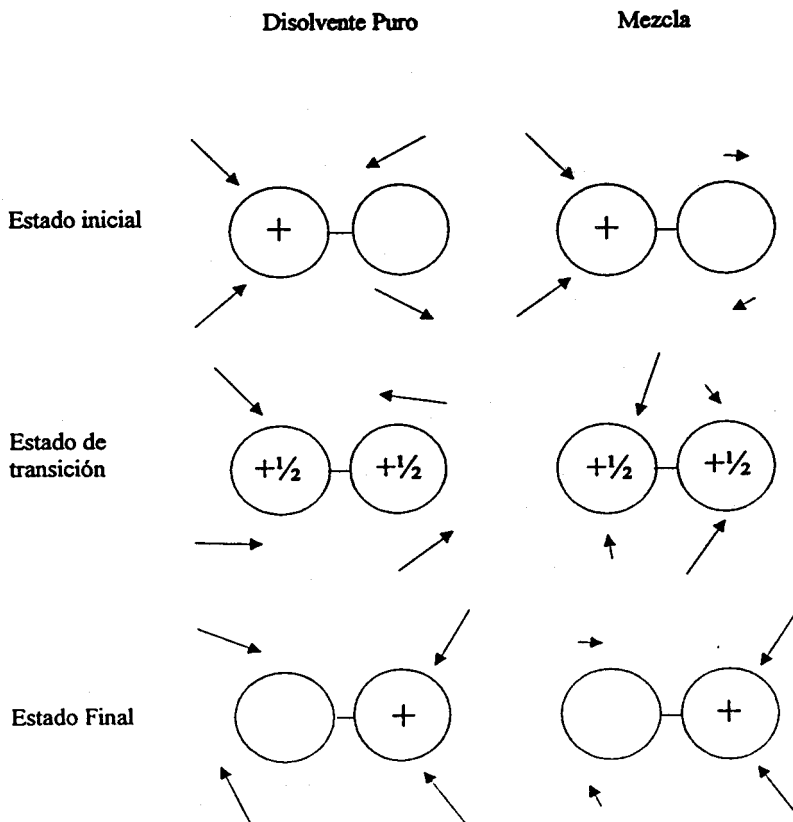
^a Fracción molar de codisolvente en la mezcla. ^b Porcentaje en peso de codisolvente.

De alguna forma, λ_{exc} representa un exceso en la energía libre de reorganización con respecto al valor que correspondería a un disolvente puro con el mismo factor de Pekar que la mezcla; es decir, con las mismas características que la mezcla (estrictamente hablando esto sería cierto en un dieléctrico continuo; en disolventes moleculares deberían tenerse en cuenta también efectos de tamaño).

La contribución extra a la energía de reorganización del disolvente en mezclas puede atribuirse al hecho de que, como consecuencia de la transferencia electrónica, ambos reactivos cambian su carga y se produce una modificación de la solvatación preferencial. Esta modificación de la solvatación preferencial está ausente en disolventes puros.

La idea anteriormente descrita puede verse de una manera sencilla en la figura 5.4.

Figura 5.4. Representación esquemática del movimiento de las moléculas de disolvente en el proceso de activación que corresponde a una reacción de transferencia electrónica (de intercambio de carga) en un disolvente puro (izquierda) y en una mezcla binaria (derecha). En el primer caso, sólo la rotación de las moléculas es necesaria para conseguir la activación. En el segundo, la salida (o entrada) de moléculas de la primera capa de solvatación de los reactivos también es necesaria. La cargas en el estado de transición son virtuales.



La reorganización en un disolvente puro involucra configuraciones que difieren en la orientación de los dipolos alrededor de los reactivos (productos). Sin embargo, en mezclas se produce una contribución adicional debida a las diferentes composiciones locales del disolvente alrededor de los reactivos (productos), es decir a la solvatación preferencial.

La contribución extra que se considera en mezclas de disolventes fue sugerida por Curtis y col.⁹³, a partir de los resultados obtenidos a partir de medidas termodinámicas (redox) correspondientes a algunos complejos en mezclas de disolventes, y por Hupp y col.^{94,95} a partir de los estudios de espectros de algunos complejos en mezclas.

En el trabajo de Curtis y col., motivado por el interés de la reactividad redox en mezclas de disolventes, se estudió la termodinámica de procesos de transferencia electrónica intramolecular para tres complejos binucleares de metales de transición en mezclas dimetilsulfóxido-acetonitrilo. En estas mezclas, las propiedades termodinámicas pasan por un máximo al cambiar la composición del disolvente. Según los autores, este máximo se debe a cambios en la solvatación preferencial, ya que, por ejemplo, en el caso concreto del complejo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{-py-Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ *la porción del complejo correspondiente al Ru(III) es mucho más solvatada por el dimetilsulfóxido que la mitad correspondiente al Ru(II).*

En los trabajos de las referencias 94 y 95, también correspondientes a mezclas dimetilsulfóxido-acetonitrilo, se discute la banda MMCT óptica para estos complejos de rutenio. Los autores afirman que, en mezclas de disolventes, *aparecen inusuales (y cinéticamente significativos) efectos barrera que, evidentemente, son exclusivos de las mezclas de disolventes.* En el caso de bandas MMCT ópticas, la energía de transición pasa por un máximo al cambiar la composición del disolvente.

La explicación de este comportamiento dada por los autores es muy similar a la que se aporta en este trabajo: *la relajación del estado excitado requiere o una vuelta atrás de la transferencia electrónica, o la traslación neta de unas cinco moléculas de dimetilsulfóxido desde el centro de Ru(III) hacia el centro de Ru(II). Para un electroquímico, la última posibilidad es inmediatamente reconocible como una reacción óptica EC, siendo la etapa C la traslación de disolvente.*

También Pitrowiak y col.^{96,97} han explicado los resultados correspondientes a procesos de transferencia electrónica óptica en disoluciones de electrolitos, como causados por una componente extra de la energía libre de reorganización debida al movimiento traslacional de los iones del electrolito soporte. Efectos relacionados con la cinética de procesos de transferencia electrónica han sido estudiados por Nielson y col.^{98,99} y otros autores¹⁰⁰ con objeto de conocer las contribuciones fundamentales a estos procesos. Sin embargo, y aunque los efectos de concentración en mezclas de disolventes que se observan en estos trabajos son considerables, estos experimentos no han sido capaces de separar la contribución local a la energía de reorganización del disolvente¹⁰¹. En el presente trabajo se presenta una manera de medir la magnitud de esta contribución local.

La existencia de esta componente adicional de la energía libre de reorganización ha sido predicha teóricamente por Matyushov^{28,56,57}. Según este autor (véase el capítulo 1) la dispersión de la energía de los niveles electrónicos localizados que participan en la transferencia electrónica (que está relacionada con la energía de reorganización) es la suma de una contribución de las fluctuaciones de la polarización de largo alcance del disolvente, y de una segunda contribución de las fluctuaciones locales. Parte de esta segunda contribución, en mezclas de disolventes, podría corresponder con el parámetro λ_{exc} , definido anteriormente.

En un contexto diferente, Yoshimori y col.¹⁰² establecen diferencias entre la dinámica de la solvatación en disolventes puros y en mezclas, ya que: *en mezclas de disolventes es posible la solvatación selectiva, y esto puede requerir la redistribución de las especies de disolventes en la proximidad de una partícula de soluto recién cargada [...], la redistribución espacial de partículas de disolvente darán lugar a procesos dinámicos más lentos, en promedio, y más complejos.* En realidad, en mezclas binarias 2-propanol/benceno la velocidad de cambio del desplazamiento de Stokes es proporcional a la concentración de 2-propanol.

III-2. Comprobación de la existencia de λ_{exc}

De acuerdo con las consideraciones previas, la desviación del punto correspondiente al agua de la correlación general en la figuras 5.2 y 5.3 debe ser consecuencia de la aparición de λ_{exc} en mezclas. Si el valor de k_{et} en estas mezclas se calcula sin esta contribución, se tendría:

$$(k_{et})_{calc} = A e^{\frac{-(\lambda - \lambda_{exc} + \Delta^{\sigma})^2}{4(\lambda - \lambda_{exc})RT}} \quad (5.22)$$

Ahora, y si la hipótesis presentada es válida, una representación de $(k_{et})_{calc}$ frente a los parámetros de polaridad (tal y como se hace en las figuras 5.2 y 5.3) debería ser lineal incluyendo el punto del agua. En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran estas representaciones para las mismas mezclas que en las figuras 5.2 y 5.3.

Figura 5.5 Representación de $\ln(k_{ef}^{calc}/s^{-1})$ frente al parámetro de polaridad de Grunwald-Winstein, Y_w (ref. 87), en mezclas agua-metanol a 298.2 K.

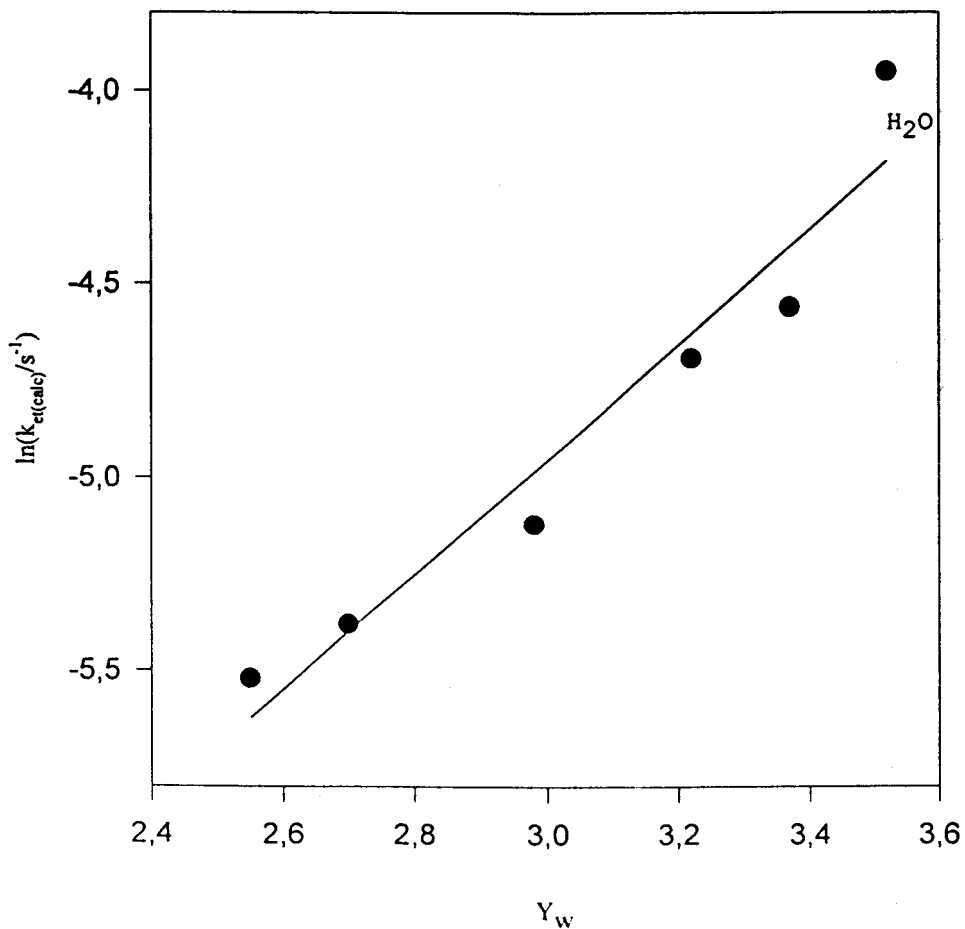
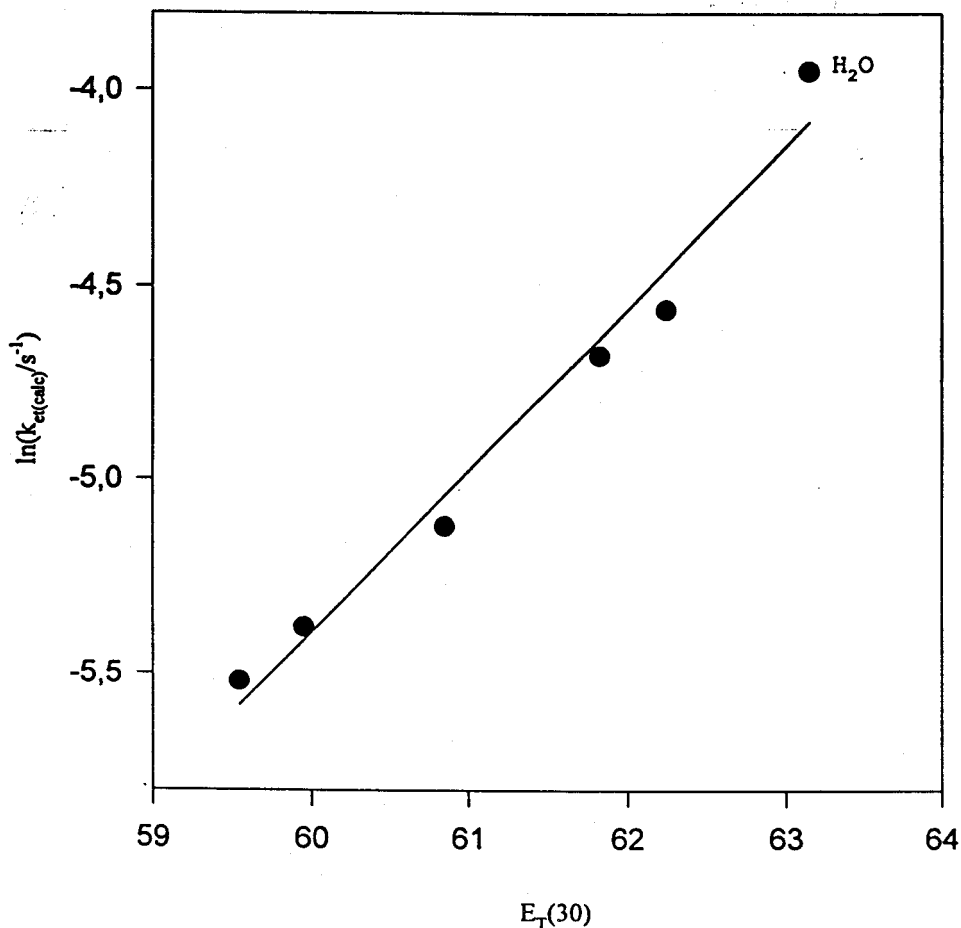


Figura 5.6 Representación de $\ln((k_{et})_{calc}/s^{-1})$ frente al parámetro de polaridad de Reichardt, E_T (ref. 88), en mezclas agua-metanol a 298.2 K.



Claramente estas representaciones apoyan los cálculos y conclusiones anteriormente desarrollados.

III-3. Estudio de otros procesos de transferencia electrónica

Se han realizado cálculos, similares a los ya detallados, para otros dos sistemas: la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$ y la transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$. Los resultados aparecen en las tablas 5.6 y 5.7, respectivamente.

Tabla 5.6. Energía libre de reorganización experimental, $(\lambda_0)_{\text{exp}}$, y calculada, $(\lambda_0)_{\text{calc}}$, y energía libre de reorganización de exceso, $\Delta\lambda_{\text{exc}}$, para la reacción $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en diferentes mezclas agua-codisolvente a 298.2 K.

X_2^a	%W ^b	$(\lambda_0)_{\text{exp}}$ kcal mol ⁻¹	$(\lambda_0)_{\text{calc}}$ kcal mol ⁻¹	λ_{exc} kcal mol ⁻¹
agua-metanol				
0,000	0,0	27,1	27,1	0,0
0,059	10,0	28,4	26,9	1,5
0,123	20,0	28,6	26,8	1,8
0,194	30,0	29,3	26,6	2,7
0,273	40,0	30,6	26,5	3,1
agua - etilenglicol				
0,031	10,0	27,2	26,7	0,5
0,068	20,0	27,2	26,2	1,0
0,111	30,0	26,7	25,8	0,9

Capítulo 5 - Comparación con Resultados Experimentales

X_2^a	%W ^b	$(\lambda_0)_{expl}$ kcal mol ⁻¹	$(\lambda_0)_{calc}$ kcal mol ⁻¹	λ_{med} kcal mol ⁻¹
0,162	40,0	26,5	25,4	1,1
0,225	50,0	26,5	25,0	1,5
0,303	60,0	26,4	24,5	1,9
0,404	70,0	26,6	24,1	2,5
0,537	80,0	26,4	23,7	2,7
agua-acetonitrilo				
0,047	10,0	27,8	26,9	0,9
0,099	20,0	27,5	26,7	0,8
0,158	30,0	28,0	26,5	1,5
0,226	40,0	28,3	26,4	1,9
0,305	50,0	28,2	26,3	1,9
agua-glucosa				
0,007	6,4	27,5	26,7	0,8
0,015	13,1	27,3	26,2	1,1
0,024	19,6	27,3	25,8	1,5
0,034	26,0	27,3	25,4	1,9
0,057	37,7	27,1	24,5	2,6
0,088	49,2	26,7	23,7	3,0

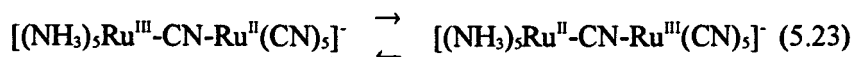
^a Fracción molar de codisolvente en la mezcla. ^b Porcentaje en peso de codisolvente.

Tabla 5.7. Energía libre de reorganización experimental, $(\lambda_o)_{exp}$, y calculada, $(\lambda_o)_{calc}$, y energía libre de reorganización de exceso, λ_{exc} , para la banda MMCT en el complejo $[(NH_3)_5Ru^{III}-CN-Ru^{II}(NH_3)_5]^+$ en diferentes mezclas agua-metanol a 298.2 K.

X_c^a	%W ^b	$(\lambda_o)_{exp}$ kcal mol ⁻¹	$(\lambda_o)_{calc}$ kcal mol ⁻¹	λ_{exc} kcal mol ⁻¹
agua-metanol				
0,000	0,0	5,9	5,9	0,0
0,033	5,7	5,8	5,8	0,0
0,060	10,2	5,9	5,8	0,1
0,112	18,4	6,1	5,8	0,3
0,169	26,5	6,2	5,8	0,4
0,200	30,6	6,2	5,7	0,5
0,265	39,2	6,2	5,7	0,5

^a Fracción molar de codisolvente en la mezcla. ^b Porcentaje en peso de codisolvente.

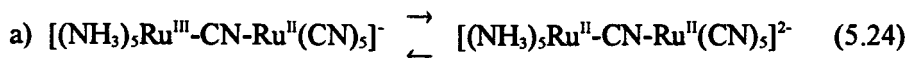
Los datos correspondientes al complejo binuclear son para la reacción de transferencia electrónica:



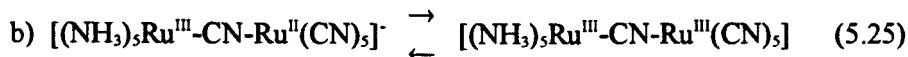
y han sido obtenidos como sigue: se obtuvieron la energía correspondiente a la transición óptica, así como los potenciales redox de ambos centros de rutenio (en

este caso los dos son electroquímicamente reversibles, por lo que se empleó un procedimiento electroquímico convencional). A partir de estos datos, la ecuación 5.8 permite obtener λ . En relación con este procedimiento, se debe señalar que pueden aparecer dudas sobre la aplicabilidad de la ecuación 5.8, ya que está escrita en términos de un parámetro de energía (E_{op}) y dos de energía libre (ΔG° y λ). Puede pensarse que en la parte derecha de la ecuación 5.8, en lugar de λ y ΔG° , deberían aparecer las correspondientes magnitudes energéticas. Sin embargo, Marcus y Sutin¹⁰³ han arguido convincentemente que el parámetro λ que aparece en la ecuación 5.8 se entiende mejor como una energía libre. La energía de reorganización depende de las constantes dieléctricas óptica y estática, mientras que la energía libre de reacción sólo depende de la estática. Como el coeficiente de temperatura de estos parámetros dieléctricos es bajo, el término entrópico en λ y ΔG° debe ser pequeño, y en realidad se compensan en gran medida¹⁰⁴. Esta idea está apoyada por el hecho de que las bandas de absorción de intervalencia de compuestos simétricos de valencia mixta en disolución acuosa son prácticamente independientes de la temperatura. Como en estas transiciones, $\lambda = E_{op}$, este resultado muestra que el término entrópico asociado a λ es pequeño¹⁰⁵. Los resultados de las simulaciones que se presentaron en el capítulo anterior también muestran que el término entrópico de la energía de reorganización es muy pequeño.

Los potenciales redox obtenidos como se mencionó anteriormente corresponden, respectivamente, a los procesos:



y



en lugar del proceso indicado en la ecuación 5.23. Por eso, la determinación de ΔG° por el método precedente involucra la siguiente suposición: el potencial redox de cada centro de rutenio no se afecta por el estado de oxidación del otro (o al menos que, si se afecta, las modificaciones se compensan entre sí^{12b}). En este sentido, algunos autores¹⁰⁶ han establecido recientemente que el error inherente a esta aproximación depende del número dador del disolvente. Tal error está en un mínimo para disolventes cuyos números donantes están en torno a 15. Para el agua, el número donante es de 14¹⁰⁷, y teniendo en cuenta que los disolventes usados son ricos en agua, el número donante de estos disolventes debe estar cercano a 15. Por tanto, el error en la estimación de ΔG° debe ser pequeño en el presente caso.

Una consideración de las tablas 5.5, 5.6 y 5.7 deja claro el siguiente hecho: el exceso de energía libre de reorganización aparece en todos los casos. Sin embargo, la magnitud de esta contribución es bastante diferente en el caso de la oxidación con peroxidisulfato y el transferencia electrónica intramolecular en el complejo binuclear. Como el decrecimiento de la energía de reorganización interna va en el mismo sentido, se podrían despertar dudas sobre la interpretación de los resultados aquí desarrollada. Debe considerarse que λ_{ext} refleja algún tipo de interacción entre el disolvente y los modos internos participantes en la reorganización o, en otras palabras, que λ_i y λ_o no son parámetros independientes

como se supone generalmente. En realidad, aunque esta aproximación se acepta generalmente, no es, estrictamente hablando, válida. Es decir, la energía de reorganización de esfera interna debería depender algo del disolvente, aunque esta posibilidad no se toma normalmente en consideración. Como un ejemplo en el cual la dependencia de λ_i con el disolvente resulta evidente, puede citarse el de un proceso de transferencia electrónica entre iones desnudos, donde la esfera de solvatación interna se compone de moléculas de disolvente. En este caso, un cambio en el disolvente implica un cambio en la naturaleza de los ligandos y, por lo tanto, en λ_i . No obstante, hay otros factores, tales como la formación de enlaces de hidrógeno que pueden influir en λ_i a través de cambios en las longitudes de los enlaces metal-ligando y en las constantes de fuerza, así como a través de la conformación de los ligandos¹⁰⁸. En este sentido, λ_i puede modificarse cuando la capacidad del disolvente para formar puentes de hidrógeno cambia. Todas estas posibilidades, no determinadas por completo experimentalmente, llevaron al desarrollo de las simulaciones que aparecen en los capítulos precedentes, para validar la interpretación de λ_{exc} .

Como consideración final, debe decirse que los resultados obtenidos en las simulaciones que en esta memoria aparecen ponen de manifiesto que la existencia de λ_{exc} no proviene de ninguna clase de efecto específico del disolvente, que por supuesto están ausentes en las simulaciones, ni de un acoplamiento entre las vibraciones internas y externas del disolvente. Esto no implica que, en el caso de sistemas reales, estos efectos no sean operativos, sino que aun en su ausencia el exceso en la energía libre de reorganización podría aparecer en mezclas de disolventes.

CONCLUSIONES

Conclusiones

- 1) Se han realizado simulaciones para obtener la constante dieléctrica en disolventes puros y en mezclas binarias. Para ello, es necesario generar un gran número de configuraciones del sistema para obtener un valor fiable de este parámetro. Se concluye que la influencia del campo de reacción sobre la constante dieléctrica es muy pequeña.
- 2) La MSA subestima las funciones de correlación angular, y por tanto no proporciona valores aceptables de la constante dieléctrica, salvo en disolvente de muy baja polaridad.
- 3) Se ha obtenido la energía de reorganización mediante simulaciones en los procesos de separación, recombinación e intercambio de cargas, tanto en disolventes puros como en mezclas. En los disolventes puros considerados se verifica que $\lambda_{cs} > \lambda_{ci} > \lambda_{cs}$. La expresión de Marcus para la energía de reorganización sobrestima los resultados de las simulaciones. El valor de λ que proporciona la MSA reproduce bastante bien el comportamiento global de los resultados de las simulaciones.
- 4) Se han considerado dos tipos de mezclas. Las mezclas tipo A (de componentes con polaridad similar) tienen un comportamiento análogo a los disolventes puros. En las mezclas tipo B (de componentes con polaridad muy diferente) existe un rango de fracciones molares en los que $\lambda_{cr} > \lambda_{cs}$.
- 5) En las mezclas, los reactivos cargados son solvatados preferencialmente por la especie más polar de la mezcla. Esta solvatación preferencial provoca un aumento drástico de la energía de reorganización al añadir una pequeña cantidad de la especie más polar.

Conclusiones

- 6) Se ha obtenido la energía de reorganización a distintas temperaturas. Al aumentar la temperatura, tanto en disolventes puros como en mezclas, se observa una disminución de la energía de reorganización. A partir de los valores de λ a distintas temperaturas se han obtenido los valores de las componentes entálpica y entrópica de la energía de reorganización. Se concluye que el término entrópico es el causante del distinto comportamiento que tienen λ_{CR} y λ_{CS} en las mezclas tipo B con respecto a los disolventes puros y a las mezclas tipo A.
- 7) El aumento del tamaño de los reactivos hace disminuir la energía de reorganización. Aunque en menor medida que en el caso de solutos pequeños, sigue existiendo un comportamiento no-lineal en la energía de reorganización con la fracción molar de codisolvente.
- 8) El aumento de carga de los reactivos también hace disminuir la energía de reorganización. En este caso, a pesar de la disminución del valor de λ , sigue existiendo un marcado comportamiento no-lineal con la fracción molar de codisolvente.
- 9) Una conclusión de especial interés en relación con los resultados experimentales es que la energía libre de reorganización de exceso, obtenida en las simulaciones para las mezclas, no proviene de ninguna clase de efecto específico del disolvente, ni de un acoplamiento entre las vibraciones internas y externas del disolvente, sino de una diferencia en la solvatación de los iones por los dos componentes de la mezcla. Esto no implica que, en el caso de sistemas reales, esos efectos no sean operativos, sino que, incluso en su ausencia, el exceso en la energía de reorganización subsiste en mezclas de disolventes.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) A. L. Lehninger, "Bioquímica", cap. 22; ed. Omega; 1982.
- 2) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966, (1956).
- 3) R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 29, 21, (1960).
- 4) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155, (1964).
- 5) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 679, (1965).
- 6) R. A. Marcus, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 74, 7, (1982).
- 7) N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 557, (1961).
- 8) J. H. Wilford, M. D. Archer, J. R. Bolton, T. F. Ho, J. A. Schmidt y A. C. Weedon, *J. Phys. Chem.*, 89, 5395, (1985).
- 9) J. A. Schmidt, J. Y. Lin, J. R. Bolton, M. D. Archer y V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 85, 1027, (1989).
- 10) "Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems", editado por J. R. Bolton, N. Mataga y G. McLendon, *Advances in Chemistry Series 228*, ACS, Washington D.C., 1991.
- 11) B. S. Brunshwig, S. Ehrenson y N. Sutin, *J. Chem. Phys.*, 90, 3657, (1986).
- 12) a) R. D. Cannon, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 299, (1977). b) R. D. Cannon, "Electron Transfer Reactions", *Batterworth*, London, 1980.
- 13) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43, 1261, (1965).
- 14) M. D. Newton y N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 35, 437, (1984).
- 15) a) M. J. Powers y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4393, (1978). b) J. K. Beattie y P. J. Smolenaers, *J. Phys. Chem.*, 90, 3684, (1986). c) P. A. Lay, *J. Phys. Chem.*, 90, 878, (1986).
- 16) a) G. E. McManis y M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 90, 1720, (1989). b) G. E. McManis, A. Gochev, R. M. Nielson y M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 93, 7733,

- (1989).
- 17) I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 88, 3246, (1988).
- 18) Y. Enomoto, T. Kakitani, A. Yoshimori, Y. Hatano y M. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, 178, 235, (1991).
- 19) H. D. Takagi y T. W. Swaddle, *Chem. Phys. Lett.*, 248, 207, (1996).
- 20) J. P. Hansen y I. McDonald, "Theory of Simple Liquids" 2ª ed., Academic Press, London, 1990.
- 21) W. R. Fawcett y L. Blum, *Chem. Phys. Lett.*, 187, 173, (1991).
- 22) a) A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta*, 26, 1, (1981). b) A. A. Kornyshev, "The Chemical Physics of Solvation" Part A, editores: R. R. Dogonadze, E. Kálmán, A. A. Kornyshev y J. Ulstrup; Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 23) a) A. A. Kornyshev y J. Ulstrup, *Chem. Phys. Lett.*, 126, 74, (1986). b) J. Ulstrup, *J. Phys. Chem.*, 91, 5153, (1987).
- 24) A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup y U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, 101, 5917, (1997).
- 25) S. I. Pekar, "Untersuchungen über Elektronen Theorie der Kristalle", Akademie Verlag, Berlin, 1954.
- 26) P. Bopp, A. A. Kornyshev y G. Sutman, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 1280, (1996).
- 27) A. A. Kornyshev, S. I. Leikin y G. Sutman, *Electrochim. Acta*, 42, 849, (1997).
- 28) véanse por ejemplo: a) D. V. Matyushov, *Mol. Phys.*, 79, 795, (1993). b) D. V. Matyushov, *Chem. Phys.*, 174, 199, (1993).
- 29) L. Zusman, *J. Chem. Phys.*, 102, 2580, (1995).
- 30) J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 90, 3701, (1986).
- 31) A. Chandra y B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, 94, 8367, (1991).
- 32) A. Chandra y B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, 90, 1832, (1989).

Bibliografía

- 33)G. King y A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 93, 8682, (1990).
- 34)H. X. Zhou y A. Szabo, *J. Chem. Phys.*, 103, 3481, (1995).
- 35)J. P. Valleau y S. G. Whittington, "A guide to Monte Carlo for Statistical Mechanics. Part A: Equilibrium Techniques". Ed. B. J. Berne, Plenum Press, New York, 1977.
- 36)W. W. Wood, "Fundamental Problems in Statistical Mechanics III". Ed. E. G. D. Cohen, Amsterdam, 1974.
- 37)D. Frenkel y B. Smit, "Understanding Molecular Simulations. From Algorithms to Applications". Academic Press, San Diego, 1996.
- 38)I. G. Torini, R. Sperb, P. E. Smith y W. F. van Gusteren, *J. Chem. Phys.*, 102, 5451, (1995).
- 39)M. P. Allen y D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids" 1ª ed., Clarendon Press, Oxford, 1987.
- 40)M. Neumann, O. Steinhauser y G. S. Pawley, *Mol. Phys.*, 52, 97, (1984).
- 41)E. A. Carter y J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, 93, 2184, (1989).
- 42)A. Warshel y Z. T. Chu, "Calculations of Solvation Free Energies in Chemistry and Biology", ACS Symposium series: Structure and Reactivity in Aqueous Solution. Characterization of Chemical and Biological Systems. Ed. C. J. Cramer y D. G. Truhlar, ACS, Washington DC., 1994.
- 43)G. King y A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 91, 3647, (1989).
- 44)M. Neumann, *Mol. Phys.*, 50, 841, (1983).
- 45)C. G. Gray y E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids". Vol. 1. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- 46)M. S. Wertheim, *J. Chem. Phys.*, 55, 4291, (1971).
- 47)G. Stell, G. N. Patey y J. S. Høye, *Adv. Chem. Phys.*, 38, 183, (1981).

Bibliografía

- 48)G. N. Patey, *Mol. Phys.*, 34, 427, (1977).
- 49)G. N. Patey, *Mol. Phys.*, 35, 1413, (1978).
- 50)B. Larson, *J. Chem. Phys.*, 68, 4511, (1978).
- 51)P. Fries y G. N. Patey, *J. Chem. Phys.*, 82, 405, (1985).
- 52)Y. Hatano, T. Kakitani, A. Yoshimori, M. Saito y N. Mataga, *J. Phys. Soc. Japan*, 59, 1104, (1990).
- 53)T. Kakitani y N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 89, 4756, (1985).
- 54)T. Kakitani y N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 90, 993, (1986).
- 55)A. Yoshimori, T. Kakitani y N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, 93, 3694, (1989).
- 56)A. I. Karasevskii, D. V. Matyushov y A. V. Gorodyskii, *Chem. Phys.*, 142, 115, (1990).
- 57)D. V. Matyushov y G. A. Voth, *J. Phys. Chem. A*, 103, 10981, (1999).
- 58)A. V. Bandura, S. N. Lvov y D. D. Macdonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 94, 1063, (1998).
- 59)R. A. Marcus y N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, 811, 265, (1985).
- 60)M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, 92, 435, (1992).
- 61)P. Finckh, H. Heitele, M. Volk y M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem.*, 92, 6584, (1988).
- 62)D. L. Derr y C. M. Elliot, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7888, (1999).
- 63)D. V. Matyushov y R. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.*, 220, 359, (1994).
- 64)P. Vath, M. B. Zimmt, D. V. Matyushov y G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B*, 103, 9130, (1999).
- 65)C. Kriebel y J. Winkelmann, *Mol. Phys.*, 88, 559, (1996).
- 66)M. E. van Leeuwen, *Fluid Phase Equilibria*, 99, 1, (1994).
- 67)C. Denk, M. Morillo, F. Sánchez Burgos y A. Sánchez, *J. Chem. Phys.*, 110,

Bibliografía

- 473, (1999).
- 68)H. Sumi y R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 84, 4894, (1986).
- 69)a) R. Pyatti y R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 1743, (1996). b) X. H. Mu y F. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 349, (1993).
- 70)C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5059, (1958).
- 71)V. Fürholz y A. Haim, *Inorg. Chem.*, 26, 3243, (1987).
- 72)M. J. Blandamer y J. Burgess, *Can. J. Chem.*, 61, 1361, (1983).
- 73)Y. Marcus, *Z. Naturforsch.*, 50, 51, (1968).
- 74)N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, 8, 391, (1968).
- 75)R. D. Cannon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 21, 179, (1983).
- 76)D. W. Oxtoby, *Adv. Chem. Phys.*, 40, 1, (1979).
- 77)J. Jonas, *Acc. Chem. Res.*, 17, 74, (1984).
- 78)R. F. Loving y S. Mukamel, *J. Chem. Phys.*, 83, 2116, (1985).
- 79)P. Chen y T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, 98, 1439, (1985).
- 80)B. S. Brunschwig, S. Ehrenson y N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, 90, 3657, (1986).
- 81)M. López López, P. Pérez Tejada, P. López Cornejo y F. Sánchez, *Chem. Phys.*, 250, 321, (1999).
- 82)F. Sánchez, P. Pérez Tejada, F. Pérez y M. López López, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3035, (1999).
- 83)M. S. Matamoros-Fontela, P. Pérez, P. López, R. Prado Gotor, R. de la Vega y F. Sánchez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101, 1452, (1997).
- 84)H. Shirota y E. W. Castner, *J. Chem. Phys.*, 112, 2367, (2000), y artículos citados en él.
- 85)Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 1972.
- 86)J. B. Hasted, "Water: A Comprehensive Treatise" vol. II, Plenum Press, New

Bibliografía

York, 1973.

- 87) M. L. Moyá, F. Sánchez y J. Burgess, *Int. J. Chem. Kinet.*, 25, 891, (1993).
- 88) a) Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1751, (1994). b) R. J. Sindreu, M. L. Moyá, F. Sánchez y A. G. González, *J. Sol. Chem.*, 25, 289, (1996).
- 89) L. Karki, H. P. Lu y J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.*, 100, 15637, (1996).
- 90) J. Jean y M. J. King, *J. Chem. Phys.*, 106, 5979, (1997).
- 91) B. Paulson, K. Pramond, P. Eaton, G. Closs y J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 97, 13042, (1993).
- 92) S. Terrettaz, A. M. Becka, M. J. Tranb, J. C. Fettinger y C. J. Miller, *J. Phys. Chem.*, 99, 11216, (1995).
- 93) J. C. Curtis, R. L. Blackburn, K. S. Ennix, J. A. Roberts y J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 28, 3791, (1989).
- 94) J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 26, 2657, (1987).
- 95) R. L. Blackburn, S. K. Doorn, J. A. Roberts y J. T. Hupp, *Langmuir*, 5, 696, (1989).
- 96) P. Pitrowiak y J. R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 97, 13052, (1993).
- 97) P. Pitrowiak, *Inorg. Chem. Acta*, 225, 269, (1994).
- 98) R. M. Nielson, J. T. Hupp y D. I. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 9085, (1995).
- 99) R. M. Nielson, L. A. Lyon y J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 35, 970, (1996).
- 100) J. Wilson, D. H. K. Ting y J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 247, 85, (1988).
- 101) T. G. Spence, B. T. Trotter y L. A. Possey, *J. Phys. Chem. A*, 102, 7779, (1998).
- 102) A. Yoshimori, T. J. F. Day y G. N. Patey, *J. Chem. Phys.*, 109, 3222, (1998).
- 103) R. A. Marcus y N. Sutin, *Comment Inorg. Chem.*, 5, 119, (1986).

Bibliografía

- 104) Y. Doong y J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, 31, 332, (1992).
- 105) K. Kumar, I. V. Kurinikov, D. N. Beratar, D. H. Waldek y M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem. A*, 102, 5529, (1998).
- 106) G. A. Neyhart, C. J. Tompson, W. D. Bates y T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 3736, (1996).
- 107) V. Gutman, "The Donnor-Acceptor Approach to Molecular Interactions". Plenum Press, New York, 1978.
- 108) V. Gutman y G. Resh, V. Linert, *Coord. Chem. Rev.*, 43, 133, (1982).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. Antonio Sánchez Muzillo

titulada Simulación mediante el método de Monte-Carlo de los
efectos de disolventes binarios sobre reacciones de transferencia electrónica

acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente cum Laude
por unanimidad

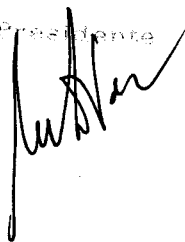
Sevilla, 4 de Diciembre

2000

El Vocal,



El Presidente



El Vocal,

A. Sánchez M.

El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

