

4-Propiedades de las ligaduras hidrógeno.

El modelo de Watson y Crick para explicar la estereo-estructura de macromoléculas doblemente ramadas utiliza de manera fundamental el concepto de ligadura hidrógeno. Dado que este tipo de ligadura es un caso particular de las ligaduras químicas conocidas, (ver Apéndice B), haremos ahora un resumen, de las propiedades, tanto físicas como químicas, que la caracterizan.

Desde el punto de vista operativo, una ligadura hidrógeno no es más que un átomo de ese elemento, unido a otro, electronegativo, dentro de una molécula, y que puede ser atraído por otro átomo, también electronegativo, de otra molécula. En algunos casos particulares, esta propiedad se presenta también entre átomos electronegativos de una misma molécula, tal como en el caso de los tautómeros.

Este tipo de ligadura explica algunos de los fenómenos más comunes, por ej. la tendencia de las moléculas de agua a formar cadena, ya que la electropositividad del hidrógeno no alcanza a neutralizar al oxígeno, el cual tiende entonces a formar una ligadura débil con cualquier otro átomo de hidrógeno cercano (fig.26).

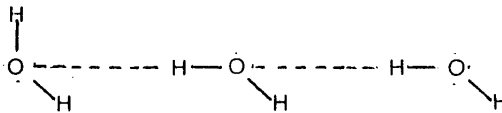


fig-26

Unión de moléculas de agua mediante ligaduras hidrogeno

Los átomos que pueden formar este tipo de ligadura son, en orden decreciente (tabla de electronegatividad): fluor, oxígeno y nitrógeno, pudiendo aparecer ligaduras más débiles asociadas al cloro y al carbono.

Experimentalmente, este tipo de ligadura ha sido muy estudiada, pudiéndose nombrar entre la gente que lo ha hecho a Pimentel y Mc. Clellan (1960) y, dentro del grupo de Pauling a Jerry Denohue (1955).

a) Formulación electrón-protón de las ligaduras hidrógeno.

Para poder entender las propiedades de estas ligaduras debemos, en primer lugar, determinar las características electrónicas de los átomos involucrados. De acuerdo con la teoría de la hibridación electrónica introducida por L. Pauling y J.C. Slater en 1932, los orbitales de los electrones de valencia están superpuestos o "hibridizados" a formas orbitales que poseen una alta densidad electrónica en una direc-

ción específica, la cual correspondería a la dirección de valencia directa. Por la superposición de un orbital s y un orbital p_k , uno obtiene un híbrido, el cual posee un máximo de densidad en la dirección k (fig.27).

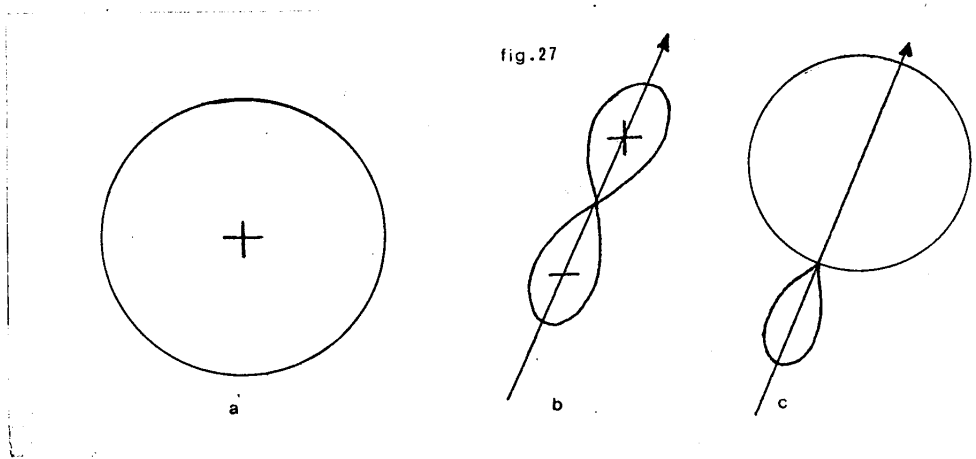


Diagrama esquemático de la distribución angular. a. Una función s. b. Una función p. c. Un híbrido.

La condición de normalización:

$$\langle s | s \rangle = \langle p_k | p_k \rangle = \langle h | h \rangle = 1$$

en donde:

$$h = \alpha s + \beta p_k \quad (\alpha > 0 ; \beta > 0)$$

nos dá la órbita obtenida por la combinación lineal y nos permite calcular la cantidad relativa de orbital de carácter p al de carácter s de la órbita híbrida.

$$\langle s | s \rangle = \int |s|^2 dv = \langle p_k | p_k \rangle = \int |p_k|^2 dv = \langle h | h \rangle = \int (\alpha s + \beta p_k)^2 dv = 1 \quad (1)$$

por lo tanto:

$$\int (\alpha^2 s^2 + \beta^2 p_k^2 + 2 \alpha \beta s p_k) dv = 1$$

y:

$$\alpha^2 \int s^2 dv + \beta^2 \int p_k^2 dv = 1$$

e introduciendo lo obtenido en (1), obtenemos por último:

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1$$

Definimos entonces n como la razón:

$$n = \frac{\beta^2}{\alpha^2}$$

en donde n no es necesariamente un entero, y podemos así determinar la relatividad de las órbitas, indicando al híbrido como sp^n .

Si hay dos híbridos, supuestamente ortogonales en el espacio de Hilbert, es decir que:

$$\langle h_1 | h_2 \rangle = 0$$

obtenemos:

$$\langle h_1 | h_2 \rangle = \quad + \quad \langle p_1 | p_2 \rangle = 0$$

en donde:

$$\langle p_1 | p_2 \rangle = \cos.\theta_{12}$$

nos dá el ángulo geométrico entre ambos híbridos y quede definido como:

$$\cos.\theta_{12} = -\frac{1}{\sqrt{n_1.n_2}} \quad (2)$$

expresión que contiene la relación entre la estructura geométrica y la cantidad de hibridación.

Si tenemos cuatro híbridos: sp^{n_1} , sp^{n_2} , sp^{n_3} y sp^{n_4} , la cantidad total de carácter s y p debe determinarse en base a una condición adicional:

$$\frac{1}{n_1 + 1} + \frac{1}{n_2 + 1} + \frac{1}{n_3 + 1} + \frac{1}{n_4 + 1} = 1 \quad (3)$$

Dado que la condición necesaria y suficiente para que los tres híbridos estén en el mismo plano es:

$$\frac{1}{n_1 + 1} + \frac{1}{n_2 + 1} + \frac{1}{n_3 + 1} = 1$$

se hace evidente que el cuarto híbrido debe ser un orbital p puro, perpendicular al plano (fig.28)

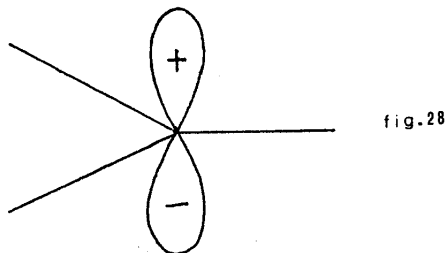


Diagrama esquemático de tres híbridos en el plano más una función $2p_z$.

Un ejemplo clásico de una estructura planar simétrica es la molécula de benceno, C_6H_6 , en donde todos los ángulos son de 120° y el átomo de carbono tiene hibridación sp^2 (fig.29). Se dice entonces que los híbridos coplanares forman la parte σ o esqueleto de la estructura electrónica, mientras que el orbital p, perpendicular, forma la parte π . Estos orbitales están caracterizados por ser respectivamente simétricos y antisimétricos respecto a la reflexión en el plano. En la molécula de benceno, cada

carbono contribuye con tres electrones de valencia a la estructura σ , mientras que el cuarto electrón de valencia, participa en el orbital molecular formado por la superposición de los orbitales $2p_z$ de cada átomo individual de carbono, constituyendo entre todos la nube electrónica π .

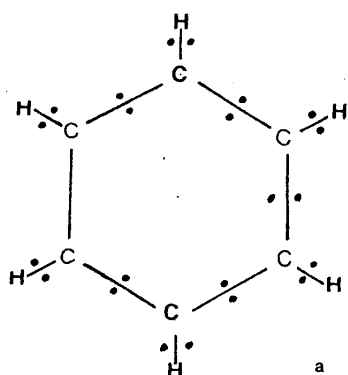


fig.29

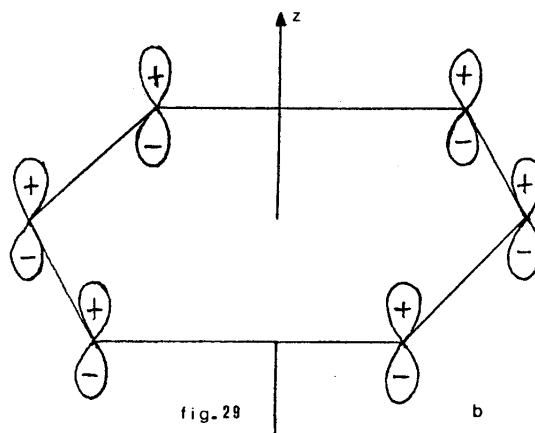


fig.29

La molécula de benceno C_6H_6 : a-esqueleto σ ; b-nube electrónica π .

Supongamos ahora que uno de los átomos de carbono adquiere, de alguna manera, un protón extra, formándose así un núcleo de nitrógeno. La nueva molécula formada se denomina "piridina" (fig.30) y se caracteriza por poseer un "par electrónico solitario" sobre un híbrido sp^2 en un átomo de nitrógeno. El número de electrones π permanece inalterado e igual a seis, por lo que la carga positiva extra del núcleo de nitrógeno tiende a actuar como una "trampa electrónica" sobre los móviles electrones π , atrayéndolos. De esta manera, la estructura σ primaria tendrá dos electrones en lugar de uno moviéndose en el espacio fuera del anillo, los cuales atraerán a cualquier protón o grupo positivo que se encuentre en la zona vecina. Esta tendencia de la piridina a atraer un protón es lo que le da su carácter típicamente básico.

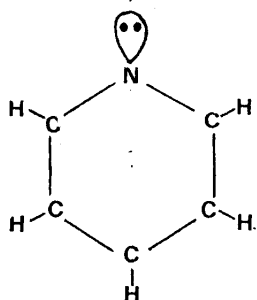


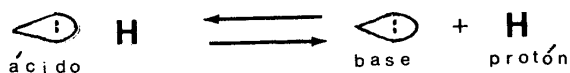
fig.30

Molécula de piridina.

Si bien, en general, los protones se unen químicamente por medio de pares electrónicos, con ligaduras fuertes, hay un grupo muy grande de sustancias cuyas características químicas fundamentales se basan en la relativa facilidad con que pueden de-

salojar (ácidos) o adquirir (bases) un protón.

Esta reacción puede esquematizarse de la siguiente manera:



Podemos decir entonces que una base se caracteriza por poseer un par electrónico libre, mientras que un ácido posee átomos de hidrógeno "flojos" y fáciles de eliminar. En algunos casos la molécula posee ambas características, como es el de aquellas que pueden formar tautómeros (ver 2-b, de este mismo trabajo).

Si en un dado medio hay muchas moléculas que tienen tales pares electrónicos solitarios, habrá un proceso competitivo para la captación de protones, lo cual dará lugar a las ya mencionadas ligaduras hidrógeno. De acuerdo con esta formulación entonces, una ligadura hidrógeno está formada por un protón situado entre dos pares electrónicos solitarios (fig. 31).

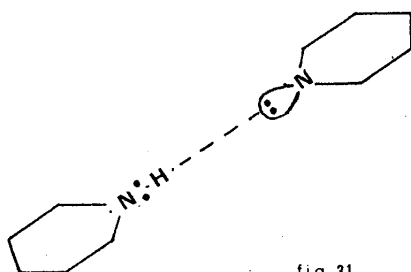


fig. 31

Ligadura hidrógeno entre
dos moléculas de piridina.

En la figura 32 pueden observarse las estructuras electrónicas aproximadas de átomos de nitrógeno e hidrógeno, tal como aparecen en algunos de los sistemas conjugados más comunes. La tabla II, por otra parte, da una idea de la distribución electrónica en los átomos de C, N, O y F, tal como aparece en esos grupos.

La última columna de la tabla indica el número de electrones π que contribuyen a la movilidad electrónica. La carga de estos, aún teniendo en cuenta las migraciones, es siempre aproximadamente menor que dos. En la tabla se puede observar también, como la potencia de la ligadura hidrógeno aumenta desde:

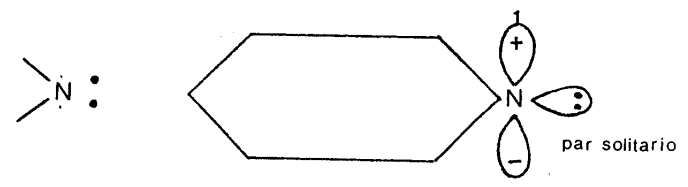


aún cuando puedan presentarse excepciones a esta regla tan elemental.

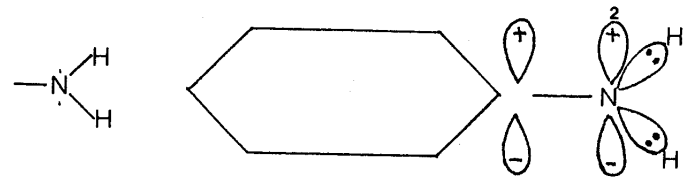
Como ya hemos visto, una sustancia altamente caracterizada por su facilidad para formar ligaduras hidrógeno, es el agua, en donde, de acuerdo a la formulación protón-electrón, el átomo de oxígeno posee un par electrónico solitario, fácilmente uti-

Nitrogeno en:

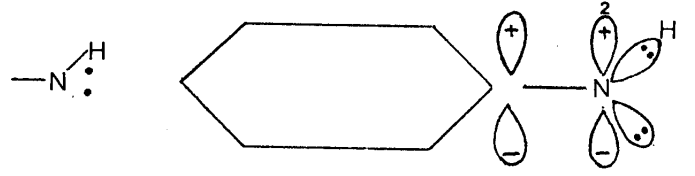
(1) anillo:



(2) grupo amino:

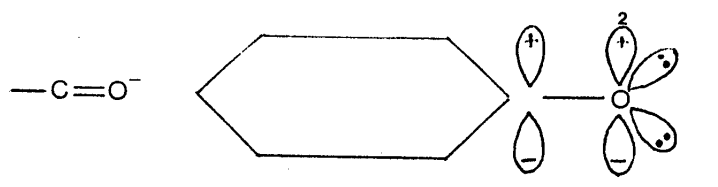


(3) grupo imino:



Oxigeno en:

(1) grupo ceto:



(2) grupo enol:

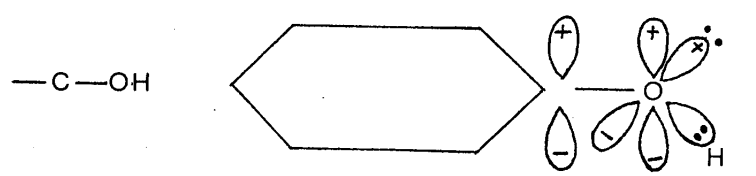


fig.32

Estructura electronica aproximada del hidrogeno y el nitrogeno. dentro de los grupos constituyentes de sistemas conjugados.

lizables, con lo cual la molécula tiende a captar un protón, formándose un ión hidronio H_3O^+ (fig.33). Como generalmente el protón es tomado de otra molécula de agua, la sustancia forma cadena, con ligaduras hidrógeno como puente (ver fig.26). En el agua, particularmente, esta característica es esencial para explicar las propiedades del fluido (Lenard, Jones y Pople, 1951; Pople, 1951).

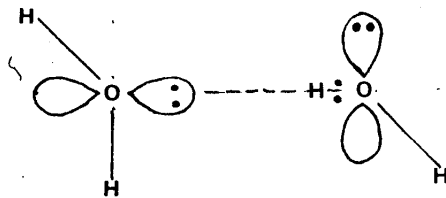


fig.33

Estructura esquemática de una molécula de agua.

Dado que en estas ligaduras el protón oscila entre dos pares solitarios, aparecerán dos posibles posiciones de equilibrio, una para cada par y, en las cercanías de cada uno de ellos (fig.34). Si estas posiciones son equivalentes es evidente que, bajo ciertas condiciones, el protón puede pasar de una a otra. Este pasaje, sin embargo no puede realizarse sin consecuencias, ya que la posición del protón influye en la estabilidad electrónica de toda la molécula, produciéndose entonces, para retornar al equilibrio, un fenómeno colectivo. En el caso del hielo, se ha demostrado (Pauling, 1939) que el pasaje protónico colectivo es de fundamental importancia en la entropía residual de la sustancia.



fig.34

Al hablar sobre tautómeros se mencionó la importancia de este particular isomerismo cuando se tratan de explicar ciertos fenómenos biológicos. Dado que la propiedad en sí está firmemente ligada a la capacidad de la molécula para formar ligaduras hidrógeno, se hace evidente que el estudio físico de este fenómeno es vital dentro de las disciplinas biológicas.

Cuando en 1911 L. Knorr logró aislar las formas tautoméricas "ceto" y "enol" del etil-etano-acetato, encontró también que, a temperatura ambiente, la sustancia ter-

daba semanas en volver al equilibrio tautomérico anterior, aunque el tiempo puede ser disminuido si hay protones disponibles.

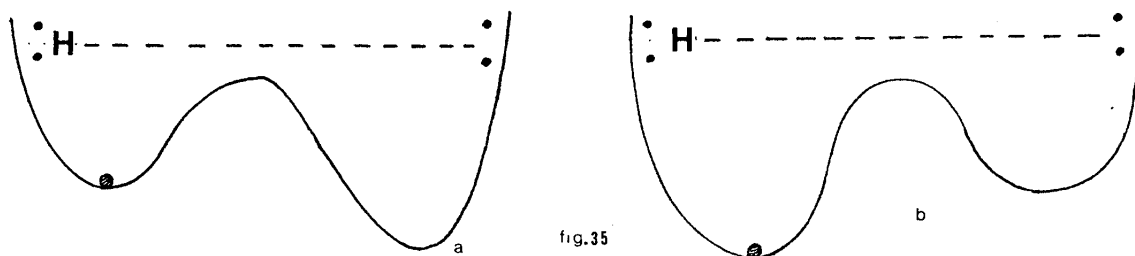
Dado que el intercambio protónico es el mecanismo general que poseen las sustancias con ligaduras hidrógeno, es sumamente importante tratar de descubrir de que manera la naturaleza protegió un código de tipo protónico de forma tal que se mantuviera estable durante miles de años. Este problema adquirió máxima importancia desde el momento en que se realizaron medidas exactas de las constantes de equilibrio (Kamur y al., 1955; Katrizky y Waring, 1962; 1963), ya que en contra de lo postulado por Watson y Crick al proponer su modelo, los tautómeros no son formas "raras", sino que poseen una incidencia bastante común.

Más adelante, al hablar sobre los errores en la réplica, se volverá sobre este tema y se lo discutirá más en detalle.

b) Teoría cuántica de la ligadura hidrógeno; efecto túnel:

El problema de un protón involucrado en una ligadura hidrógeno es esencialmente el mismo de una partícula sujeta a un campo potencial fijo.

Dado que cada par electrónico atrae al protón, podemos suponer que el efecto total sobre éste está representado por una doble curva potencial, cada una con su mínimo, tal como se muestra en la figura 35, en donde el mínimo corresponde a la posición clásica de equilibrio. Estos mínimos, no poseen necesariamente la misma profundidad, pudiendo presentarse tanto el caso simétrico como el antisimétrico. Clásicamente, la partícula se encontraría en uno de los pozos, excepto que, de alguna manera, adquiriese la energía necesaria para atravesar la barrera de potencial que separa a los mínimos.



Doble curva potencial típica producida por un protón en una ligadura hidrógeno.

En la naturaleza, sin embargo, las partículas atraviesan tales barreras, obser-

vándose por primera vez el fenómeno en la emisión espontánea de las sustancias radiactivas. Cuánticamente, este hecho es explicado mediante el llamado "efecto túnel", el cual se basa en la suposición de que el protón se comporte como un "paquete de onda", por analogía con las ondas electromagnéticas, las cuales, frente a una superficie de reflexión total no se reflejan totalmente en ella, sino que sufren una penetración parcial.

Los estudios sobre el oscilador armónico, en base a la teoría cuántica moderna, demostraron que la partícula puede existir fuera de los puntos de retorno clásicos (fig. 36). La formulación matemática de este hecho se basa en la hipótesis de que la energía cinética y la energía potencial no pueden ser determinadas simultáneamente con exactitud (Principio de Incerteza de Heisenberg).

Podemos explicar entonces, como una partícula puede pasar de un estado "permitido" a otro, también "permitido", a través de una barrera clásicamente "prohibida" (fig. 37), observando, además, que si bien el efecto está restringido en sus posibilidades, estadísticamente, la probabilidad es no nula.

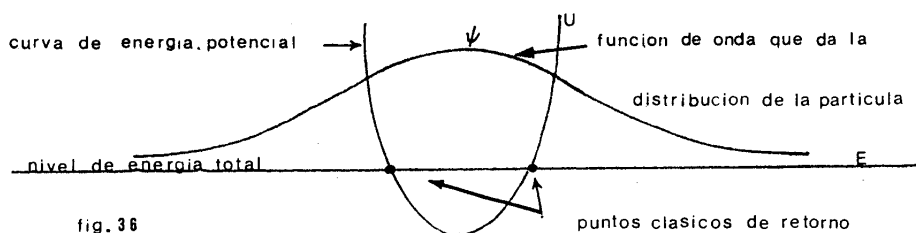


fig. 36

Curva de energía potencial y función de onda en el estado fundamental para un oscilador armónico.

El efecto fue usado por primera vez por Gamow (1928, a, b) y por Gurney y Condon (1929), independientemente uno de los otros, para explicar el fenómeno, ya nombrado, de la radiactividad. La vida media de la radiactividad abarca un rango de tiempo desde pocos segundos hasta miles de años, lo cual implica que la probabilidad de efecto túnel pase por todos los órdenes de magnitud.

Este efecto es sumamente importante en muchos campos de las ciencias naturales. En espectroscopia molecular, por ej., se sabe que es el causante del fenómeno de predissociación. Es usado, en física del estado sólido, en la construcción de ciertos semiconductores y se sospecha, con fundadas razones, que es el culpable de la corrosión, la cual parece deberse a una disminución de orden a través de partículas que sufren efecto túnel.

48

TABLA II

Atomo	Electrones de valencia	Grupo	Electrones σ		Electrones π
			Ligaduras simples	Pares solitarios	
C	4	anillo	3	-	1
N	5	anillo	2	2	1
	5	amino	3	-	2
N⁻	6	imino	2	2	2
O	6	enol	2	2	2
O⁻	7	ceto	1	2 + 2	2
F	7		1	2 + 2	2

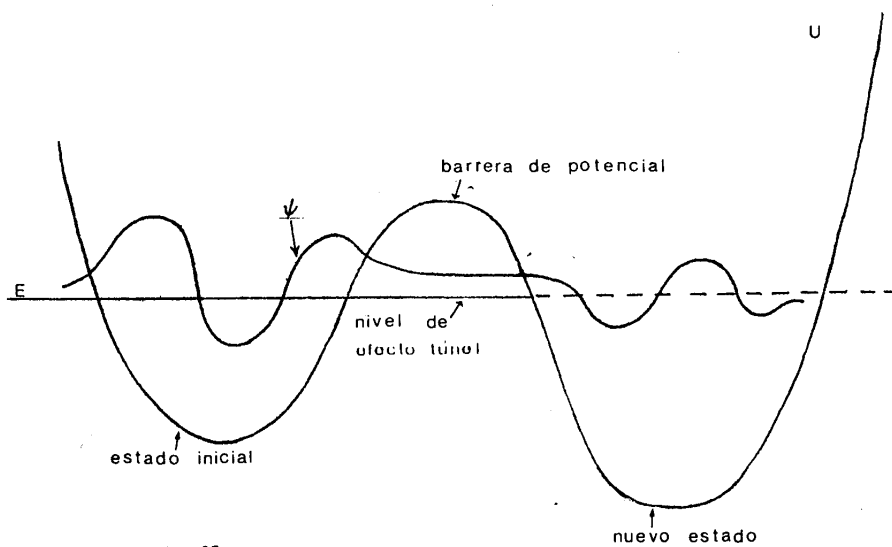


fig.37

Efecto túnel sobre un paquete de ondas a través de una región clásicamente prohibida.

En los procesos químicos normales, no es muy importante, ya que se realizan bajo condiciones tales que las partículas poseen suficiente energía como para pasar de un estado a otro, quedando restringida su acción a procesos bioquímicos. En este orden, aparentemente, el proceso de "amplificación biológica" está producido por partículas que sufren efecto túnel, pudiendo además mencionar como ejemplo, el ya visto de tautomerismo.

Volviendo al problema de la ligadura hidrógeno, la forma del doble pozo potencial quedó experimentalmente bien establecida desde el año 1959 (Bell y Barrow, 1959; Haas y Hornig, 1959; Zimmermann, 1959, 1961; Yoop y Zimmermann, 1962), por lo que la suposición de efecto túnel es la más adecuada.

Cuando el efecto túnel es resuelto desde el punto de vista cuántico, el coeficiente de transmisión para un pozo de potencial rectangular queda expresado como:

$$g \approx e^{-2k} \quad (4)$$

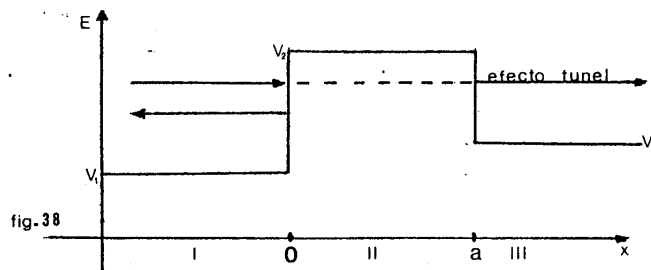
en donde k está definida por:

$$k = \frac{2\pi a}{h} \sqrt{2m(V_2 - E)} \quad (5)$$

con a : ancho del pozo.

V_2 : energía máxima del pozo.

E : " " de la partícula $< V_2$ (fig. 38)



Paquete de ondas desde la izquierda penetrando una barrera de potencial cuadrangular.

Si ahora cambiamos la zona de incidencia por un pozo de mínimo en V_1 , cualquier partícula que se encuentre en él tenderá a oscilar en su interior, golpeando contra las barreras. Si llamamos ν_1 al número de veces por unidad de tiempo que golpea la barrera derecha, la probabilidad que la atraviese, será:

$$s = \nu_1 \cdot g \quad (6)$$

Si uno trata el problema como el de un doble pozo potencial rectangular (fig. 39), encuentra que, a pesar de la mayor exactitud en el modelo matemático utilizado, los

resultados son totalmente análogos a los obtenidos por la consideración de un solo pozo potencial, por lo que se puede aceptar la validez general de la ecuación (6).

Si tratamos de mejorar nuestro modelo, debemos estudiar el caso de un pozo potencial de forma arbitraria. Un método que dá resultados muy buenos para una primera aproximación, es el denominado J.W.K.B (Jeffreys, 1923; Wentzel, 1926; Kramers, 1926; Brillouin, 1926, a, b).

En este método, dada la ecuación de Schrödinger para los estados estacionarios (unidimensional):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + V(x) \Phi = E \Phi \quad (7)$$

se supone que una solución aproximada de Φ estará dada por:

$$\Phi = A \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left(i \int k \cdot dx \right) + B \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left(-i \int k \cdot dx \right) \quad (8)$$

en donde se define:

$$k(x) = \frac{2\pi}{h} \cdot p(x) \quad (9)$$

siendo:
$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (10)$$

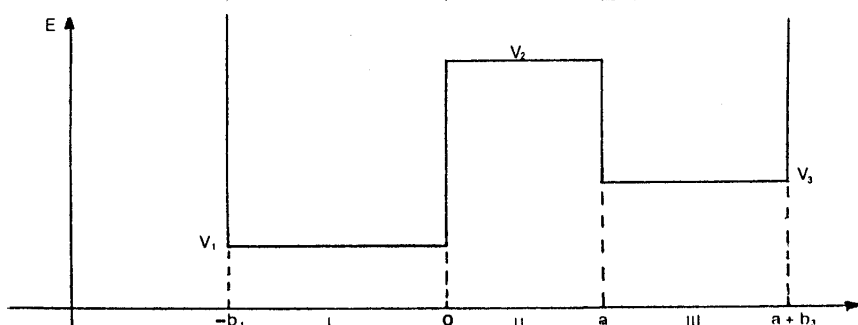


fig.39

Doble pozo de potencial rectangular.

El punto en que $k=0$ se denomina "punto de retorno" y, generalmente, está situado entre las regiones clásicamente permitidas y prohibidas.

La solución (8) presenta un comportamiento oscilatorio en las regiones "permitidas" y un comportamiento exponencial en las "prohibidas", al igual que lo que sucede en el caso de una barrera cuadrangular simple.

Lo más importante de este método es la fórmula de Jeffreys y Kramer, la cual conecta las soluciones a ambos lados de un punto de retorno (fig.40).

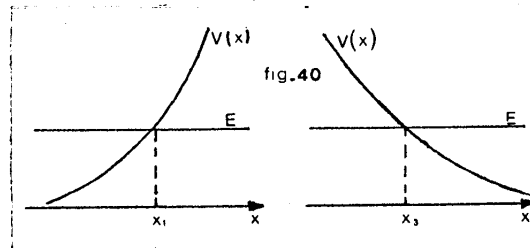
Para funciones reales, la fórmula toma la forma:

$$c_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \text{sen.} \left\{ \int_x^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{4} + \gamma_1 \right\} \longleftrightarrow$$

$$c_1 \cdot |k|^{-1/2} \left\{ \frac{1}{2} \cos. \gamma_1 \cdot \exp. \left(-\int_{x_1}^x |k| \cdot dx \right) + \text{sen.} \gamma_1 \cdot \exp. \left(+\int_{x_1}^x |k| \cdot dx \right) \right\} \quad (11) \text{ y:}$$

$$c_3 \cdot |k|^{-1/2} \left\{ \frac{1}{2} \cos. \gamma_3 \cdot \exp. \left(-\int_x^{x_3} |k| \cdot dx \right) + \text{sen.} \gamma_3 \cdot \exp. \left(+\int_x^{x_3} |k| \cdot dx \right) \right\} \longleftrightarrow$$

$$c_3 \cdot k^{-1/2} \cdot \text{sen.} \left\{ \int_{x_3}^x k \cdot dx + \frac{\pi}{4} + \gamma_3 \right\} \quad (12)$$



Los dos tipos de puntos de retorno en el metodo JWKB.

fórmulas que nos dan el comportamiento en las regiones permitidas clásicamente, mientras que para la región intermedia, "prohibida", a la cual le corresponden funciones complejas, se obtiene:

$$\alpha_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ -i \left(\int_x^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\} + \beta_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ +i \left(\int_x^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\}$$

$$\alpha_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ +\int_{x_1}^x |k| \cdot dx \right\} + \beta_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ -\int_{x_1}^x |k| \cdot dx \right\} \quad (13)$$

con las fórmulas de conexión:

$$\alpha_2 = \alpha_1 + \beta_1$$

$$\beta_2 = -\frac{1}{2} i (\alpha_1 - \beta_1) \quad (14)$$

alrededor de un punto de retorno. Para el otro, tenemos:

$$\alpha_3 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ +i \left(\int_{x_3}^x k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\} + \beta_3 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ -i \left(\int_{x_3}^x k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\}$$

$$\alpha_3 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ +\int_x^{x_3} |k| \cdot dx \right\} + \beta_3 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ -\int_x^{x_3} |k| \cdot dx \right\} \quad (15)$$

con sus correspondientes fórmulas de conexión:

$$\alpha_4 = \alpha_3 + \beta_3$$

$$\beta_2' = +\frac{1}{2}i(\alpha_2' - \beta_2) \quad (16)$$

Podemos ahora usar estas fórmulas para describir el comportamiento de una partícula en un doble pozo potencial, cuando la barrera tiene dos puntos de retorno (fig. 41). Consideremos para ello una onda simple, incidiendo desde la izquierda (fig. 42) y obtendremos, en primer lugar, el coeficiente de transmisión y luego los autovalores de la función de onda.

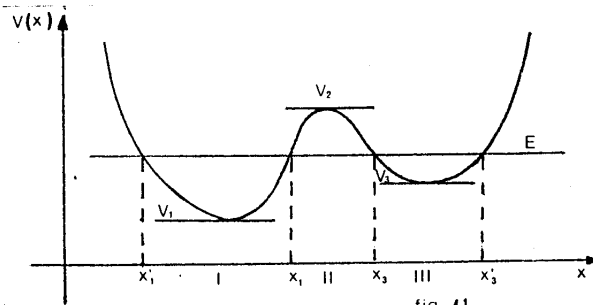


fig. 41
Típico doble pozo potencial.

Tenemos entonces una onda incidente para la región I:

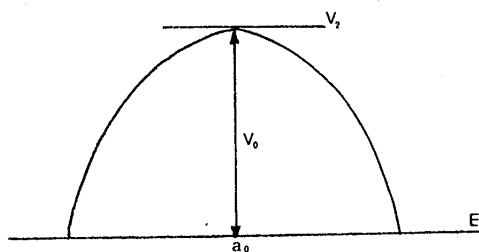


fig. 42

Barrera parabólica de potencial.

$$\alpha_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ i \left(\int_{x_1}^x k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\} \quad (17)$$

la cual es parcialmente transmitida dentro de la región III, en donde, como suponemos

$\beta_3 = 0$, tendremos:

$$\alpha_3 \cdot k^{-1/2} \cdot \exp. \left\{ i \left(\int_{x_3}^x k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right) \right\} \quad (18)$$

Dadas estas condiciones, el coeficiente de transmisión queda definido como:

$$g = \frac{|\alpha_3|^2}{|\alpha_1|^2} \quad (19)$$

Introduciendo la expresión:

$$K = \int_{x_1}^{x_3} |k| \cdot dx = \frac{2\pi}{h} \int_{x_1}^{x_3} \sqrt{2m [V(x) - E]} \cdot dx \quad (20)$$

y utilizando las fórmulas de conexión (14) y (15), obtenemos:

$$\begin{aligned} a_2 &= a_1 & ; & \quad \beta_2' = \frac{1}{2} i a_1 \\ a_2 &= \beta_2' \cdot e^{-K} & ; & \quad \beta_2 = a_2' \cdot e^K \\ a_2 &= a_1 + \beta_1 & ; & \quad \beta_2 = -\frac{1}{2} i (\alpha_1 - \beta_1) \end{aligned} \quad (21)$$

lo que dá la relación:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2i \left(\frac{1}{2} e^{-K} + 2e^K \right)^{-1}$$

obteniéndose por último:

$$g = \frac{e^{-2K}}{\left(1 + \frac{1}{4} e^{-2K}\right)^2} \approx e^{-2k} \quad (22)$$

expresión totalmente similar a la (4), obviando la diferencia en la definición del exponente.

En el caso en que el tope de la barrera es parabólico (fig.42), la integral dada por (20) es fácilmente evaluable, obteniéndose una diferencia máxima:

$$K_0 = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{2\pi}{h} \cdot a_0 \sqrt{2m(V_2 - E_0)} \quad (23)$$

que permite medir la energía en fracciones k de V_0 , tales que:

$$E = V_2 - k \cdot V_0$$

de donde:

$$K = k \cdot K_0 \quad (24)$$

esta expresión es la usualmente utilizada, debido a su simplicidad. Calcularemos ahora los autovalores de la función. Dada la asimetría del doble pozo potencial considerado, debemos tener en cuenta dos posibles intervalos (fig.43):

$$V_1 < E < V_2 \quad \text{y} \quad V_3 < E < V_2$$

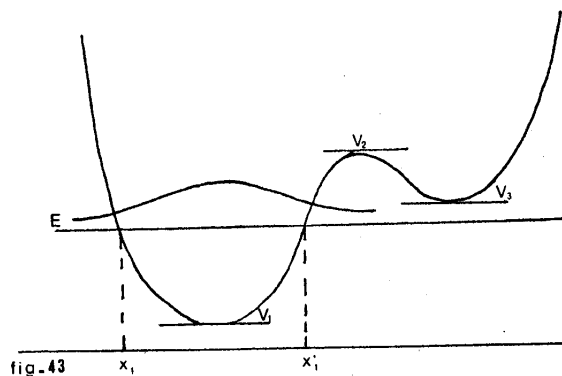


fig.43

Estados estacionarios de un doble pozo potencial considerando una energía por debajo del menor nivel de efecto túnel. ya que para $V_1 < E < V_2$, la partícula estará esencialmente localizada en el pozo de la izquierda; en $V_3 < E < V_2$ habrá efecto túnel a través de la barrera y, por último, para $E > V_2$, la partícula pasará de un lado al otro, sin ningún inconveniente.

En el primer intervalo, los puntos de retorno involucrados, serán: $x = x_1'$ y $x = x_1$, y las soluciones obtenidas para ellos se caracterizan por ser exponenciales

decrecientes. De acuerdo con la ecuación (11), para $x = x_1$, obtendremos:

$$c_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \text{sen} \left\{ \int_x^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{4} \right\} \leftarrow c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \exp. \left(- \int_{x_1}^x |k| \cdot dx \right) \quad (25)$$

y para el otro punto de retorno, teniendo en cuenta que se han invertido los sentidos de propagación:

$$- c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \exp. \left(- \int_x^{x_1} |k| \cdot dx \right) \rightarrow c_1 \cdot k^{-1/2} \cdot \text{sen} \left\{ - \int_{x_1}^x k \cdot dx - \frac{\pi}{4} \right\} \quad (26)$$

Dado que las expresiones para el interior del pozo deben coincidir (a menos de una constante de fase):

$$\int_x^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{4} = - \int_{x_1}^x k \cdot dx - \frac{\pi}{4} + (n+1)\pi$$

por lo tanto:

$$\int_x^{x_1} k \cdot dx + \int_{x_1}^x k \cdot dx = - \frac{\pi}{2} + (n+1)\pi = \pi n + \frac{\pi}{2} = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

es decir:

$$\int_{x_1}^{x_2} k \cdot dx = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (27)$$

expresión que coincide con la obtenida normalmente por medio del método J.W.K.B.

Consideraremos ahora el segundo intervalo, dentro del cual nos quedan cuatro puntos de retorno (fig.43), x_1, x_2, x_1' , y x_2' , y las soluciones deben ser tales que alrededor de x_1' y x_2' queden exponenciales decrecientes. Las constantes de fase en las regiones I y III serán γ_1 y γ_3 , y comparando las soluciones exponenciales de la región II, tal como hemos hecho en el caso anterior, usando las expresiones (11) y (12), obtenemos:

$$\frac{1}{2} \cdot c_1 \cdot \cos. \gamma_1 = c_2 \cdot \text{sen. } \gamma_2 \cdot e^K \quad (28)$$

$$c_1 \cdot \text{sen. } \gamma_1 = \frac{1}{2} \cdot c_2 \cdot \cos. \gamma_2 \cdot e^{-K}$$

lo que nos dá:

$$\text{tg. } \gamma_1 \cdot \text{tg. } \gamma_2 = \frac{1}{4} \cdot e^{-2K}$$

Utilizando por último las fórmulas de corrección (ec.(25) y ec.(26)), obtenemos:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= - \left(\int_{x_1'}^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{2} \right) \\ \gamma_3 &= - \left(\int_{x_2}^{x_2'} k \cdot dx + \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad (29)$$

ya que en este caso las expresiones de corrección quedan:

$$- c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \exp. \left(- \int_{x_1}^{x_1'} |k| dx \right) \rightarrow c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \text{sen.} \left\{ \int_x^{x_1} k \cdot dx + \int_{x_1'}^{x_1} k \cdot dx - \frac{\pi}{4} \right\}$$

y:

$$c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \text{sen.} \left\{ \int_{x_2}^x k \cdot dx + \int_x^{x_2'} k \cdot dx - \frac{\pi}{4} \right\} \rightarrow c_1 \cdot |k|^{-1/2} \cdot \exp. \left(- \int_{x_1'}^{x_2} |k| dx \right) \cdot \frac{1}{2}$$

Reemplazando γ_1 y γ_2 en (28) y de acuerdo a los resultados obtenidos en (29)

llegamos por último a la condición cuántica:

$$\text{tg.} \left(\int_{x_1'}^{x_1} k \cdot dx + \frac{\pi}{2} \right) \cdot \text{tg.} \left(\int_{x_2}^{x_2'} k \cdot dx + \frac{\pi}{2} \right) = \frac{1}{4} \cdot e^{-2k} \quad (30)$$

c) Efecto túnel y su dependencia de la temperatura.

Veremos ahora, en forma muy general, como depende la probabilidad de que se produzca efecto túnel, de la temperatura. Para ello, consideraremos una partícula de masa m , la cual está situada en un doble pozo potencial. Supondremos además que este doble pozo mantiene una débil interacción térmica con un medio que se mantiene a una temperatura T .

El estado térmico final de equilibrio es una distribución de Boltzmann sobre los posibles niveles de energía, E_0, E_1, \dots, E_n , del pozo, caracterizada por el factor de población:

$$e^{-E_n/kT} \quad (31)$$

donde $k = 8.6167 \times 10^{-5} \text{ e.V/}^\circ\text{C}$ es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Introducimos ahora la función de partición Z y la energía libre F , para lo cual definimos la degeneración ω_n del estado E_n :

$$Z = \sum_n \omega_n \cdot e^{-E_n/kT} = \text{tr.} \left\{ e^{-H_0 p/kT} \right\} \quad (32)$$

$$F = -kT \cdot \ln Z$$

La probabilidad de encontrar a la partícula en el estado E_n , será entonces:

$$\begin{aligned} P_n &= \omega_n \cdot e^{-E_n/kT} \cdot Z^{-1} \\ &= \omega_n \cdot e^{-(E_n - F)/kT} \end{aligned} \quad (33)$$

Como nuestro interés se centra fundamentalmente en la distribución relativa de la partícula, haremos uso, ante todo, del factor de Boltzmann (ec.31) y calcularemos además de la distribución de energías, la probabilidad de distribución sobre los

dos pozos. Para ello consideraremos un doble pozo potencial con la partícula situada en la zona izquierda (fig.44).

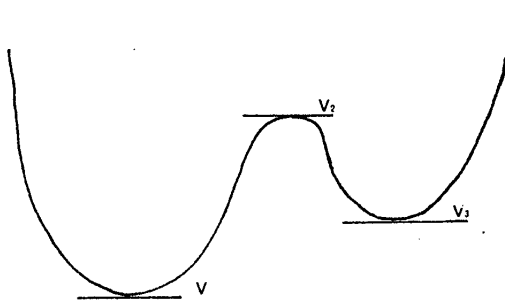


fig.44

Doble pozo potencial.

Distinguiremos ahora entre dos tipos de efecto túnel: "rápido" y "lento". Llamaremos efecto túnel lento a aquel en que el lado izquierdo llega a un equilibrio térmico aproximado (supuesta en él la partícula) y que, cuando al cabo del tiempo, la partícula atraviese la barrera, el sistema se aproximará al estado de equilibrio final. En el otro caso, el del efecto túnel rápido, la partícula atraviesa la barrera en forma inmediata, de manera tal que el sistema vá directamente al estado térmico final sobre el doble pozo completo.

De acuerdo con esto, se hace evidente que la distribución dependerá de la relación que exista entre el "tiempo de efecto túnel" y el tiempo necesario para llegar al equilibrio térmico y por ello es que discutiremos en mayor detalle el concepto de "tiempo de efecto túnel".

c₁) Efecto túnel a través de un pozo simple.

Consideraremos primero un doble pozo potencial, pero suponiendo que en el lado derecho no se produce efecto túnel (fig.45)

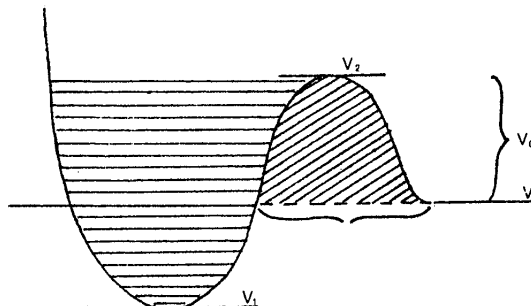


fig.45

Pozo potencial simple con un gran número de niveles de efecto túnel.

Para simplificar, consideraremos un potencial parabólico, que responde a la ecuación: $\alpha (x - X_0)^2 / 2$. Clásicamente, una partícula confinada en ese pozo se comportaría como un oscilador armónico de frecuencia $\nu_0 = (\alpha / 4 \pi m)^{1/2}$. Cuánticamente, tenemos un "paquete de onda" que golpea la barrera ν_0 veces por segundo. Dado que por cada choque existe una probabilidad de transmisión g , la fracción de partícula que sufrirá efecto túnel por segundo, a un dado nivel de energía, será:

$$c_0 = \nu_0 \cdot g \quad (34)$$

siempre que la partícula "entera" golpee la barrera en ese tiempo.

La magnitud c_0 se denomina "razón de efecto túnel", mientras que su inversa:

$$\tau_0 = 1/c_0 = 1/\nu_0 \cdot g \quad (35)$$

se denomina "tiempo de efecto túnel" o de "Tunelificación".

Suponiendo que g es muy pequeño, es decir $g \ll 1$, a cada choque, la población de un nivel de energía particular decrecerá como $(1 - g)$, por lo que al cabo de p choques el decrecimiento puede ser descrito como $(1 - g)^p$. Si la población original de ese nivel es a , al cabo de un tiempo t , la población será:

$$n_0(t) = a \cdot (1 - g)^{\nu_0 t} \quad (36)$$

expresión que representa una función escalón. Sin embargo, dado que hemos supuesto que $g \ll 1$, podemos escribir la ecuación (36) como:

$$(1 - g) = \left(1 - \frac{1}{g^{-1}}\right) \Rightarrow (1 - g)^{\nu_0 t} = \underbrace{\left[\left(1 - \frac{1}{g^{-1}}\right)^{1/g} \right]}_{(I)} g^{\nu_0 t}$$

y, como por definición $(I) = e^{-1}$

$$n_0(t) = a \cdot e^{-c_0 t} \quad (37)$$

expresión mucho más útil, ya que es continua y tiene también derivadas continuas. En particular, la ec. 37 satisface la ecuación diferencial:

$$\frac{dn_0}{dt} = -c_0 n_0 \quad (38)$$

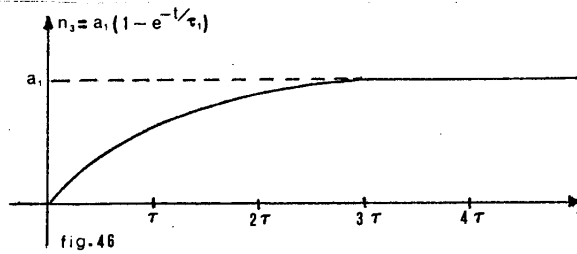
Relación que simplifica enormemente todo el problema del efecto túnel. Entonces, al cabo de un tiempo t , el factor de población que ha pasado la barrera será:

$$n_0(t) = a \cdot (1 - e^{-t/\tau_0}) \quad (39)$$

y para $t \ll \tau_0$, la ec. 39 nos queda:

$$n_0(t) \simeq a \cdot c_0 \cdot t$$

De acuerdo con todo esto, el "tiempo de tunelización" definido por la ecuación 35, será el necesario para que la población original del nivel decrezca en un factor e^{-1} (fig.46).



Efecto túnel hacia afuera de un pozo potencial simple en función del tiempo.

Consideraremos ahora el caso del efecto túnel lento, es decir aquel en que el tiempo τ de efecto túnel (o de tunelización) es grande comparado con el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio térmico con el entorno en el cual está situado. En este caso, se debe establecer primero un equilibrio aproximado en el pozo de la izquierda, el cual, de acuerdo con lo ya visto estará caracterizado por una distribución de Boltzmann, tal que siendo P_1 la población original del nivel fundamental del pozo de la izquierda, la población final quedará caracterizada por:

$$P_n = P_1 \cdot e^{-(E_n - E_1)/kT} \quad (40)$$

El coeficiente de transmisión g , queda definido por una combinación de las ecuaciones (22) y (24):

$$g = \exp. \left(-\frac{\hbar^2}{h} k \cdot a_0 \sqrt{2mV_0} \right) \quad (41)$$

en donde el factor \hbar aparece debido a la forma de la curva (parabólica).

De ahora en más usaremos también que:

$$E_n = E = V_2 - x V_0$$

en donde $x = 1$ corresponde al fondo de la barrera y $x = 0$ al tope de la misma.

Como hemos dicho antes, para $t \ll \tau$, la población del nivel $E = V_2 - x V_0$ que pasa a través de la barrera, estará dada por:

$$n_n(t) \simeq a_1 \cdot c_1 \cdot t = a_1 \cdot \nu \cdot g \cdot t$$

o, reemplazando g por su valor en la ec. (41):

$$n_n(t) = a_1 \cdot \nu \cdot t \cdot \exp. \left(-\frac{\hbar^2}{h} k \cdot a_0 \sqrt{2mV_0} \right)$$

Si introducimos además el factor de Boltzmann, ec. (40), y la definición de E_n , obtenemos finalmente:

$$n_n(t) = \nu \cdot t \cdot P_1 \cdot \exp. \left\{ -\frac{(V_2 - V_1)}{kT} + x \left(\frac{V_1}{kT} - \frac{\hbar^2}{h} a_0 \sqrt{2mV_0} \right) \right\} \quad (42)$$

Como el factor de Boltzmann decrece al acercarnos al tope de la barrera, es evidente que el efecto túnel se facilita a medida que V_1 se aproxime a V_2 .

Para una dada temperatura, denominada "temperatura característica", T_0 , ambos efectos se anulan. Esta temperatura queda definida por la relación:

$$\frac{\pi^2}{h} \cdot a_0 \sqrt{2 m V_0} = \frac{V_0}{k T_0} \quad (43)$$

lo que nos dá su valor en función de las propiedades de la barrera:

$$T_0 = \frac{h \sqrt{V_0 / 2 m}}{\pi^2 k a_0} \quad (44)$$

Dado que T_0 puede ser usada para caracterizar los elementos fundamentales del efecto túnel, la expresión (42) puede ser reescrita como:

$$n_1(t) = \nu_1 \cdot P_1 \cdot t \cdot \exp. \left\{ - \frac{(V_2 - V_1)}{k T} + \frac{x V_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (45)$$

Tendremos entonces que:

$$T < T_0 \left\{ \begin{array}{l} x = 1 \text{ (base): efecto túnel máximo.} \\ x = 0 \text{ (tope): efecto túnel mínimo.} \end{array} \right.$$

y, para $T > T_0$, la situación se invierte. Dado que para los procesos orgánicos T nunca es muy grande, nosotros consideraremos solamente el primer caso.

Estamos ahora en condiciones, entonces, de evaluar el efecto túnel total durante un tiempo t , cuando $t \ll \tau$ y $T \ll T_0$. Suponiendo un nivel espacial promedio, $h \nu_1$, tal que $\Delta x = \frac{h \cdot \nu_1}{V_0}$, para $1, 1 - \Delta x, 1 - 2\Delta x, \dots$, la ec. 45 formará una progresión geométrica de razón:

$$\exp. \left\{ - \frac{h \nu_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \quad (46)$$

la cual tiene una suma aproximada:

$$N_1(t) = c_{1/x=1} \cdot t \cdot P_1 \cdot e^{-\frac{(V_2 - V_1)}{k T}} \cdot \frac{1 - \exp. \left\{ - \frac{V_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}}{1 - \exp. \left\{ - \frac{h \nu_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}} \quad (47)$$

Esta última expresión nos dice que:

$$\ln(N_1 / P_1 t) \approx \ln c_{1/x=1} - \frac{V_2 - V_1}{k T} + \dots \quad (48)$$

la cual, si T es muy pequeño, es decir para grandes valores de $1/kT$ puede ser cortada en el segundo término.

Un estudio experimental de $\ln(N_1 / P_1 t)$, puede llegar a dar información esencial acerca del valor de g (ec. 41), lo cual es sumamente importante para el estudio del efecto túnel.

Veremos ahora como es posible estimar la frecuencia de choque ν_1 . El hamilton

niano para el oscilador armónico, en la parte izquierda del pozo, está dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} a_1 (x - x_1)^2 \quad (49)$$

Si la distancia entre los dos puntos clásicos de retorno es $2b_1$, (estado fundamental), tendremos la relación: $E_1 = \frac{1}{2} a_1 b_1^2 = \frac{h \nu_1}{2}$. Entonces, como $a_1 = 4\pi^2 m \nu_1^2$:

$$a_1 = \frac{h \nu_1}{b_1^2} \quad 4\pi^2 m \nu_1^2 = \frac{h \nu_1}{b_1^2}$$

$$\nu_1 = \frac{h}{4\pi^2 m b_1^2} \quad (50)$$

Otro modo de obtener esta expresión, consiste en utilizar el principio de Incerteza de Heisenberg, suponiendo que la incerteza en la posición de la partícula está dada por $\Delta x = b_1 \sqrt{2}$, ya que:

$$\Delta x \cdot \Delta p \leq \frac{h}{2\pi} \quad , \text{ por lo tanto, como: } \frac{p^2}{2m} = h \nu_1 \quad \Delta p = \sqrt{2 m h \nu_1}$$

y suponiendo igualdad:

$$\sqrt{2 m h \nu_1} \cdot \frac{b_1}{\sqrt{2}} = \frac{h}{2\pi} \quad \cancel{2} m \cancel{h} \nu_1 \frac{b_1^2}{2} = \frac{h^2}{4\pi^2}$$

$$\nu_1 = \frac{h}{4\pi^2 m b_1^2}$$

resultado que coincide con el anterior.

Si se conoce la forma exacta del pozo, es posible determinar la frecuencia de oscilación ν_1 para cada nivel. Se debe distinguir, por supuesto, entre la frecuencia de Bohr, E/h , para el nivel, y la frecuencia de choque ν_1 , de la cual hemos venido hablando.

c₂) Efecto túnel a través de un doble pozo potencial.

Habiendo estudiado ya los conceptos fundamentales de efecto túnel, podemos entrar en el estudio más detallado del efecto en un doble pozo potencial, dándole más importancia al efecto túnel "por retorno", en donde la partícula regresa desde el pozo más superficial al más profundo.

Suponemos entonces que a tiempo $t = 0$ la población a distribuir está enteramente en el pozo de la izquierda, teniendo una parte a_1 de esa población un nivel específico de energía E , y respondiendo a un coeficiente de transmisión $g = g(E)$. A un tiempo t , esta población estará dividida, con $n_1(t)$ a la izquierda y $n_2(t)$ a la derecha, siendo: $n_1(t) + n_2(t) = a_1$.

El primer interrogante será, entonces, como se ha dividido la población a_1 al cabo del tiempo t . Para responder a esta pregunta, usaremos la ley de aditividad de las probabilidades de transición (otro modo de resolver este problema es por medio de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo).

Las razones de "tunelización" para ambos pozos, serán:

$$c_1 = \nu_1 \cdot g \quad \text{y} \quad c_2 = \nu_2 \cdot g \quad (51)$$

y por una generalización de la ec. (38), obtenemos:

$$\begin{cases} \frac{du_1}{dt} = -c_1 \cdot n_1 + c_2 \cdot n_2 \\ \frac{du_2}{dt} = c_1 \cdot n_1 - c_2 \cdot n_2 \end{cases} \quad (52)$$

Para las condiciones iniciales ya especificadas:

$$n_1(0) = a_1 \quad ; \quad n_2(0) = 0$$

se obtienen las soluciones:

$$\begin{cases} n_1(t) = \frac{c_2 \cdot a_1}{c_1 + c_2} + \frac{c_1 \cdot a_1}{c_1 + c_2} e^{-(c_1 + c_2)t} \\ n_2(t) = \frac{c_1 \cdot a_1}{c_1 + c_2} + \frac{c_2 \cdot a_1}{c_1 + c_2} e^{-(c_1 + c_2)t} \end{cases} \quad (53)$$

El tiempo $\tau_{1,2} = (c_1 + c_2)^{-1}$ puede ser considerado como "tiempo de tunelización" o de "relajación" para el doble pozo completo. En la figura 47 se muestra el carácter de estas soluciones para el caso particular en que $c_1 = c_2$.

Si $t \ll \tau_{1,2}$, es posible desarrollar en serie, con lo que la parte de la población que sufre el efecto túnel estará dada por:

$$n_1 \approx a_1 \cdot c_1 \cdot t - a_1 \cdot c_1 \cdot (c_1 + c_2) \frac{t^2}{2} + \dots \quad (54)$$

en donde es posible despreciar los términos superiores. El primer término, nos dará entonces el efecto túnel de izquierda a derecha, mientras que el segundo corresponde a las partículas que sufren efecto túnel por retroceso.

Para $t \gg \tau_{1,2}$, las soluciones se aproximen muy rápidamente a un valor constante (fig. 47):

$$n_1 = \frac{a_1 \cdot \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad ; \quad n_2 = \frac{a_1 \cdot \nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \quad (55)$$

Esto significa que para $t \gg \tau_{1,2}$, la población que sufre efecto túnel es prácticamente independiente del coeficiente de transmisión, es decir, de las características de la barrera y de la masa m de la partícula, lo cual implica que hay un equilibrio térmico bastante bueno sobre los niveles de energía de ambos pozos, con la población de cada nivel dividida según la razón $\nu_2 : \nu_1$, sobre los dos pozos.

Este resultado es sumamente importante para el caso en que la barrera es muy alta, es decir cuando la probabilidad de transferencia por encima de la barrera es

despreciable respecto a la probabilidad por efecto túnel. Si $t \gg \tau$, la masa no aparece y es casi imposible distinguir cual es la influencia, en el efecto túnel total, de partículas de masa tan diferente como son los protones y los deuterones (Pollard y Semke, 1965; Löwdin, 1965).

Los estudios en detalle, entonces, son solo posibles para $t \ll \tau$, en cuyo caso, si t es muy pequeño:

$$n_+(t) \simeq a_+ \cdot c_+ \cdot t$$

lo cual nos dice que el nivel de población no está mayormente afectado por el efecto de retroceso, valiéndose entonces la expresión (42), obtenida para un pozo simple. Podemos decir así, que en el caso del efecto túnel lento, se establece primero un equilibrio térmico aproximado en el lado izquierdo del pozo, estando la transmisión total de partículas regulada por las expresiones (47) y (48). Cuando $t \simeq \tau$, es necesario hacer un estudio particular del problema.

d) Datos acerca del efecto túnel protónico en una ligadura hidrógeno.

Daremos ahora una idea muy somera de las magnitudes implicadas en el caso particular de efecto túnel que despierta nuestro interés. Para ello, trabajaremos en base al sistema atómico de unidades, en el cual:

$$\begin{aligned} \text{carga del electrón: } e &= 1 & \frac{h}{2\pi} &= 1 \\ \text{masa del electrón: } m_e &= 1 \\ \text{masa del protón: } m_p &= 1840 \\ \text{masa del deuterón: } m_d &= 3680 \end{aligned}$$

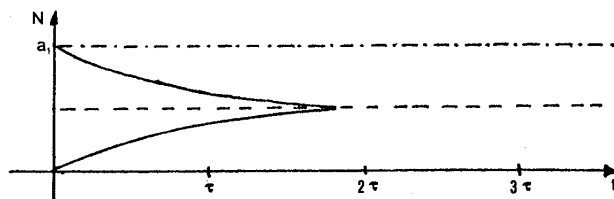


fig.47

Cambio de población, en un nivel, por efecto túnel en un doble pozo potencial.

La unidad de longitud es 1 Bohr = 0.52917 \AA y la de energía es 1 Hartree = 27.2097 e.V.

En unidades atómicas, entonces, el coeficiente de transmisión será (ec.41):

$$g = \exp. \left(-\frac{\pi}{2} \cdot x \cdot a_0 \sqrt{2 m V_0} \right) \quad (56)$$

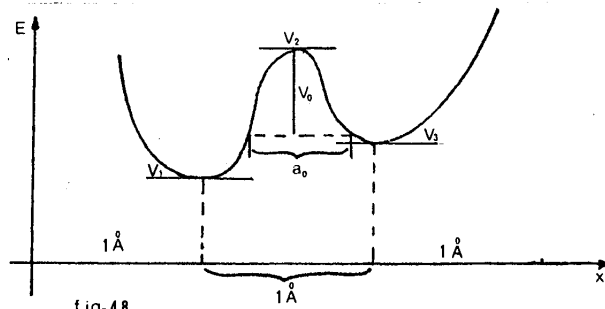
y si además expresamos la distancia a_0 , de tunelificación en \AA , y la barrera V_0 en e.V obtenemos:

$$g = \exp. (- 0.80478 x . a_0 \sqrt{m V_0}) \quad (57)$$

(Recordemos que x era el parámetro usado para definir las energías entre el tope y la base: $E = V_2 - x V_0$, con $x = 0$ y $x = 1$, respectivamente). De acuerdo con todo esto se obtiene:

$$g = \begin{cases} \text{(electrón)} & e^{-0.80478 \cdot a_0 \sqrt{V_0}} = 10^{-0.34951 a_0 \sqrt{V_0}} \\ \text{(protón)} & e^{-34.525 \cdot a_0 \sqrt{V_0}} = 10^{-14.994 a_0 \sqrt{V_0}} \\ \text{(deuterón)} & e^{-48.825 \cdot a_0 \sqrt{V_0}} = 10^{-21.213 a_0 \sqrt{V_0}} \end{cases} \quad (58)$$

Tomando los datos experimentales, la longitud de las ligaduras hidrógeno varía entre 2.5 \AA y 3 \AA . Aquí, tomaremos solo el último valor, suponiendo además que se encuentra dividida entre los puntos de equilibrio (fig.48). La longitud a_0 varía entre 0.8 \AA y valores más pequeños, los cuales dependen de la asimetría entre los dos pozos. En este caso, consideraremos los valores 0.8 \AA , 0.6 \AA y 0.4 \AA , como típicos.



Doble pozo potencial típico generado por un protón en una ligadura hidrógeno.

Con respecto a la frecuencia para el protón, la ec.50 toma la forma:

$$\nu_1 = \frac{1.0013}{b_1^2} \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (59)$$

en donde $2b_1$ es la distancia entre los dos puntos de retorno, en unidades Å . Teniendo en cuenta el largo de la ligadura y la forma del pozo, es razonable tomar un valor $2b_1 \approx 0.6 \text{ \AA}$, lo que da un valor de $\nu_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ y una energía de espaciamiento 0.04 e.V. , valores que coinciden con experiencias en el infrarrojo. En las tablas incluidas a continuación (Löwdin, 1966), se han tomado en forma totalmente arbitraria y, como punto de referencia: $\nu_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1} \implies h \nu_1 = 0.04135 \text{ e.V}$

En la Tabla III se han tabulado las razones de efecto túnel y los tiempos de tunelización para el electrón, protón y deuterón, en el fondo de la barrera ($x = 1$) y, para valores de $a_0 \sqrt{V_0}$ entre 0 y 2 e.V. Es de notar que, en el caso del protón, para variaciones tan pequeñas de los parámetros, los tiempos presentan variaciones desde 10^{-13} s hasta 10^{17} s , siendo este último del orden de vida del universo. Los valores para electrones y deuterones, los cuales se incluyen para realizar comparaciones, fue-

TABLA III

Razones c_1 y tiempos $\tau_1 = 1/c$ de efecto túnel, para el electrón, protón y deuterón, en función del parámetro $a\sqrt{V_0}$ (a_0 en Å y V_0 en e.V.)^a

$a\sqrt{V_0}$	Electrón	Protón		Deuterón	
	$^{10}\log.c_1$	$^{10}\log.c_1$	τ_1	$^{10}\log.c_1$	τ_1
0	14.6324	13.0	10^{-13} s	12.8505	10^{-13} s
0.1	14.5975	11.5	$10^{-11.5}$ s	10.7292	10^{-11} s
0.2	14.5625	10.0	10^{-10} s	8.6079	10^{-9} s
0.3	14.5276	8.5	$10^{-8.5}$ s	6.4866	10^{-6} s
0.4	14.4926	7.0	10^{-7} s	4.3653	10^{-4} s
0.5	14.4577	5.5	$10^{-5.5}$ s	2.2440	10^{-2} s
0.6	14.4227	4.0	10^{-4} s	0.1227	1.3 s
0.7	14.3878	2.5	10^{-2} s	- 1.9986	2 min.
0.8	14.3528	1.0	10^{-1} s	- 4.1199	3.7 hs.
0.9	14.3178	- 0.5	3 s	- 6.2412	20 días
1.0	14.2829	- 2.0	2 min.	- 8.3625	8 años
1.1	14.2479	- 3.5	53 min.	- 10.4838	10^3 años
1.2	14.2130	- 5.0	1.16 días	- 12.6051	1.3×10^5 años
1.3	14.1781	- 6.5	1.22 meses	- 14.7264	1.7×10^7 años
1.4	14.1431	- 8.0	3 años	- 16.8477	2.2×10^9 años
1.5	14.1082	- 9.5	100 años		
1.6	14.0732	-11.0	3000 años		
1.7	14.0383	-12.5	10^5 años		
1.8	14.0033	-14.0	3×10^6 años		
1.9	13.9684	-15.5	10^8 años		
2.0	13.9334	-17.0	3×10^9 años		

a: Electrón: $\log.c_1 = 14.6384 - 0.34951 \cdot a_0 \sqrt{V_0}$

Protón: " " = $13 - 15 \cdot a_0 \sqrt{V_0}$

Deuterón: " " = $12.8505 - 21.213 \cdot a_0 \sqrt{V_0}$

$\tau_1 \approx 10^{-14}$ s.

TABLA IV

Razones c_1 de efecto túnel y temperaturas características T_0 , para protones, como funciones de V_0 (e.V) para distintos valores de a_0 .

V_0	$a_0 = 0.8 \text{ \AA}$		$a_0 = 0.6 \text{ \AA}$		$a_0 = 0.4 \text{ \AA}$	
	$10 \log c_1$	T_0	$10 \log c_1$	T_0	$10 \log c_1$	T_0
0	13.0000	0	13.0000	0	13.0000	0
0.1	9.2052	132.88	10.1539	177.18	11.1026	265.77
0.2	7.6335	187.92	8.9751	250.57	10.3167	375.85
0.3	6.4274	230.16	8.0705	306.88	9.7137	460.32
0.4	5.4105	265.76	7.3079	354.35	9.2052	531.53
0.5	4.5147	297.13	6.6360	396.18	8.7573	594.27
0.6	3.7048	325.49	6.0286	433.99	8.3524	650.99
0.7	2.9601	351.57	5.4701	468.76	7.9800	703.15
0.8	2.2668	375.85	4.9501	501.13	7.6334	751.70
0.9	1.6158	398.65	4.4619	531.53	7.3079	797.30
1.0	1.0000	420.21	4.0000	560.28	7.0000	840.43
1.1	0.4144	440.72	3.5608	587.63	6.7072	881.45
1.2	0.8552-1	460.32	3.1414	613.76	6.4276	920.64
1.3	0.3176-1	479.12	2.7382	638.82	6.1588	958.24
1.4	0.8016-2	497.20	2.3512	662.93	5.9008	994.41
1.5	0.3036-2	514.65	1.9777	686.20	5.6518	1029.31
1.6	0.8212-3	531.53	1.6159	708.70	5.4106	1063.07
1.7	0.3544-3	547.89	1.2658	730.52	5.1772	1095.79
1.8	0.9008-4	563.78	0.9256	751.59	4.9504	1127.56
1.9	0.4592-4	579.22	0.5944	772.29	4.7296	1158.45
2.0	0.0296-4	594.27	0.2722	792.36	4.5148	1188.55
3.0	0.2148-8	727.83	0.4111-3	970.43	2.6074	1455.67
4.0	0.0000-11	840.43	0.0000-5	1120.56	1.0000	1680.86
	$420.21 \sqrt{V_0}$		$560.28 \sqrt{V_0}$		$840.43 \sqrt{V_0}$	

$$a: \quad 10 \log c_1 = 13.15 \cdot a_0 \cdot \sqrt{V_0} \quad ; \quad T_0 = 336.17 \cdot \sqrt{V_0} / a_0$$

TABLA V

Factor de Boltzman $B = \exp(-\Delta V/kT)$, para $T = 273^\circ\text{K}$, 310°K y 373°K , en función de ΔV (e.V).

ΔV	$T = 273^\circ\text{K}$	$T = 310^\circ\text{K}$	$T = 373^\circ\text{K}$
	$^{10}\log.B$	$^{10}\log.B$	$^{10}\log.B$
0	0	0	0
0.1	- 1.846	- 1.626	- 1.351
0.2	- 3.692	- 3.252	- 2.702
0.3	- 5.538	- 4.878	- 4.053
0.4	- 7.384	- 6.504	- 5.404
0.5	- 9.230	- 8.130	- 6.756
0.6	-11.076	- 9.756	- 8.106
0.7	-12.922	-11.382	- 9.457
0.8	-14.768	-13.008	-10.808
0.9	-16.614	-14.634	-12.159
1.0	-18.460	-16.260	-13.510
1.5	-27.690	-24.390	-20.265
2.0	-36.920	-32.520	-27.020
2.5	-46.150	-40.650	-33.775
3.0	-55.380	-48.780	-40.530
3.5	-64.610	-56.910	-47.285
4.0	-73.840	-65.040	-54.040
4.5	-83.070	-73.170	-60.795
5.0	-92.300	-81.300	-67.550
	-18.46 ΔV	-16.26 ΔV	-13.51 ΔV

ron calculados por analogía clásica, usando $v = \sqrt{1840}$, para el electrón y $v = v_0/\sqrt{2}$ para el deuterón.

En la Tabla IV se dan las razones de tunelificación y la temperatura característica T_0 , como funciones de V_0 , pero solo para el protón y para los tres valores ya mencionados de a_0 : 0.8 Å, 0.6 Å y 0.4 Å, habiéndose modificado la ec.44 de acuerdo con el sistema atómico:

$$T_0 = 336.17 \frac{\sqrt{V_0}}{a_0} \tag{60}$$

En esta Tabla es posible observar que aún pequeñas variaciones de a_0 dan variaciones bastantes grandes en las razones de tunelificación, lo que implica que un estudio más detallado debe incluir el efecto de las vibraciones térmicas de las moléculas que participan en la ligadura hidrógeno que se está considerando.

En la Tabla V, por último, se da el factor de Boltzmann como una función de las diferencias de energías potenciales, ΔV , tomadas en e.V y considerando algunas temperaturas especiales. El factor de Boltzmann se escribió en la forma:

$$B = e^{-\Delta V/kT} = 10^{-K'' \cdot \Delta V} \tag{61}$$

en donde: $K'' = (\log_{10} e)/kT = 5040/T$

Para tener una idea de los posibles valores de K'' en sistemas biológicos, digamos que para la temperatura de fusión y vaporización del agua, los valores son $K'' = 18.46$ y $K'' = 13.51$, respectivamente, mientras que para el cuerpo humano ($T \approx 310^\circ K$), $K'' = 16.26$.

Al estudiar un doble pozo potencial, los dos factores de Boltzmann más importantes son los asociados a la barrera de potencial total: $(V_2 - V_1)$, conocido como $B_{1,2}$ y el asociado a la diferencia de energía $(V_3 - V_1)$, o factor $B_{1,3}$, entre dos mínimos. Como la fracción de protones que pueden sufrir efecto túnel es proporcional a $(B_{1,3} - B_{1,2})$, es evidente que la tunelificación será importante con respecto a la transferencia por encima de la barrera, solo si:

$$(B_{1,3} - B_{1,2}) \gg B_{1,2} \implies B_{1,3} \gg 2 B_{1,2} \tag{62}$$

La Tabla V permite deducir, para un doble pozo potencial particular, cuando se presenta este caso y cuando no.

En el caso del efecto túnel lento, la expresión para la transmisión está dada por la ec.(47), la cual puede ser escrita en la forma:

$$N_3(t) = c_1 \cdot t \cdot P_1 \cdot B_{1,3} \frac{1 - \exp. \left\{ -\frac{V_0}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}}{1 - \exp. \left\{ -\frac{h \nu_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}} \quad (63)$$

Para los valores paramétricos y de población ya considerados y, tomando $T = 310 \text{ }^\circ\text{K}$, obtenemos, para el segundo término de la ec. 63:

$$S = \frac{1 - 10^{-16.26 V_0 (1 - 310/T_0)}}{1 - 10^{-0.6723 (1 - 310/T_0)}} \quad (64)$$

en donde el segundo término del numerador es despreciable con respecto al primero. Este factor S es el resultado aproximado de sumar todos los niveles de efecto túnel.

En toda esta discusión no se han tomado en cuenta los valores de V_1, V_2 y V_3 , los cuales caracterizan la forma del doble pozo potencial. Observando las expresiones usadas, sin embargo, se hace evidente que los resultados son extremadamente sensibles a pequeñas variaciones de energía, ya que una pequeña diferencia de 0.1 e.V en V_2 ó V_3 , da un cambio en el factor de Boltzmann de $10^{-1.6}$. Esto implica, necesariamente, un alto grado de exactitud en los cálculos de las energías.

Debemos observar también que la ligadura hidrógeno es un fenómeno tri-dimensional y no uni-dimensional, como lo hemos considerado, factor que debe ser introducido para obtener una mayor exactitud en las soluciones.

e) Estudio del doble pozo potencial como una superposición de modelos potenciales.

En los incisos previos se consideró el doble pozo potencial como de forma parabólica. Si bien esta primera aproximación es válida para hacer un estudio cuántico general del problema, resulta muy burda cuando se desea obtener una buena concordancia con el fenómeno real.

El primer refinamiento que se puede hacer al estudio del fenómeno es considerarlo como una superposición de modelos, por ejemplo el de Morse y el de Born-Mayer. El primero fue ideado para describir la atracción entre un protón y una molécula neutra, mientras que el segundo puede ser utilizado en los casos en que la atracción se genera entre un protón y un ión negativo. De aquí en más estudiaremos el potencial a lo largo de una línea específica, de manera tal que no necesitaremos preocuparnos por la dependencia angular.

Consideraremos entonces el primer caso muy simple de un protón exterior al sistema atraído por dos moléculas neutras idénticas, de tal manera que el sistema se

comportará como un ión con una carga simple positiva. En este caso, el potencial que actúa sobre el hidrógeno puede ser considerado como un potencial de Morse.

El potencial de Morse, una de las armas más útiles en la teoría molecular, está caracterizado por tres parámetros, D , a y R_0 :

$$V(R) = D \left\{ e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \right\} \quad (65)$$

y completando el cuadrado:

$$V(R) = -D + D \left\{ e^{-a(R-R_0)} - 1 \right\}^2$$

ecuación que nos describe un pozo simple con un mínimo $V(R) = -D$ para $R = R_0$.

Si desarrollamos en serie en torno a R_0 ($R \approx R_0$), obtenemos:

$$V(R) \approx -D + D \cdot a^2 (R - R_0)^2 \quad (66)$$

potencial que corresponde al del oscilador armónico simple con una frecuencia clásica ν , la cual queda determinada por la relación:

$$D \cdot a^2 = 2\pi^2 \cdot m \cdot \nu^2$$

de donde se obtiene:

$$a = 2\pi\nu\sqrt{m/2D} \quad (67)$$

quedando ν definida como la "frecuencia de elasticidad" asociada con el mínimo.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para este potencial, son los niveles de energía E_n , dados por:

$$E_n = -D + \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu - \left(\frac{h^2 \nu^2}{4D}\right) \left(n + \frac{1}{2}\right)^{1/2} \quad (68)$$

con un número finito de niveles discretos, el cual está dado por la relación:

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) \leq \frac{2D}{h\nu}$$

Para trabajar en forma conveniente, introduciremos el parámetro $d = a^{-1}$ y la variable $x = (R - R_0)/d$, lo cual nos convierte la expresión (65) en:

$$\frac{V}{D} = e^{-2x} - 2e^{-x} \quad (69)$$

Construiremos ahora la superposición de dos pozos simples equivalentes, los cuales tienen sus mínimos originales apartados una distancia x_0 . Esto nos dá:

$$\frac{W}{D} = \left\{ e^{-2x} - 2e^{-x} \right\} + \left\{ e^{-2(x_0 - x)} - 2e^{-(x_0 - x)} \right\} \quad (70)$$

siempre que consideremos a los potenciales como opuestos uno al otro.

La curva W/D es simétrica en $x = \frac{x_0}{2}$, presentando además, un extremo en ese punto. Para poder estudiar los extremos, introducimos el parámetro:

$$a_0 = e^{-x_0/2} \quad (71)$$

lo que hace que el valor extremo sea:

$$\frac{W}{D} = 2(\alpha_0 - 1)^2 - 2$$

De todo esto se deduce que para $\alpha_0^2 > \frac{1}{4}$ ó $x_0 < 0.693149$, la curva tiene un mínimo simple, situado en el punto $x = x_0/2$, mientras que para $\alpha_0^2 < \frac{1}{4}$ ó $x_0 > 0.693149$, hay dos mínimos y un máximo, es decir un verdadero doble pozo potencial. Para los valores extremos se tiene:

Máximos	Mínimos
$\left\{ \begin{array}{l} x = x_0/2 \\ \\ W/D = 2(\alpha_0 - 1)^2 - 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} x = -\ln\left(\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \alpha_0^2}\right) \\ \\ W/D = -1 - 2\alpha_0^2 \end{array} \right.$

(72)

En la figura 49 se ha graficado W/D en función de x , para ciertos valores de x_0 . Realizando la diferencia entre los valores extremos se obtiene la dimensión de la barrera:

$$\left(\frac{W}{D}\right)_{\text{máx.}} - \left(\frac{W}{D}\right)_{\text{mín.}} = 2(\alpha_0 - 1)^2 - 2 + 1 + 2\alpha_0^2 = 4\alpha_0^2 - 4\alpha_0 + 1$$

por lo que:

$$\frac{V_0}{D} = (2\alpha_0 - 1)^2 \quad (73)$$

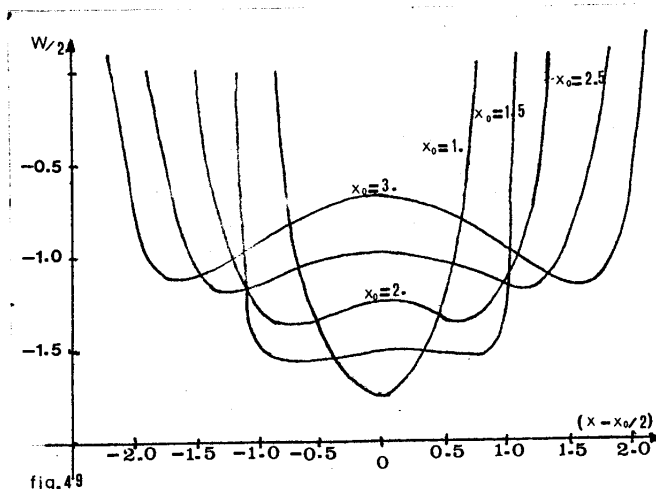


fig.49
Dobles pozos potenciales simétricos obtenidos por la superposición de dos potenciales de Morse.

Es posible también obtener la barrera potencial como una función de la distancia entre mínimos (Fig.50), observándose que, a medida que aumenta esta, la función tiende a la linealidad. Estudiando los datos experimentales para protones, obtenidos en el caso simétrico, se ve que la longitud de la ligadura hidrógeno es lo suficientemente grande como para producir un doble pozo potencial ($x_0 > 0.693149$), pero la barrera

potencial obtenida es solo una fracción del potencial de ligadura, lo que provocaría una rápida transferencia protónica, no solo a través de la barrera, sino también por encima de ésta.

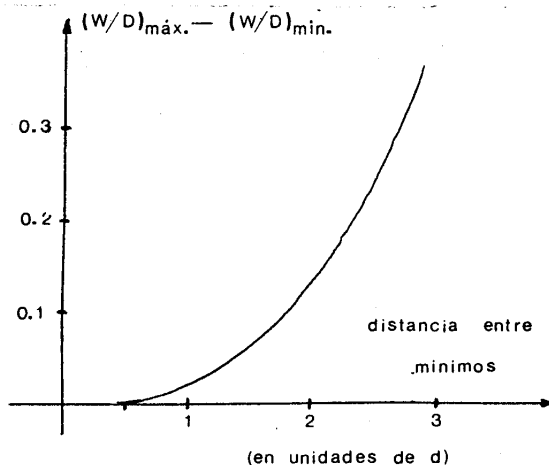


fig.50

La barrera de potencial como una función de la distancia entre mínimos, en un doble pozo simétrico obtenido por la superposición de dos potenciales de Morse.

Cuando se estudia el cambio de curvatura de un mínimo debido a la influencia del segundo pozo, se observa que el mínimo tiende a aplanarse, ya que:

$$\frac{V''}{D} = 2 ; \quad \frac{W''}{D} = 2(1 - 4\alpha_0^2) ; \quad \nu' = \nu \sqrt{1 - 4\alpha_0^2} \quad (74)$$

Esto implica que debe haber un corrimiento hacia el rojo en la frecuencia característica, fenómeno que ha sido frecuentemente estudiado en la literatura experimental.

De la misma forma que se hizo hasta ahora, es posible estudiar la atracción de un protón "exterior" por dos moléculas neutras de distinto tipo. Para simplificar, consideraremos dos pozos simples, de distinta profundidad, D_1 y D_3 , pero que poseen la misma constante d . La asimetría puede ser caracterizada por la magnitud:

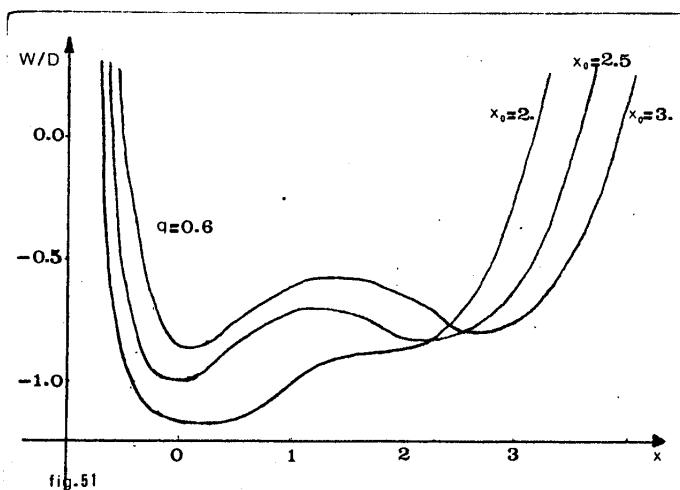
$$q = D_3/D_1$$

y el potencial quedará definido por la expresión:

$$\frac{W}{D_1} = \left\{ e^{-2x} - 2e^{-x} \right\} + q \left\{ e^{-2(x_0 - x)} - 2e^{-(x_0 - x)} \right\} \quad (75)$$

el cual está ilustrado en la figura 51. Para valores de q muy pequeños, tales como 0.1, 0.2 y 0.3 y, para los valores de x_0 investigados, la asimetría es tan alta que aparece un único y profundo mínimo simple, mientras que para $q = 0.4$ aparece un pequeño mínimo adicional en $x_0 = 2.5$, el cual aumenta en profundidad al aumentar x_0 .

Consideremos ahora el caso de un protón "interior", perteneciente a una de las moléculas antes mencionadas. Si este protón es sacado fuera de su posición de e-



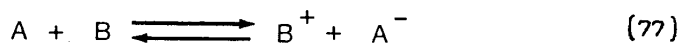
Doble pozo potencial obtenido por la superposición de dos potenciales de Morse de diferente peso. En equilibrio, se forma un ión negativo, pudiendo el protón ser entonces atraído por un potencial de Born-Mayer:

$$V(R) = -\frac{rs^2}{R} + \frac{s^2}{R_0^2} d \cdot e^{-(R - R_0)/d} \quad (76)$$

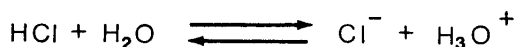
donde $V(R_0) = -(s^2/R_0)(1 - d/R_0) = -D$

De la expresión (76) se deduce que el potencial de Born-Mayer tiene tan solo dos parámetros ajustables, pero llegado el caso es posible introducir otro, considerando el apantallamiento de la carga.

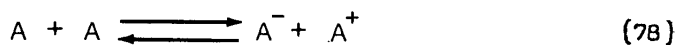
Entonces, si el protón es atraído simultáneamente por otra molécula neutra, el potencial resultante puede ser representado por una superposición de un potencial de Morse y un potencial de Born-Mayer, lo cual da un pozo altamente asimétrico. Si la segunda molécula, B, logra captar al protón, se obtiene la reacción:



por ej.:



Las experiencias químicas realizadas a través de la teoría de disociación, muestran que la transferencia protónica, cuando se trata de moléculas distintas, puede ser a la vez, rápida y completa, mientras que si las moléculas son del mismo tipo, la probabilidad de transferencia depende de la constante de autodisociación:



la cual, usualmente es muy pequeña. Un ejemplo típico sería el del agua, que posee una constante de equilibrio $K = 10^{-14}$.

Los casos de fundamental interés en bioquímica, son aquellos en que las moléculas son de distinto tipo, con ligaduras N:H - - - :N y O:H - - - :O, y el caso particular de una sola molécula con protones migratorios (tautómeros). Para discutir este fenómeno, podemos utilizar datos proporcionados por la química inorgánica, pero recordando siempre que en bioquímica este tipo de ligadura se presenta en oxígenos y nitrógenos pertenecientes, generalmente, a sistemas conjugados. Este hecho hace que las uniones aparezcan muy modificadas, ya que ese tipo de sistemas posee electrones móviles, los cuales son fácilmente polarizados por los protones. En estos casos, entonces, la forma del doble pozo potencial dependerá, no solo de la interacción entre el protón y el par electrónico solitario, sino también de la interacción entre los protones y los electrones Π . Estos efectos se discutirán más adelante.

Hecha la salvedad, las experiencias de Pauling acerca de la ligadura OH en el agua, proporcionaron una energía media de ligadura de 110.6 kcal./mol, ó 4.794 e.V; 0.96 Å para la distancia de ligadura y 3657.05 cm^{-1} para la frecuencia elástica, con $\nu = 1.0963 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Para el amoníaco los valores correspondientes son 93.4 kcal/mol ó 4.049 e.V, 1.01 Å y 3336.7 cm^{-1} con $\nu = 1.0094 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Para concluir, describiremos una propiedad fundamental de las ligaduras hidrógeno, para lo cual tomaremos como ejemplo moléculas de hielo o agua. En el caso del hielo, los cristales están constituidos siguiendo un arreglo tetraédico, con cada oxígeno rodeado por otros cuatro oxígenos y un protón a lo largo de cada eje oxígeno-oxígeno (fig. 52) (las moléculas de agua presentan también este arreglo característico). Las ligaduras hidrógeno de una tal estructura, son altamente esimétricas, ya que cada protón pertenece a una molécula neutra, por lo que el doble pozo potencial que actúa sobre el protón estará representado por un potencial de Born-Mayer para el ión OH^- y un potencial de Morse para la molécula de H_2O . En un arreglo de este tipo, el factor de Boltzmann para el primer nivel de efecto túnel es muy pequeño, así como también lo es la probabilidad total de efecto túnel. Sin embargo, si por alguna razón un protón sufre efecto túnel a través de la barrera, se forma un ión oxonio, apareciendo dos protones situados en ligaduras O-O simétricas. Dado que estos protones tienen tiempos de tunelificación cortos, influirán en sus vecinos, continuando el proceso. La adición o pasaje de un protón a/o dentro del sistema, provoca entonces una especie de reacción en cadena, la cual es característica de las estructuras que poseen ligaduras hidróge-

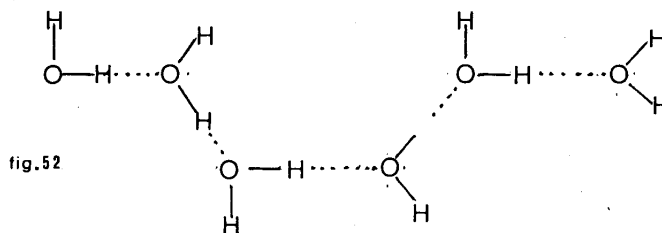


fig.52

Esquema de la distribución de los protones en las ligaduras hidrógeno del hielo. no múltiples, propiedad a la vez esencial para cualquier posible discusión acerca del código protónico.

f) Efecto túnel en la molécula de D.N.A.

f₁) Espontáneo.

Dado que si una molécula de D.N.A sufre un efecto túnel espontáneo puede producirse una reacción en cadena que afecte a toda su función biológica, es de una importancia muy grande tratar de determinar que parámetros se verían afectados en semejante caso.

Comenzaremos entonces, considerando a la molécula de D.N.A en su forma estable, durante el período de inactividad biológica, esto es, cuando el mensaje genético no está sufriendo réplica o transcripción.

En estas condiciones, la estabilidad de la molécula queda establecida a través de la unión, por medio de dos ligaduras hidrógeno, de un par de bases (fig.53). Como se presentan dos ligaduras, la estabilidad del código genético queda relacionada a su vez con el movimiento y la estabilidad de "dos" protones en un doble pozo potencial (fig.54).

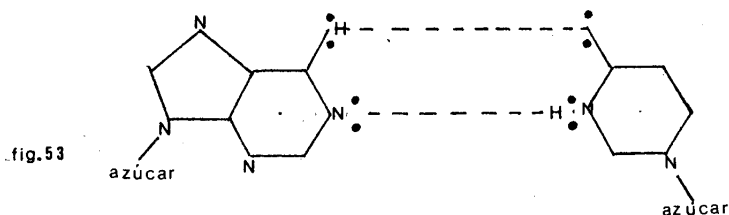
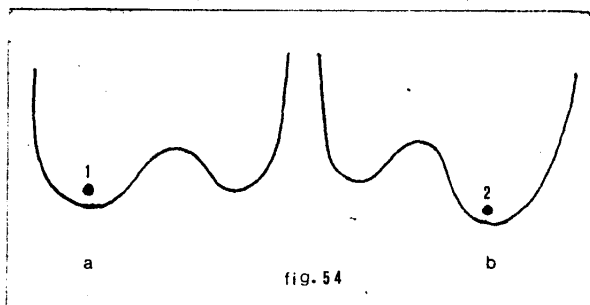


fig.53

Par base típico, a través de ligaduras hidrógeno, en la molécula de D.N.A

Esto implica el tratamiento cuántico del problema de dos cuerpos. Dado que el movimiento del protón afecta a la nube electrónica, cambiando entonces los potenciales, una solución completa es sumamente complicada.

El problema fundamental en este caso consiste en que, según el modelo de Watson-Crick, para representar un mensaje genético puro, el protón tiene que estar en su

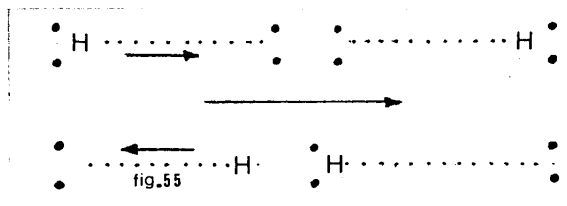


Doble pozo potencial asimétrico que aparece en las ligaduras hidrógeno de un par base en el D.N.A. (a) lig. hidrógeno superior; (b) lig. hidrógeno inferior. estado "normal", es decir, el doble pozo potencial tiene que ser altamente asimétrico.

Debido al efecto iónico, las ligaduras hidrógeno son ciertamente asimétricas, pero lo importante es determinar el grado de esa asimetría, ya que la estabilidad del código depende de ella y, dados los problemas de interacción, puede verse afectada.

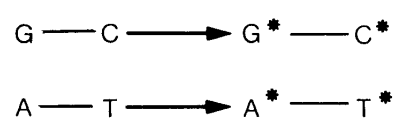
Aún en el caso que la simetría sea la necesaria para mantener el equilibrio, la probabilidad de efecto túnel protónico, aunque muy pequeña, es no nula y, dado que cada par base posee dos o tres ligaduras hidrógeno, una tunelización produciría la reacción en cadena ya discutida en el caso del hielo.

Dado que las moléculas poseen inicialmente cargas iguales, la transferencia de un protón en una dirección inducirá, automáticamente, la transferencia de otro, en sentido contrario, con el fin de conservar el equilibrio eléctrico (fig. 55).



Efecto túnel protónico simultáneo.

Este efecto túnel protónico simultáneo implica, en el caso de los pares bases del D.N.A., la transición:



es decir, lleva a la formación de pares bases tautoméricos, los cuales pueden conducir a errores en la transcripción genética, lo cual a su vez, a nivel biológico, se traduce en mutaciones.

Las mutaciones, sin embargo, son hechos muy raros. Esto hizo suponer, en un comienzo, que la formación de tautómeros era totalmente accidental. Hoy en día, en base a datos experimentales, se sabe que esto no es cierto y, que deben de formarse también durante el período activo de las moléculas portadoras del código. Todo esto nos hace

suponer que, si bien el número de posibles mutaciones en una dada dirección biológica es muy alto, también lo es en sentido opuesto, con lo que quedarían estadísticamente compensadas.

Como hemos dicho antes, entonces, el estudio de este tipo de proceso implica resolver el problema de dos cuerpos distintamente afectados, a su vez, por factores exteriores. Dada la complejidad del problema, el número de ecuaciones a plantear es sumamente alto y, hasta mediados de este siglo, una solución numérica del mismo hubiese sido prácticamente imposible. En este momento, la situación está totalmente revertida, gracias al uso de computadoras cada vez más rápidas y más completas.

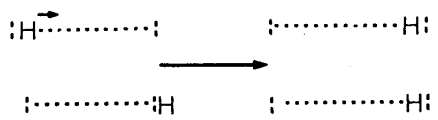
El primer intento serio para resolver este problema, en una primera aproximación, fue realizado por Hückel (1931, a, b; 1932). Dado el buen resultado obtenido para moléculas con poca complejidad electrónica, el método fue incorporado a los mecanismos normales de estudio, generalizándose su uso. Al mejorar los métodos computacionales, se realizaron diversas extensiones del método de Hückel, disminuyéndose así el error de los resultados obtenidos.

En un capítulo posterior de este trabajo, se desarrollarán, en detalle, los diversos métodos matemáticos utilizados, a partir del simple planteo de Hückel, hasta llegar a los métodos "ab-initio", los cuales resuelven todas las integrales involucradas y, explicaremos también el motivo por el cual nuestro trabajo fue realizado en base a uno de los métodos denominados "semi-empíricos", no habiéndose trabajado con un método "ab-initio" de, aparentemente, mayor exactitud.

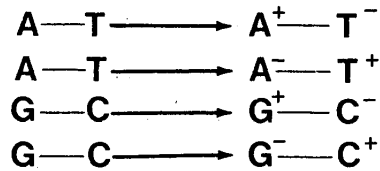
f₂) Inducido.

Si bien el efecto túnel espontáneo en las moléculas de D.N.A es poco probable, dada la gran estabilidad de las ligaduras hidrógeno, el problema del efecto túnel inducido es totalmente diferente, ya que involucra efectos mayores en muchos órdenes de magnitud.

Aquí discutiremos solamente los casos en que la inducción provocó una desigualdad de cargas entre las bases involucradas. En este caso la transferencia se producirá en una dirección, es decir, hacia la base que ha quedado cargada negativamente en relación con la otra:

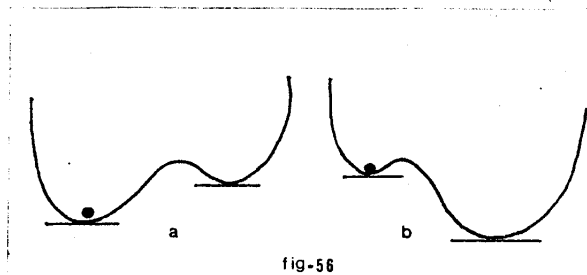


Esto nos lleva a transiciones del tipo:



es decir, a la formación de pares tautoméricos iónicos los cuales, dada su estructura, no pueden combinarse con las bases normales, por lo que si se mantienen hasta el momento de la réplica pueden muy bien causar delección en un lado de la secuencia base, provocando así mutaciones irreversibles.

Debemos notar además, que si se cambia la carga neta de una de las bases, la simetría de las ligaduras hidrógeno puede quedar totalmente modificada (fig.56), de modo tal que la razón de transferencia protónica puede, a su vez, aumentar en muchos órdenes de magnitud.



Cambio del carácter de un doble pozo potencial si se suma (o se resta) una carga extra a una de las bases padre involucradas (a) normal, (b) carga negativa sumada al lado derecho de la base.

Es importante notar también, que la radiación puede producir efectos ionizantes, ya que induciría un mecanismo electrónico dador-aceptor entre una base y otra molécula del entorno, por medio del cual se podría eliminar o introducir un electrón en la nube electrónica Π de la base.

El efecto de la radiación ultravioleta, por ejemplo (Rein y Ladik, 1964) sobre el par G - C, sería tal que induciría una transición $\Pi - \Pi^*$, haciendo que un electrón pase del orbital con mayor número de ocupación, de la guanina, al orbital con menor número de la citosina. Esto significa que se produce una transferencia de carga dentro de la molécula, lo cual cambiaría la forma del doble pozo potencial. La evaluación del potencial de la ligadura media del par G - C (Ladik, 1963; Rein y Harris, 1964, a), muestra que la asimetría del doble pozo potencial queda totalmente cambiada. Los valores mínimos obtenidos fueron 0.3 e.V para la diferencia entre los mínimos, con una barrera de 0.7 e.V.

ra de efecto túnel $V_0 = 0.8$ e.V. Si uno busca en las tablas III y V, encuentra que el tiempo de tunelización es aproximadamente 10^{-5} s, y el factor de Boltzmann para el menor nivel de efecto túnel, $B = 10^{-5}$. Esto implica que si la vida media del estado excitado es lo suficientemente larga, la radiación U.V débil daría lugar a una considerable razón de mutación.

Todas las fuentes exteriores que provoquen disturbios electrostáticos, pueden introducir modificaciones en la estabilidad del doble pozo potencial. Esto incluiría como fuentes exteriores a las presiones externas, la aparición de dipolos dobles, las ondas de ultrasonido, etc., las cuales conformarían, entonces, un conjunto de factores de alto riesgo para todos los organismos vivos.