

La geometría de la reactividad química

F. Revuelta, R. M. Benito y F. Borondo

Resumen: La aplicación de sofisticadas técnicas matemáticas, que derivan de la Mecánica Celeste, a la Teoría del Estado de Transición ha permitido resolver recientemente de forma exacta el conocido como problema del recruzamiento, mediante una reformulación de la teoría en el entorno geométrico adecuado.

Palabras clave: Teoría del estado de transición, reactividad, constante de velocidad, variedades invariantes normalmente hiperbólicas.

Abstract: Sophisticated mathematical techniques, borrowed from Celestial Mechanics, have recently improved Transition State Theory, completely eliminating the so-called recrossing problem by recasting the theory in the right geometrical setting.

Keywords: Transition State Theory, Reactivity, Reaction Rate, Normally Hyperbolic Invariant Manifolds.

INTRODUCCIÓN

En la década de los años 30, Eyring y Wigner desarrollaron desde visiones muy diferentes la popular Teoría del Estado de Transición (TET),^[1] que ha jugado un papel fundamental tanto en Cinética Química como en el estudio de multitud de otros procesos activados. Su éxito se debe a que proporciona simultáneamente una visión clara del mecanismo de reacción y una forma sencilla de calcular la constante de velocidad.

La hipótesis central de la TET es la existencia de una superficie divisoria (SD) situada en la vecindad del punto de silla de la superficie de energía potencial que separa el valle de los reactivos del de los productos. En los puntos de silla el potencial es máximo en una dirección, a lo

largo de la que se define la barrera de reacción, y mínimo en las restantes, por lo que dinámicamente son puntos de equilibrio o fijos: toda partícula colocada en uno de ellos permanece allí indefinidamente. Además, esta es la región del llamado *estado de transición (ET)* o *complejo activado* introducido por Arrhenius, una *supermolécula* que posee una configuración intermedia entre la de los reactivos y la de los productos, y que constituye un cuello de botella dinámico que es el factor limitante de la reactividad química. Una excelente descripción de estas ideas se encuentra en la referencia 2, donde el premio Nobel R. Marcus compara la reacción química con el esquí por las “laderas” de la superficie de potencial del sistema, de forma que al atravesar el estrecho cuello de botella que aparece entorno al punto de silla tiene lugar un reparto de energía entre los diferentes modos vibracionales del ET, que es determinante del estado final de los distintos productos. Además, esta visión enfatiza la importancia de la dinámica en esta región.

La TET supone que todas las trayectorias que cruzan la SD no vuelven para atrás y son, por tanto, reactivas. Esto no es, en general, cierto, de forma que este problema de “recruzamiento” hace que la TET estándar sobreestime la velocidad de reacción. En la Figura 1 se muestran dos ejemplos de estas trayectorias “problemáticas”. La primera (en verde) es reactiva, pero cruza tres veces la SD (en azul) antes de encaminarse definitivamente hacia los productos.

La segunda (en rojo) es inelástica, pero antes de volver hacia los reactivos cruza dos veces el ET, siendo por tanto clasificada erróneamente como reactiva en la TET tradicional.



F. Revuelta¹



R. M. Benito¹



F. Borondo²

¹ Grupo de Sistemas Complejos
Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid
Instituto de Ciencias Matemáticas (ICMAT)
Cantoblanco, 28049 Madrid

² Departamento de Química
Universidad Autónoma de Madrid
C-e: f.borondo@uam.es

Recibido: 23/10/2017. Aceptado: 31/05/2018.

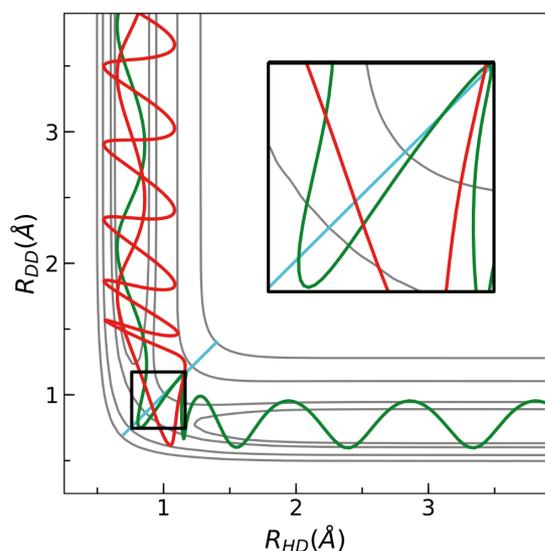


Figura 1. Dos ejemplos de trayectorias con recruzamiento en la reacción colineal $\text{H}+\text{D}_2 \rightarrow \text{HD}+\text{D}$ para $E=1.2$ eV. En el recuadro se presenta ampliada la zona de recruzamiento

Identificar la SD óptima es complicado, especialmente en sistemas con muchas dimensiones o cuando existen fuertes interacciones con el entorno. Existen aproximaciones como la TET variacional que consiguen paliar parcialmente el problema usando una SD que minimiza el número de recruzamientos. Sin embargo, se ha demostrado recientemente que el problema se puede resolver exactamente mediante un análisis geométrico adecuado del ET, que nos dé las variedades (dinámicamente) invariantes que definen la reactividad. Estas estructuras dividen de manera exacta el espacio de fases [espacio ampliado, introducido por Hamilton, que está compuesto por las coordenadas y los momentos, (\vec{q}, \vec{p}) , del sistema] en las regiones de reactivos y productos. De esta forma, permiten visualizar claramente el mecanismo de la reacción, y calcular su velocidad *a priori*, sin necesidad de simulaciones numéricas, usualmente basadas en los cálculos de trayectorias clásicas, que son muy costosas computacionalmente. Además, al estar basado esta nueva teoría en un desarrollo perturbativo local alrededor del ET, los cálculos pueden hacerse tan precisos como se quiera aumentando el orden del desarrollo utilizado.

En las siguientes secciones presentaremos las ideas principales de esta nueva TET geométrica tanto para moléculas aisladas como en disolución, así como sus perspectivas futuras. Antes de concluir esta Introducción conviene señalar que nuestra teoría se basa por una parte en la aproximación de Born-Oppenheimer para describir la superficie de energía potencial que describe al sistema. Además se supondrá que la correspondiente dinámica puede ser descrita adecuadamente mediante trayectorias clásicas, sin tener en cuenta los efectos cuánticos como

el efecto túnel, cuantización de niveles (y por tanto la energía de punto cero en los modos vibracionales), etc.

REACCIONES QUÍMICAS EN FASE GAS

Supondremos en primer lugar un gas a muy baja presión, de forma que la energía, E , de cada molécula se conserva, es decir que estamos en las condiciones de un colectivo microcanónico. Obviamente, para que transcurra la reacción, la energía en la coordenada que define la misma debe estar en algún momento por encima del valor de la barrera. Geométricamente, esto se traduce en una condición inicial que debe encontrarse dentro de unas variedades invariantes que son *separatrices* y que emanan de otra estructura, el NHIM (del inglés *Normally Hyperbolic Invariant Manifold*), que describe matemáticamente al ET.^[3] Esta propiedad de ser normalmente hiperbólica, en términos intuitivos puede traducirse diciendo que el NHIM o ET es inestable a lo largo de la dirección perpendicular (la de reacción, obviamente) y además estas variedades son robustas frente a perturbaciones,^[4] como las anarmonicidades o acoplamientos entre modos moleculares de vibración que son omnipresentes en los sistemas químicos. Así, la discusión que vamos a presentar en la siguiente sección tiene una validez mucho más general que la que se deduce del modelo simple presentado. Finalmente indicaremos que las variedades invariantes *separatrices* consisten en “tubos” que dividen el espacio de fases en dos regiones completamente desconexas: la interior que contiene las trayectorias reactivas, y la exterior que abarca a las no reactivas.

LA REACTIVIDAD EN EL ESPACIO DE FASES

Vamos a ilustrar estas ideas considerando el caso trivial de una partícula de masa unidad que se mueva sobre un potencial bidimensional (2D) con un punto de silla en el origen [véase Figura 2(a)], cuya función Hamiltoniana, suma de energía cinética más potencial, viene dada por

$$H = T(p_x, p_y) + U(x, y)!$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2}(p_x^2 - \lambda^2 x^2)}_{E_x} + \underbrace{\frac{1}{2}(p_y^2 + \omega^2 y^2)}_{E_y}. \quad (1)$$

El espacio de fases de nuestro sistema tiene cuatro dimensiones, aunque solo existirán en él objetos en la hipersuperficie (3D) de energía constante $\Sigma_E = \{H = E\}$. Además, en este caso se conservan las energías en cada grado de libertad: $E_x = \frac{1}{2}(p_x^2 - \lambda^2 x^2)$ y $E_y = \frac{1}{2}(p_y^2 + \omega^2 y^2)$, de forma que si reescribimos la ecuación (1) como: $p_x^2 + p_y^2 + \omega^2 y^2 = 2E + \lambda^2 x^2$, se deduce que todas las trayectorias definen una estructura (aproximada en la medida que $|x|$ sea pequeño) con estructura topológica de superficie esférica, S^2 , en el espacio

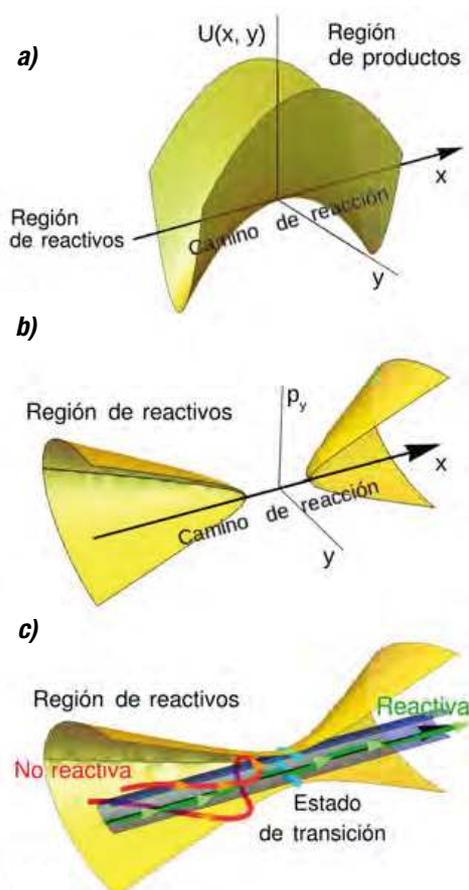


Figura 2. Imágenes del espacio de fases de un sistema reactivo con dos grados de libertad: a) Superficie de potencial correspondiente al Hamiltoniano (1) con un punto de silla en el origen, e hipersuperficie de energía constante $\Sigma_E = \{H = E\}$ para: b) $E < 0$ y c) $E > 0$. También se muestran el NHIM (azul) y sus variedades (morado) y dos ejemplos de trayectorias, una reactiva (verde) y otra no reactiva (roja) (ver texto para más detalles)

(p_x, p_y, y) . Ahora bien, existen dos casos bien diferenciados. Para $E < 0$, Σ_E está formada por dos regiones no conectadas $|x| > \sqrt{-2E/\lambda}$, que corresponden a reactivos, R, si $x < 0$, y productos, P, si $x > 0$, respectivamente. En $E = 0$ tiene lugar una bifurcación, de forma que para $E > 0$ solo existe una componente conexa. Esto se ilustra en las Figuras 2(b)-(c), donde se representa la proyección de Σ_E en el subespacio (x, y, p_y) , que tiene dos copias iguales, una para cada signo de la variable eliminada $p_x = \pm \sqrt{2E + \lambda^2 x^2 - p_y^2 - \omega^2 y^2}$. De nuevo debemos distinguir dos casos posibles. Cuando $E < 0$, todas las trayectorias tienen $E_x < 0$, y, por tanto, son no-reativas. Por otra parte, si $E > 0$ tendremos también trayectorias no-reativas (cuando $E_x < 0$) que simplemente “rebotan” antes de llegar al punto de silla en $x = 0$, junto con otras reactivas (cuando $E_x > 0$) [véase ejemplos en verde y rojo respectivamente en la Figura 2(c)]. En el segundo caso, las trayectorias pueden ir en el sentido $R \rightarrow P$ si $p_x > 0$, o en el contrario, $P \rightarrow R$, si $p_x < 0$. Además,

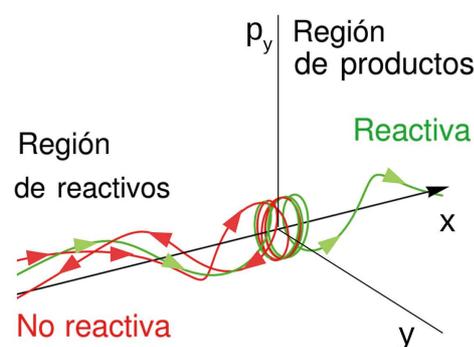


Figura 3. Dos ejemplos de trayectorias, una reactiva (en verde) y otra no reactiva (en rojo) para el Hamiltoniano (1)

cuando $E_x = E$ la reacción transcurre únicamente por el camino de reacción: $y = p_y = 0$.

Finalmente, podemos obtener el NHIM y sus variedades simplemente a partir de la condición $E_x = 0$. El primero se reduce a la órbita periódica, es decir trayectoria que se retraza a sí misma, inestable representada en azul celeste en la Figura 2(c), y sus variedades, que son los cilindros en morado en las zonas de reactivos y productos que se conectan a través de ella. Debido al hecho de que dos trayectorias no pueden cruzarse en el espacio de fases, estas variedades constituyen una verdadera separatriz para la reactividad, y definen una parte interior que contiene a todas las trayectorias reactivas y una exterior con las no-reativas.

Las trayectorias son también muy sencillas en este modelo, ya que al conservarse $E_{x,y}$ son simplemente espirales irregulares, con espiras que se juntan a medida que se acercan al ET, enrolladas en la superficie de cilindros 2D cuyo el radio viene determinado por el valor de E_y ; dos ejemplos, uno de trayectoria reactiva y otro de no reactiva se muestran en la Figura 3.

Estas ideas se pueden extender a sistemas de N dimensiones, y definir de forma análoga el NHIM (ET) y sus variedades (barreras impenetrables). Sin embargo, este proceso no es nada sencillo y requiere de sofisticadas técnicas matemáticas^[3] de teoría de perturbaciones clásicas o formas normales, que no hacen sino acercar el Hamiltoniano a una forma lo más similar posible a (1) mediante transformaciones canónicas de coordenadas.

LA VISIÓN DE POINCARÉ

Una forma muy útil de visualizar el espacio de fases de la Figura 2(c) en sistemas Hamiltonianos de dos dimensiones es mediante la técnica de *superficies de sección* debida a Poincaré, que consiste en representar los valores de dos variables conjugadas, por ejemplo (x, p_x) ó (y, p_y) , para un conjunto de trayectorias todas con la misma energía pero distintas condiciones iniciales, cada vez que estas cruzan un plano determinado, $\{y = 0, p_y > 0\}$ para la

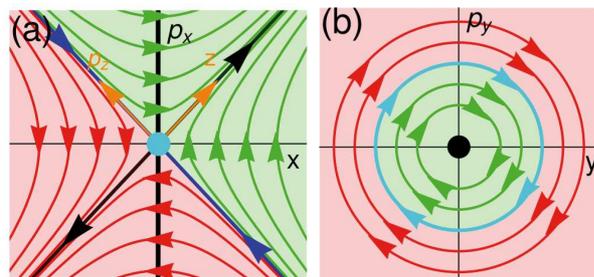


Figura 4. Superficies de sección compuestas de Poincaré para las trayectorias del Hamiltoniano (1). (a) Las trayectorias en el modo reactivo son hipérbolas separadas en su carácter reactivo (en verde) o no-reactivo (en rosa) por las variedades invariantes inestables (en negro) y estables (en azul) que parten o llegan al punto fijo (NHIM en azul celeste) en el origen. (b) En el grado de libertad transversal las trayectorias describen curvas topológicamente equivalentes a circunferencias concéntricas

primera elección y $\{x = 0, p_x > 0\}$ para la segunda. En nuestro caso, como E_{xy} son constantes, el resultado son las series de hipérbolas y círculos que se muestran en las Figuras 4 (a) y (b), respectivamente. Dada la forma de las figuras resultantes se dice que el punto fijo inestable central tiene una estructura *silla × centro*. El sentido del flujo en esta figura se encuentra fácilmente haciendo el cambio a las variables [representadas en naranja en la Figura 4(a)]:

$$z = \frac{-\lambda x + p_x}{\sqrt{2\lambda}}, \quad p_z = \frac{\lambda x + p_x}{\sqrt{2\lambda}} \quad (2)$$

de forma que: $H_x = \lambda z p_z$, con lo que las correspondientes ecuaciones del movimiento de Hamilton se reducen a: $\dot{z} = \lambda z$ y $\dot{p}_z = -\lambda p_z$, que tienen como solución en el tiempo simplemente: $z(t) = z(0) e^{\lambda t}$ y $p_z(t) = p_z(0) e^{-\lambda t}$. Análogamente se deduce que el movimiento en la componente y viene dado por: $y(t) = y(0) \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega}\right) p_y(0) \sin \omega t$ y $p_y(t) = -\omega y(0) p_y(0) \sin \omega t + \cos \omega t$.

Como se puede ver en la Figura 4, el origen es un punto que permanece fijo, y que el movimiento en la diagonal principal tiene lugar alejándose exponencialmente del centro, mientras que en la perpendicular se acerca a él, frenándose, de forma que solo alcanzaría el punto fijo del origen después de un tiempo infinito. Estos tres elementos son la imagen (definida a través de sus cortes con la superficie de sección) del NHIM y sus variedades. De hecho, se observa que todas las trayectorias en la Figura 4(a) situadas por encima de la diagonal principal (región en verde) avanzan hacia los productos, mientras que las que están por debajo (región en rojo) lo hacen hacia los reactivos. Más aún, las cuatro partes en que las dos diagonales dividen el plano corresponden a las reacciones $R \rightarrow P$ (cuadrante superior), $P \rightarrow R$ (cuadrante inferior), y a las colisiones inelásticas $R \rightarrow R$ (cuadrante izquierdo) y $P \rightarrow P$ (cuadrante derecho), representando estas diagonales separatrices exactas para estos cuatro procesos (recordar otra vez que dos trayectorias diferentes no se pueden cruzar en el espacio de fases). Debido a estas características se denomina también a estas diagonales *separatrices*, siendo estable la definida por $z = 0$ e inestable la definida por $p_z = 0$, por su acercamiento o alejamiento respectivamente respecto del punto fijo donde se cruzan.

REACCIONES EN DISOLUCIÓN

A pesar de la enorme literatura existente en el campo de la dinámica en fase gas, hay que tener en cuenta que la mayor parte de las reacciones se llevan a cabo en disolución. Existen dos estrategias para abordar teóricamente este último problema. Por una parte están los métodos directos de simulación por dinámica molecular, que son muy precisos a la vez que muy costosos computacionalmente. Estos métodos simulan la reacción incluyendo una molécula de cada reactivo rodeada de un gran número de partículas de disolvente. Otra alternativa interesante es el uso de modelos más simplificados en los que se describe la coordenada de interés (la reactiva en nuestro caso) mediante una ecuación dinámica efectiva.

En este caso de reacciones en disolución, la interacción con el disolvente hace que la energía de la supermolécula que constituye el ET no se conserve, y por tanto dejan de ser válidas las definiciones de NHIM y sus variedades tal como las enunciamos anteriormente. En concreto, hay dos fenómenos importantes que hay que tener en cuenta. Por una parte, el ET pierde energía por fricción al avanzar entre las partículas de disolvente, y por otra se activa debido a las colisiones con ellas.

La ecuación de Langevin

Una ecuación sencilla muy utilizada que tiene en cuenta los dos efectos descritos anteriormente es la ecuación de Langevin,^[1] cuya expresión para una partícula de masa unidad moviéndose en 1D viene dada, en su forma newtoniana, por

$$\ddot{x}(t) = -\frac{dU(x)}{dx} - \gamma \dot{x}(t) + \xi_\alpha(t). \quad (3)$$

Aquí, el primer término de la derecha representa la fuerza debida al potencial, el segundo corresponde a una fuerza disipativa originada por la fricción que es proporcional a la velocidad, y el último es una fuerza estocástica o “ruido” correspondiente a los choques aleatorios con las partículas del disolvente. En una primera aproximación, se puede tomar el coeficiente de fricción, γ , constante (fricción óhmica) y el ruido como una función gaussiana, es decir, sin correlación o memoria entre los distintos instantes de tiempo (ruido blanco). Los dos últimos términos están relacionados entre sí por el conocido Teorema de Fluctuación-Disipación de la Termodinámica Estadística^[5]

$$\langle \xi_\alpha(t) \xi_\alpha(t') \rangle = 2k_B T \gamma \delta(t - t'), \quad (4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura del baño y δ es la función delta de Dirac.

Kramers fue el primero en obtener en 1940 una expresión analítica para la velocidad de una reacción en disolución descrita por la ecuación de Fokker-Planck, que es equivalente a la de Langevin. Calculó sus límites a alta y

baja fricción, observando que su valor disminuía cuando $\gamma \rightarrow \infty$, mientras que aumentaba cuando $\gamma \rightarrow 0$, lo que implicaba la existencia de un valor de γ para el que la reactividad es máxima. Este famoso *Kramer's turnover* no fue correctamente descrito hasta los años 1980 por Pollak, Grabert y Hänggi,^[1] y solo ha sido observado de forma inequívoca en el cálculo de dinámica molecular descrito en la referencia 6.

LAS SEPARATRICES DE LA REACTIVIDAD EN DISOLUCIÓN

Vamos a ver ahora cómo se pueden generalizar las ideas anteriores al caso de las reacciones en disolución, examinando las estructuras relevantes que aparecen en el correspondiente espacio de fases.

Para el caso de una barrera armónica invertida 1D, como la considerada en la coordenada reactiva de la ecuación (1), habíamos visto que existe un punto de equilibrio inestable (que se convierte en punto de silla en más de 1D) situado en el máximo. En la superficie de sección de Poincaré este elemento es un punto fijo del que emanan cuatro líneas rectas que constituyen las SDs exactas para la TET [véase Figura 4(a)].

Cuando la reacción transcurre en disolución, el ruido que modeliza la interacción con el baño transforma este punto en la llamada *trayectoria del estado de transición*.^[7,8] Mientras que una trayectoria iniciada en lo alto de la barrera caerá al pozo de los productos si es reactiva o al de los reactivos en caso contrario al cabo de un tiempo más o menos largo, la trayectoria del ET es la única que vive indefinidamente en la vecindad del punto de equilibrio. Ahora bien, al estar gobernada por un ruido aleatorio, la

trayectoria del ET describe, en este proceso, un movimiento estocástico guiado por la fuerza $\xi_c(t)$. Esto se ilustra en la Figura 5, donde se muestra la posición (punto azul celeste) de esta trayectoria, que será en general diferente del origen e irá variando con el tiempo.

Análogamente a lo que ocurre con el NHIM del caso aislado o de energía constante descrito anteriormente, la trayectoria del ET también tiene asociadas unas variedades invariantes que hacen de separatrices para la reactividad del sistema. Ahora, sin embargo, como estamos considerando en la ecuación (3) un potencial genérico, la anarmonicidad distorsiona estas variedades, apartándolas de la linealidad. Sin embargo, lo interesante es que la interpretación de esta figura sigue siendo la misma que antes. Una vez conocidas las variedades invariantes de la trayectoria del ET se puede saber si unas determinadas condiciones iniciales dan lugar a reacción o no ¡sin necesidad de propagar la trayectoria!, ya que las flechas marcan el sentido del flujo global en el espacio de fases.

De lo expuesto anteriormente, también es fácil ver cómo se calcula la velocidad de reacción en esta TET modificada. Puesto que estamos a la temperatura definida por el baño, deberemos utilizar las fórmulas correspondientes al colectivo canónico^[5] en nuestro cálculo. Esto implica que un conjunto adecuado de condiciones iniciales es el constituido por una función gaussiana centrada en el punto de silla de la superficie de potencial y en el momento medio correspondiente a la temperatura T , como se muestra en marrón en la Figura 5. De acuerdo a lo discutido anteriormente, de este conjunto de condiciones iniciales solo irán hacia los productos de reacción aquellas situadas por encima de la correspondiente separatrix, es decir, las situadas dentro de la región verde de la figura. Así, la probabilidad de obtener los productos viene dada simplemente por la fracción de la distribución situada dentro de la zona verde.

Aunque la construcción del espacio de fases para potenciales anarmónicos es complicada, como ya indicamos anteriormente, esta tarea es factible mediante técnicas perturbativas o de formas normales derivadas de la Mecánica Celeste.^[3,7,8]

MEJORANDO LA ECUACIÓN DE LANGEVIN

A menudo la ecuación de Langevin no describe adecuadamente el comportamiento del baño debido a que ignora las correlaciones entre las partículas del mismo. En el caso en que estas sean importantes, la dinámica del sistema se puede describir mediante una ecuación generalizada de Langevin

$$\ddot{x}(t) = -\frac{dU(x)}{dx} - \int_{-\infty}^t \gamma(\tau) \dot{x}(\tau) d\tau + R_\alpha(t), \quad (5)$$

donde $\gamma(\tau)$ es el núcleo (*kernel*) de la fricción, que puede deducirse de cálculos de dinámica molecular,^[6] y $R_\alpha(t)$ corresponde a un ruido con color, es decir con memoria o correlación entre los diferentes instantes del tiempo. De

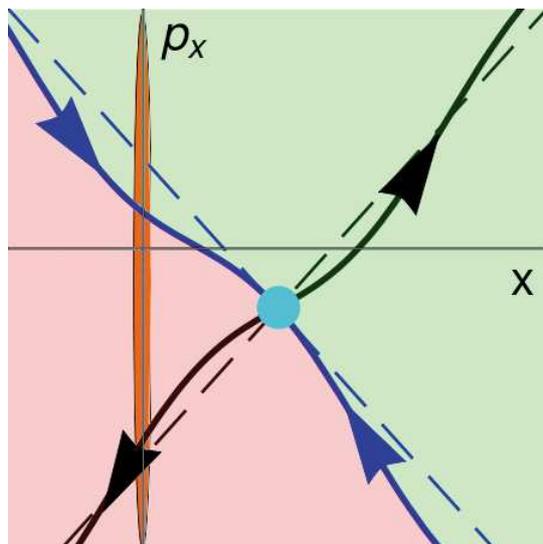


Figura 5. Espacio de fases para la ecuación de Langevin (3). Las variedades invariantes estable (azul) e inestable (negro), que se mueven y deforman estocásticamente junto con la trayectoria del estado de transición (azul celeste), separan las trayectorias que acaban en la zona de los productos (región verde) de las que terminan en la zona de reactivos (región en rojo). Para el cálculo del flujo reactivo, solo las trayectorias con condiciones iniciales (gaussiana centrada en $x=p_x=0$) que están dentro de la región verde acaban en la región de los productos

nuevo estas dos magnitudes están relacionadas a través de un Teorema de Fluctuación-Disipación, dado en este caso por^[5]

$$\langle R_\alpha(t)R_\alpha(t') \rangle = 2k_B T \gamma(t-t'), \quad (6)$$

La dinámica del sistema viene descrita ahora mediante un sistema de tres ecuaciones diferenciales acopladas, que resultan de añadir una nueva variable estocástica, ζ , que da cuenta de la memoria, y los resultados se pueden visualizar, por tanto, en el espacio de fases extendido tridimensional (x, v, ζ) , como se muestra en la Figura 6. Además, se puede calcular sin problema tanto la trayectoria del ET (punto azul celeste) como sus variedades. Ahora, una de ellas es estable y bidimensional (superficies y líneas en azul), y la otra que es inestable y monodimensional (en negro). La variedad estable nos separa de nuevo las trayectorias que fluyen hacia los productos (un ejemplo se muestra con la línea verde) de las que lo hacen hacia los reactivos (en rojo). Además, también se puede calcular la probabilidad de reacción de forma análoga a como hicimos anteriormente.^[8]

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En este artículo se ha mostrado cómo el uso de los adecuados métodos geométricos ha permitido recientemente eliminar de la TET el problema del recruzamiento que existía desde sus comienzos. Esto permite visualizar de una forma mucho más clara cuál es el mecanismo de una reacción química y calcular el flujo reactivo y la velocidad de reacción sin necesidad de llevar a cabo ninguna costosa simulación numérica basada en la propagación de trayectorias clásicas.

A pesar de este y otros éxitos de esta nueva TET quedan todavía muchas preguntas por responder. Entre ellas citaremos las siguientes: ¿cómo se pueden aplicar las ideas anteriores a sistemas con varias barreras entre las que se forman estados metaestables, como ocurre en el plegamiento de proteínas?, ¿cómo se modifica el espacio de fases a medida que aumentamos la energía y el movimiento se vuelve más caótico?, ¿qué sucede cuando el baño no está en equilibrio termodinámico?, ¿cómo hay que modificar la teoría para incluir campos electromagnéticos que permitan el control de la reacción?, o ¿cómo se pueden incluir los efectos cuánticos cuando estos no son despreciables? Estamos seguros de que veremos en los próximos años cómo se responden algunas de estas cuestiones, y cómo posiblemente al hacerlo se plantearán otros retos, aún si cabe, más interesantes.

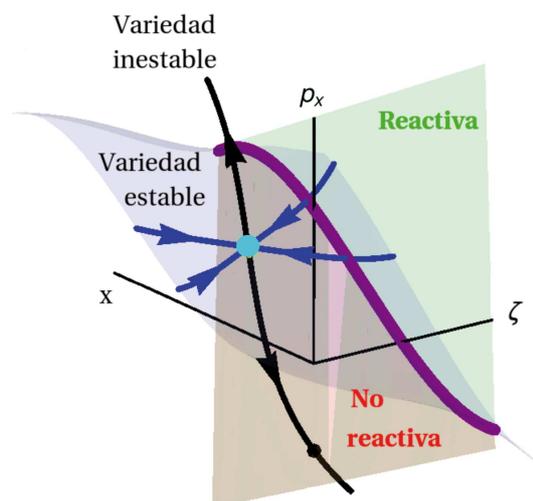


Figura 6. Espacio de fases para la ecuación generalizada de Langevin (5) extendido con la variable estocástica ζ , que da cuenta de la memoria

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del MINECO [contratos MTM2015-63914-P y Severo Ochoa SEV-2015-0554 (ICMAT)] y la UE (TraX-H2020-MSCA-RISE-2016 Ref. 734557), al profesor A. Jorba por sus comentarios y al doctor P. G. Jambrina por proporcionar los datos de la Figura 1.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Hänggi, P. Talkner y M. Borkovec, Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers, *Rev. Mod. Phys.* 62, 251 (1990).
- [2] R. A. Marcus, Skiing the Reaction Slopes, *Science* 256, 1523 (1992).
- [3] T. Uzer, C. Jaffé, J. Palacián, P. Yanguas y S. Wiggins, The geometry of reaction dynamics, *Nonlinearity* 15, 957 (2002).
- [4] N. Fenichel, Persistence and smoothness of invariant manifolds for flows, *Indiana Univ. Math. J.* 21, 193 (1972).
- [5] R. K. Patria y P. D. Beale, *Statistical Mechanics* (Elsevier, Amsterdam, 2011).
- [6] P. L. García-Müller, F. Borondo, R. Hernandez y R. M. Benito, Solvent-Induced Acceleration of the Rate of Activation of a Molecular Reaction, *Phys. Rev. Lett.* 101, 178302 (2008).
- [7] T. Bartsch, R. Hernandez y T. Uzer, Transition State in a Noisy Environment, *Phys. Rev. Lett.* 95, 058301 (2005).
- [8] F. Revuelta, T. Bartsch, P. L. García-Müller, R. Hernandez, R. M. Benito y F. Borondo, Transition state theory for solvated reactions beyond recrossing-free dividing surfaces, *Phys. Rev. E* 93, 062304 (2016).