

**ELS PREMIS NOBEL
DE L'ANY 1999
SOBRE EL
PREMI NOBEL DE QUÍMICA
CONCEDIT A
AHMED ZEWAIL.
A CÀRREC DE
JOSEP M. LLUCH
DE LA UNIVERSITAT
AUTÒNOMA
DE BARCELONA**

EN EL LÍMIT DE L'ESCALA DE TEMPS DE LA QUÍMICA:
FEMTOQUÍMICA. LA DINÀMICA ULTRARÀPIDA DE L'ENLLAÇ
QUÍMIC

L'Acadèmia Sueca de Ciències ha concedit el Premi Nobel de Química corresponent a l'any 1999 al professor Ahmed H. Zewail. Zewail nasqué l'any 1946 a Egipte, on és extraordinàriament popular com mostra el fet que l'any 1998 ja tenia diversos segells de correus emesos en el seu honor. Actualment és ciutadà egipci i nord-americà, i treballa a Caltech (Institut de Tecnologia de Califòrnia, Pasadena, Califòrnia, Estats Units), on ocupa la Càtedra Linus Pauling de Química Física.

La citació de l'Acadèmia Sueca diu, segons traducció literal de l'anglès, «pels seus estudis dels estats de transició de les reaccions químiques mitjançant l'espectroscòpia de femtosegon». Aquestes són les paraules que, a partir d'ara, quedaran oficialment lligades a qualsevol esment que en el futur es faci del Premi Nobel de Química de l'any 1999. En altres termes, Zewail ha aconseguit portar els experiments al límit de l'escala de temps de la química, cosa que fa que el puguem considerar com el pare de la femtoquímica o dinàmica ultraràpida de l'enllaç químic. Puix que el premi no se li ha atorgat per cap de les moltes aplicacions concretes que ha fet, sinó pel seu treball pioner desenvolupant una tècnica experimental ultraràpida per seguir a temps real el progrés d'una reacció química, es fa més difícil explicar l'aportació de Zewail de forma comprensible per als no especialistes. Per a això, en primer lloc, faré una aproximació, en part històrica, al problema general que Zewail ha tractat de solucionar i, en segon lloc, presentaré un seguit d'aplicacions a diferents tipus de reaccions que han estat estudiades pel grup de Zewail a Caltech. En alguns punts es farà necessari un cert sacrifici del rigor en benefici de la claredat de l'exposició.

Una molècula està formada per un conjunt de nuclis atòmics (carregats positivament) immersos dins un «mar» d'electrons (càrregues negatives), els quals estan deslocalitzats al voltant dels nuclis d'acord amb la corresponent funció d'ona

electrònica de la molècula. Les interaccions electrostàtiques entre les partícules carregades són la causa fonamental de la cohesió de les molècules. La posició relativa dels nuclis (la configuració nuclear) i la distribució dels electrons entre aquests nuclis determinen el conjunt d'enllaços de la molècula. D'altra banda, les molècules no són entitats estàtiques, sinó que estan en moviment continu: tenen 3 graus de llibertat de translació, 3 de rotació (només 2 si la molècula és lineal) i $3N-6$ de vibració ($3N-5$ si la molècula és lineal), essent N el nombre de nuclis de la molècula. Durant una reacció química es produeix una reorganització dels enllaços entre els nuclis de la molècula o molècules, de manera que alguns es trenquen i/o d'altres es formen. Per exemple, en una reacció bimolecular elemental, és a dir, una reacció en la qual la molècula (o molècules) del producte (o productes) es formen directament com a resultat de la col·lisió entre les dues molècules de reactius, tal com



43

el nombre i tipus de nuclis són els mateixos a reactius i a productes, però la distribució dels enllaços entre ells ha canviat. El problema rau a saber com es produeix aquesta reorganització dels enllaços químics i quan de temps requereix (és a dir, amb quina velocitat té lloc la reacció). En el cas de la reacció de l'equació 1, la velocitat de la reacció, mesurada com el nombre de molècules de producte que es formen per unitat de volum i de temps,

$$v = k(T) [A] [B] \quad [2]$$

és directament proporcional a la concentració d'ambdós reactius i a l'anomenada *constant de velocitat de la reacció*, la qual depèn de la temperatura.

La primera descripció de com varia la velocitat d'una reacció química amb la temperatura es deu a Arrhenius (Premi Nobel de Química de 1903) qui, ja a finals del segle XIX, l'any 1889, basant-se en nombroses mesures experimentals i seguint el

treball previ de Van't Hoff (el qual va rebre el primer Premi Nobel de Química l'any 1901), va formular l'equació que porta el seu nom

$$k(T) = A e^{-E_a/RT} \quad [3]$$

on E_a , l'energia d'activació, es pot interpretar com l'energia mitjana del parell de molècules A i B en el conjunt de les col·lisions reactives (les quals porten a la formació dels productes) menys l'energia mitjana del total de les col·lisions, siguin o no reactives. En altres paraules, E_a és una mesura de la quantitat d'energia que s'ha de proporcionar als reactius per tal que puguin reorganitzar-se i donar els productes.

L'equació d'Arrhenius, una equació macroscòpica i estrictament experimental, és probablement l'equació més important de la cinètica química, és a dir, de la branca de la química que dóna una descripció macroscòpica (o molar) de l'evolució d'una reacció química al llarg del temps. No obstant això, no proporciona una detallada descripció molecular del curs d'una reacció, ja que la constant de velocitat $k(T)$ és el resultat de fer la mitjana d'un nombre enormement gran (de l'ordre de 10^{23}) de col·lisions de característiques molt diferents. Per tal d'entendre quins són els factors que determinen el valor de la $k(T)$ i, per tant, de la velocitat d'una reacció química hem d'entrar en el camp de la dinàmica molecular de les reaccions químiques, la qual aporta una descripció microscòpica (a escala molecular) d'una reacció química, de manera que permet de seguir el curs d'una única col·lisió individual. Dit en altres termes, la cinètica es limita a mesurar el *nombre* de molècules de producte (un nombre que pot ser de l'ordre de 10^{23}) que es formen per unitat de temps, per exemple, per segon, mentre que la dinàmica estudia *com* té lloc pas a pas cadascuna de les col·lisions. Evidentment, almenys en teoria, de la informació que s'obté mitjançant la dinàmica es pot calcular qualsevol propietat cinètica: sabent com té lloc cada col·lisió individual, es poden obtenir les magnituds cinètiques macroscòpiques com a resultat de fer la

++

mitjana d'un nombre enorme de col·lisions moleculars. L'objectiu de la dinàmica, per exemple, per a una reacció bimolecular elemental que dona dues molècules de producte és, doncs, descriure en funció del temps com les dues molècules de reactius s'apropen, col·lisionen, intercanvien energia, algunes vegades es trenquen enllaços i/o se'n formen de nous i, finalment, se separen i donen els productes si la col·lisió ha estat reactiva, o bé regeneren els reactius si la col·lisió ha resultat que és no reactiva.

Mentre que, com és natural en tractar-se d'un enfocament macroscòpic, en el camp de la cinètica l'experiment ha anat sempre per davant de la teoria, en el camp de la dinàmica, un tractament microscòpic, la situació ha estat inversa. Ja l'any 1935 les contribucions de diversos autors varen conduir a la teoria de l'estat de transició, una aproximació estadística a la dinàmica. Des d'aleshores aquesta teoria ha rebut successives millores (per la qual cosa s'ha complicat progressivament), de manera que ha esdevingut probablement la teoria més útil i estesa en el camp de la química, no sols per la seva capacitat de predir quantitativament amb una precisió raonable la velocitat de les reaccions químiques (amb molta precisió en el cas de reaccions en fase gas incloent-hi fins a 10-15 nuclis), sinó també per proporcionar un marc de treball qualitatiu mitjançant el qual es poden entendre millor la totalitat de les reaccions químiques. La teoria de l'estat de transició, igual que l'equació d'Arrhenius, dona una expressió de la constant de velocitat (una magnitud macroscòpica), però ara ja a partir de magnituds moleculars. Aquesta teoria es basa en el concepte d'estat de transició, un conjunt de configuracions de la totalitat dels nuclis que intervien a la reacció, a mig camí entre les dels reactius i les dels productes, que normalment tenen més energia potencial (vegeu més avall) que els reactius o els productes, i que constitueixen el coll d'ampolla dinàmic de la reacció. És a dir, qualsevol parell de molècules *A* i *B* que aconseguixin arribar a una configuració nuclear que pertanyi a l'estat de transició de la reacció, s'assumeix que evolucionaran

directament cap als productes. La reacció serà més ràpida com més fàcil sigui d'assolir les configuracions nuclears que corresponen a l'estat de transició. L'equació que dona la constant de velocitat és

$$k(T) = Lf \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad [4]$$

on L és el nombre d'Avogadro, f el volum, k_B la constant de Boltzmann, T la temperatura absoluta, h la constant de Planck, les q són les funcions de partició de l'estat de transició (ET) i dels reactius A i B (funcions que depenen dels estats translacionals, rotacionals, vibracionals i electrònics de les diferents espècies) i E_0 és la diferència d'energia entre els nivells més baixos de l'estat de transició i dels reactius.

Puix que la teoria de l'estat de transició no tracta explícitament cada col·lisió individual, estrictament no és una autèntica teoria dinàmica. Dins del camp teòric, l'estudi dinàmic rigorós, la dinàmica quàntica, passa per resoldre l'equació de Schrödinger dependent del temps

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = H \Psi(t) \quad [5]$$

on H és l'operador hamiltonià del sistema molecular i $\Psi(t)$ és la funció d'ona, la qual proporciona una descripció completa de la dinàmica al llarg de la col·lisió. Així es pot tractar teòricament cada col·lisió individual, encara que, malauradament, els càlculs no són practicables per a reaccions amb més de quatre nuclis si tots els graus de llibertat es tracten explícitament. Existeixen simplificacions de l'estricta tractament quàntic com la dinàmica semiclàssica o la dinàmica quasiclàssica. D'una o altra forma, es pot tractar amb cert detall cadascuna de les col·lisions (amb certes limitacions dependent del nombre de nuclis que intervinguin a la reacció), però, al contrari de la teoria de l'estat de transició, per a una reacció química ordinària resulta pràcticament impossible fer la mitjana d'un nombre molt elevat de col·lisions per tal d'obtenir un valor raonable de la constant de velocitat $k(T)$.

En aquest punt s'ha de remarcar que tots els tractaments teòrics que pretenen d'estudiar la dinàmica d'una reacció química fan servir el concepte de *superfície d'energia potencial*. Preci­ sament, el Premi Nobel de Química de l'any 1998 va ser atorgat «a Walter Kohn pel seu desenvolupament de la teoria del funcio­ nal de la densitat i a John Pople pel seu desenvolupament dels mètodes computacionals en química quàntica». Els treballs de Kohn i Pople permeten de resoldre l'equació de Schrödinger electrònica d'un sistema molecular, de tal forma que, aplicats a una reacció química, permeten el càlcul de la superfície d'ener­ gia potencial de la reacció.

Convé introduir aquí el terme *supermolècula*. En una reacció bimolecular entre les molècules *A* i *B*, per donar la molè­ cula producte *P* (o les molècules producte *C* i *D*), les molècules *A* i *B* inicialment estan molt allunyades entre si, de manera que existeixen com a molècules individuals. És a dir, la interacció entre ambdues és pràcticament nul·la: la molècula *A* no nota en absolut la presència (allunyada) de la molècula *B*, i a l'inrevés. No obstant això, a mesura que s'acosten, es pertorben mútua­ ment: sota la influència de la molècula *B*, la molècula *A* ja és diferent d'aquella entitat individualitzada que era a distància infinita de *B*, i viceversa. Ja no es pot parlar de la molècula indi­ vidual *A* i de les seves magnituds particulars (i el mateix per a la molècula *B*). Més aviat parlem de la supermolècula o molècula com a resultat de considerar com un tot el conjunt de les molè­ cules *A* i *B*. Així, durant tota la col·lisió el conjunt de nuclis i electrons que intervenen en la reacció química formen una supermolècula, de manera que si la col·lisió resulta que és reac­ tiva donarà origen a la molècula producte *P* (o a les molècules producte *C* i *D*, un cop ambdues al seu torn s'hagin allunyat suficientment entre si). Naturalment, en una reacció unimolecu­ lar la supermolècula coincideix amb l'única molècula de reactiu. Amb aquesta definició prèvia, cadascuna de les configuracions nuclears del conjunt de nuclis que intervenen en una reacció quí­ mica (és a dir, de la supermolècula) té associada una energia potencial, que és l'energia total de la supermolècula suposant

que els nuclis estiguin en repòs en aquella configuració nuclear. És a dir, inclou les energies potencials de repulsió electró-electró i nucli-nucli, l'energia potencial d'atracció nucli-electró (les tres de caràcter electrostàtic) i l'energia cinètica dels electrons, però no inclou l'energia cinètica dels nuclis. L'energia potencial de cada configuració nuclear de la supermolècula com a funció de les coordenades que defineixen cadascuna d'aquestes configuracions nuclears és el que s'anomena *superfície d'energia potencial*.

En una superfície d'energia potencial d'una, per exemple, reacció bimolecular elemental la configuració dels nuclis de la supermolècula que correspon als reactius *A* i *B* a distància suficientment gran com per a negligir la mútua interacció és un mínim de la superfície (excepte en la direcció corresponent a la variació de la distància *A-B*, al llarg de la qual l'energia potencial no varia). Igualment, la configuració nuclear del producte (o productes) està en un altre mínim de la superfície. Puix que tant reactius com productes són mínims d'energia potencial, són relativament estables al llarg del temps, és a dir, els costa sortir de la respectiva regió de mínim que els envolta. Aquesta estabilitat els dona un temps de vida mitjana, en general, suficientment llarg com perquè puguin ser analitzats en diversos experiments que identifiquin la seva natura i propietats. Si l'estabilitat és prou gran, els reactius i els productes es poden caracteritzar sense problemes, fins i tot amb mètodes químics clàssics d'anàlisi: en canvi, si són poc estables viuen poc temps, per la qual cosa s'han d'identificar amb mètodes físics ràpids, com els espectroscòpics. Els mínims d'energia potencial corresponents a reactius i productes estan evidentment a regions diferents de la superfície d'energia potencial, més allunyades com més difereixen geomètricament els productes dels reactius. De fet, la reacció química consisteix en l'evolució de la corresponent supermolècula des de la regió de mínima energia potencial associada als reactius fins a la regió associada als productes. Però per a sortir d'un mínim l'energia potencial ha d'augmentar, per la qual cosa, normalment, els reactius estan separats dels productes per una regió

d'alta energia potencial de la superfície, que és precisament la regió de configuracions nuclears de la supermolècula que envolten l'estat de transició de la reacció. Fent un símil geogràfic, la reacció suposa el pas des de la vall de reactius fins a la vall de productes, que estan separats per muntanyes (la regió de l'estat de transició). Evidentment, a la regió de les muntanyes d'energia potencial hi haurà, almenys, una collada: com més baixa (menys energia potencial) i més ampla sigui la collada, més ràpida serà la reacció química.

És evident, doncs, que la forma i la velocitat amb les quals té lloc la reacció química depenen de la regió de la superfície d'energia potencial que separa els reactius dels productes. Durant una col·lisió entre les molècules *A* i *B*, la supermolècula es passeja per aquesta regió. Si aconsegueix travessar-la serà una col·lisió reactiva. El problema rau en què en aquesta regió d'alta energia potencial el temps de residència de la supermolècula és molt petit, per la qual cosa no existien tècniques experimentals suficientment ràpides per a explorar aquestes configuracions extraordinàriament inestables. Per tant, fins fa molt poc, la dinàmica molecular de les reaccions químiques era un camp al qual només s'hi podia accedir des de la teoria. L'aportació de Zewail, com queda recollit a la citació de l'Acadèmia Sueca, ha fet possible que la regió de la superfície d'energia potencial que determina la dinàmica pugui també ser explorada amb tècniques experimentals ultraràpides a temps real.

La tècnica experimental bàsica, de la qual la femtoquímica n'és la versió més avançada, és la fotòlisi de flaix, desenvolupada l'any 1949 per Norrish i Porter a Cambridge (Anglaterra), els quals varen ser guardonats per això amb el Premi Nobel de Química de l'any 1967 (compartit amb Eigen pel seu mètode cinètic de relaxació). La fotòlisi de flaix va néixer per tal de fer estudis cinètics en reaccions extremadament ràpides per a les quals la velocitat de formació del producte és tan gran que les tècniques convencionals són massa lentes per mesurar el nombre de molècules de producte que es formen per unitat de temps. Els primers experiments varen permetre fer mesures dins

Escala de temps del mil·l·segon (10^{-3} s) i ja al mateix any 1949 es va arribar al microsegon (10^{-6} s). L'adveniment dels primers làsers, amb la generació de polsos molt intensos i extremadament curts, va permetre un enorme salt qualitatiu en la capacitat de la fotòlisi de flaix per seguir la cinètica de reaccions cada vegada més ràpides. Així, als anys seixanta es podien ja mesurar reaccions dins l'escala de temps del nanosegon ($1 \text{ ns} = 10^{-9}$ s) i als anys setanta varen aconseguir arribar a l'escala del picegon ($1 \text{ ps} = 10^{-12}$ s). Malgrat que aquests intervals de temps semblen sorprenentment breus (i de fet ho són, especialment en comparació amb la nostra experiència diària en el món macroscòpic), són encara massa grans per poder fer mesures dinàmiques. Així, fins al picegon encara estem limitats a mesures cinètiques, de reaccions molt ràpides, però mesures cinètiques (nombre de productes formats per unitat de temps) al cap i a la fi! Alguns números ajuden a veure clar aquest fet. Una velocitat típica de moviment dels nuclis és entre 10^4 i 10^5 cm/s. El trajecte complet des dels reactius fins als productes durant una col·lisió (en una reacció bimolecular es pot considerar que la col·lisió comença quan s'inicia la interacció entre les molècules *A* i *B*, i que acaba quan la interacció entre les molècules de producte formades torna a ser negligible, o bé, si es forma una única molècula de producte, quan aquesta arriba a la seva configuració nuclear de mínima energia) pot suposar un recorregut del voltant de 10 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ m), per tant, amb una durada d'entre 1 ps i 10 ps (10^{-12} s - 10^{-11} s). Amb altres paraules, l'interval de temps dins el qual es poden observar el conjunt de configuracions nuclears de la molècula que determinen la dinàmica de la reacció és només entre 1 ps i 10 ps. Si les posicions dels nuclis es volen caracteritzar amb una resolució de 0.1 \AA , les mesures s'han de fer dins l'escala de temps compresa entre 10 fs i 100 fs (10^{-14} s - 10^{-13} s), on *fs* és el símbol de la unitat de temps anomenada *femtosegon* (10^{-15} s). Per tant, el seguiment de la dinàmica d'una reacció química requereix mesures dins l'escala de temps del femtosegon. Escalles de temps més llargues no permeten de «veure» que és el que passa durant una col·lisió. A títol de com-

paració, per a una molècula típica els períodes de rotació i de vibració són de l'ordre de 10^{-9} s - 10^{-12} s i 10^{-12} s - 10^{-14} s, respectivament.

Dues tecnologies han permès el desenvolupament de la femtoquímica: la generació i caracterització de polsos làser ultracurts i els feixos moleculars. El sistema làser construït per Zewail a Caltech es basa en el disseny pioner de Shank, qui l'any 1981 va desenvolupar un làser de colorant (un làser CPM) que per primera vegada va fer possible la generació de polsos de femtosegons en els AT&T Bell Laboratories. Concretament la durada dels primers era de 90 fs. Des d'aleshores els polsos s'han fet encara més breus: de 27 fs l'any 1985, i de 6 fs l'any 1987, que és l'actual límit, el qual correspon a un moviment nuclear de menys de 0.1 Å, que és més curt que el temps de vida de la supermolècula a la regió al voltant de l'estat de transició. D'altra banda, en un experiment simple de feixos moleculars un feix de molècules del reactiu *A* es dirigeix directament cap a un feix de molècules de l'altre reactiu *B*, de manera que es produeixen col·lisions individualitzades entre una única molècula *A* i una única molècula *B*, sense que les altres d'ambdós feixos intervinguin. El resultat de la col·lisió (una o diverses molècules de producte si la col·lisió ha estat reactiva, o els reactius de nou en cas contrari) es pot caracteritzar utilitzant els detectors adients. L'energia cinètica relativa d'aproximació entre els reactius es pot regular en aquests experiments de col·lisió única. Quan es combinen els làsers amb els experiments de feixos moleculars, el làser excita una de les molècules de reactiu, per exemple la molècula *A*, i modifica així la probabilitat de la reacció bimolecular amb la molècula *B*. Si es tracta d'una reacció unimolecular només hi ha un feix de molècules, de manera que el làser, en incidir sobre la molècula, inicia el procés unimolecular. Si s'estudia una reacció bimolecular, té lloc una col·lisió completa que es pot considerar composta de dues semicol·lisions: l'aproximació dels reactius fins a formar la supermolècula a la regió al voltant de l'estat de transició, i l'evolució d'aquesta supermolècula fins a la molècula o molècules de producte. Si es tracta d'una reacció

unimolecular induïda pel làser, és com si només s'estudiés una semicol·lisió, la que porta des de la supermolècula cap als productes.

La femtoquímica, que també es pot anomenar «la química en l'escala de temps del femtosegon», o «l'espectroscòpia de l'estat de transició de reaccions en l'escala del femtosegon» (en anglès, *FTS* o *femtosecond transition-state spectroscopy of reactions*) permet de seguir una col·lisió a temps real. La femtoquímica es pot definir com la branca de la química que està directament relacionada amb l'acte mateix de la transformació química, el procés de trencament d'un enllaç químic i/o la formació d'un altre enllaç, seguits a temps real amb una resolució espacial de l'ordre de 0.1 Å.

Quan l'any 1987 Zewail va aconseguir estudiar per primera vegada el curs d'una reacció química en l'escala de temps del femtosegon, estava inaugurant la que es podria anomenar també la «fotografia molecular en l'escala del femtosegon». Just cent anys abans va començar la fotografia d'alta velocitat. L'any 1872, l'empresari de trens Leland Stanford va apostar 25.000 \$ de l'època que un cavall al galop en algun moment de la seva marxa tenia les seves quatre peüngles en l'aire, separades del terra. Per a provar-ho va contractar al fotògraf Eadweard Muybridge, el qual, després de molts intents, va desenvolupar una càmera amb un obturador que s'obria i es tancava en només dos mil·lisegons. D'aquesta manera, l'any 1887, va distribuir dotze càmeres amb aquest temps d'exposició cada mig metre al llarg d'un camí pel qual després correria un cavall al galop. Mitjançant dispositius mecànics posats en el camí del cavall enfront de cadascuna de les càmeres, va aconseguir que l'obturador es disparés quan el cavall passava per davant de cada càmera. Tenint en compte que un cavall al galop avança a una velocitat del voltant de 10 m/s, Muybridge va obtenir un seguit de fotografies (que encara es conserven) amb una resolució espacial en cadascun de 2 cm, suficients per demostrar que Stanford havia guanyat la seva aposta, ja que en alguns dels fotografies el cavall flotava en l'aire. Des d'aleshores la fotografia d'alta velo-

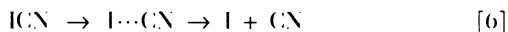
citat ha evolucionat molt, fins arribar a la fotografia molecular desenvolupada per Zewail. Per adonar-se de l'extrema brevetat d'un femtosegon només cal escriure'l amb notació decimal en unitats de segon: 0.000000000000001 s. Aquest temps d'exposició és un bilió (10^{12}) de vegades més breu que l'original de Muybridge l'any 1887 i representa una millora també d'un bilió de vegades en la resolució temporal respecte als primers experiments de fotòlisi de flaix l'any 1949.

Naturalment, una velocitat d'obturació de l'ordre dels femtosegons és impossible d'aconseguir amb cap càmera basada en dispositius mecànics o elèctrics. En què consisteix, doncs, un aparell, una càmera molecular, que permeti de fer experiments de fotòlisi de flaix en l'escala de temps del femtosegon? La idea bàsica és molt senzilla. De forma esquemàtica, un sistema làser genera un pols làser d'excitació i un pols làser de sonda ultracurts a les longituds d'ona apropiades (i que normalment seran diferents). Ambdós polsos deixen el sistema làser simultàniament, però durant el seu recorregut s'introdueix un cert endarreriment temporal en el pols de sonda. Per a aconseguir-ho, s'aprofita l'enormement gran, encara que finita, velocitat de la llum ($\sim 3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Mitjançant desplaçaments micromètrics regulables dels miralls del sistema òptic, es desvia el pols de sonda, de manera que segueix un camí més llarg que el pols d'excitació i, per tant, arriba amb un cert retard al feix molecular. Per exemple, diferències de camí de 0.003 mm o de 0.03 mm provoquen retards de 10 fs o 100 fs, respectivament. Quan el pols d'excitació incideix sobre una molècula del feix molecular que s'origina en l'aparell de feixos, li transfereix energia, l'excita i inicia la reacció química, de forma que el rellotge experimental es posa a zero. Uns pocs femtosegons després arriba a la mateixa molècula el pols de sonda, el qual pertorba la molècula i, amb un detector adient, s'analiza la resposta de la molècula a la pertorbació. Existeixen diferents esquemes de detecció, i s'utilitza el més convenient en cada cas: fluorescència induïda per làser, espectrometria de masses acoblada a la ionització multifotònica per làser, etc. Evidentment, la resposta de la molècula dependrà

de quina configuració nuclear tingui en el moment que rep el pols de sonda. Com amb les dotze càmeres de l'experiment de Muybridge, repetint l'experiment de fotòlisi de flaix per diferents retards respecte al pols d'excitació, s'obtenen successius «fotogrames» mitjançant els quals es pot seguir la dinàmica de la reacció a temps real mentre va recorrent les diferents configuracions nuclears. Naturalment no s'obtenen fotogrames que corresponguin a imatges com les que s'obtenen amb la fotografia tradicional com a resultat que la llum incideix sobre una pel·lícula química amb una emulsió fotosensible que després es revela, o com amb la moderna fotografia digital. Més aviat el «fotograma» pot consistir, per exemple, en un espectre d'excitació (cas de la detecció per fluorescència induïda per làser): a causa de la interacció amb els pols de sonda, la molècula emet radiació (fluorescència) que es recull en un fotonultiplicador i es registra en funció de la longitud d'ona del pols de sonda.

Una vegada explicats de la forma més simple possible els principis generals de la femtoquímica, en la part que segueix a continuació presentaré a títol d'exemple algunes de les aplicacions realitzades per Zewail en els darrers anys. Tenint en compte les naturals limitacions en l'extensió d'aquest capítol, aquesta segona part resultarà necessàriament més especialitzada, ja que no hi ha espai per explicar els fonaments de tots els conceptes que apareguin, a l'inrevés de la primera part, la qual he procurat que sigui el més autoconsistent possible.

La primera de les reaccions estudiades per Zewail va ser una reacció unimolecular (1987), concretament la dissociació directa del cianur de iode amb l'objectiu d'estudiar el procés de trencament d'un enllaç químic:

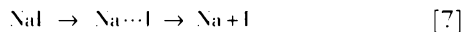


on I...CN representa el conjunt de configuracions nuclears per les quals passen els dos fragments fins a la seva dissociació completa. El procediment experimental és el següent: el pols làser d'excitació (amb una longitud d'ona $\lambda_1 = 307 \text{ nm} = 1 \text{ nm}$, nanòmetre,

$= 10^{-9}$ m) excita la molècula ICN des de l'estat electrònic fonamental (en el qual la molècula ICN és estable, ja que està en un mínim d'energia potencial) fins a un estat electrònic excitat dissociatiu (és a dir, un estat en el qual l'energia potencial baixa contínuament a mesura que l'enllaç I-CN s'allarga). Com a conseqüència, l'enllaç es trenca directament sense cap barrera d'energia potencial. El pols làser de sonda, endarrerit en un temps variable, detecta, via fluorescència induïda per làser, la formació del producte de fotofragmentació CN. Inicialment se sintonitza a una longitud d'ona corresponent al pic d'absorció del fragment CN lliure ($\lambda_2^* = 388.5$ nm). Es registra el senyal de l'espectre d'excitació a aquesta longitud d'ona en funció del temps de retard, el qual és augmentat sistemàticament. En la corba que s'obté, hi ha un període d'inducció (durant el qual el senyal de l'espectre és molt petit) corresponent al temps requerit per tal que el fragment CN s'allunyi de la influència de l'àtom de iode. Després, la corba asimptòticament arriba al seu màxim que correspon al CN lliure. El procés de trencament és molt ràpid (ja que la superfície d'energia potencial excitada en la qual té lloc la fragmentació és dissociativa) amb un temps de trencament de l'enllaç $\tau_{1/2} = 205 \pm 30$ fs ($\tau_{1/2}$ es defineix com el temps de retard pel qual ja s'arriba a la meitat del màxim del senyal de l'espectre). A continuació tot el procés es repeteix diverses vegades utilitzant polsos làser de sonda amb longituds d'ona lleugerament més grans ($\lambda_2^* = 389.7$ nm, 389.8 nm, 390.4 nm i 391.4 nm), les quals corresponen a les absorcions associades a les configuracions nuclears de les espècies I-CN. Per a cadascuna de les longituds d'ona s'obté una corba que representa el corresponent senyal de l'espectre d'excitació en funció del temps de retard. Totes aquestes corbes són primer creixents, passen per un màxim i després decreixen fins a arribar asimptòticament a un nivell constant que depèn de λ_2^* . El màxim apareix a temps de retard més grans a mesura que la longitud d'ona decreix. La pujada i posterior baixada de cada corba requereix al voltant de 100 fs, un temps característic d'espècies de molt curta vida que només existeixen en el breu camí entre reactius i productes. De fet, cada corba representa la

formació i destrucció de les espècies I-CN dins diferents intervals de distàncies I-C. Cada màxim indica la distància I-C més probable per al corresponent temps de retard. Naturalment els màxims es desplacen cap a distàncies I-C més grans a mesura que el temps de retard augmenta, fet que indica l'evolució dinàmica de la dissociació des de reactius fins a productes.

La molècula de cianur de iode, una vegada excitada, fragmenta molt ràpidament ja que evoluciona sobre una superfície dissociativa amb un únic grau de llibertat rellevant (la distància I-C). Però en casos més complicats, per exemple, si la superfície d'energia potencial tingués un mínim en el camí de trencament o si hi hagués més d'un grau de llibertat involucrat, la supermolècula podria quedar atrapada durant un cert temps. Així, el sistema podria tenir característiques del que s'anomena un *estat quasilligat* o *ressonància*. En aquest cas, la formació dels productes de la fragmentació seria més lenta i podrien aparèixer oscil·lacions que reflectissin la freqüència de ressonància vibracional del paquet d'ones dels fragments que es dissocien. Un exemple de reacció unimolecular d'aquest tipus és la dissociació d'un halur alcalí, concretament del iodur de sodi

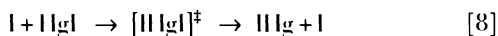


El parell d'àtoms que intervien en aquesta reacció poden ser àtoms neutres (Na i I) o bé un parell de ions (Na^+ i I^-). En el primer cas formen una estructura covalent i en el segon una estructura iònica. Quina de les dues és la més estable, depèn de la distància d'enllaç. A distàncies curtes l'estructura iònica és més estable (distància d'equilibri $\cong 2.7 \text{ \AA}$), però la covalent té menys energia potencial a distàncies llargues (ja que el potencial d'ionització del Na és més alt que l'electroafinitat del iode). Dit amb altres paraules, la corba diabàtica iònica és la de menys energia potencial a distàncies curtes, però es creua a 6.93 \AA amb la corba diabàtica covalent. Aquestes característiques donen lloc a dos estats electrònics adiabàtics. L'estat fonamental és iònic a distàncies curtes (per tant, la molècula és iònica en el seu estat

fonamental: $\text{Na}^+ \text{F}$), però covalent a distàncies llargues, per la qual cosa es dissocia donant els àtoms neutres. El primer estat excitat és covalent a distàncies curtes, però iònic a distàncies llargues. En la zona d'encreuament, ambdós estats adiabàtics són una barreja de les contribucions iònica i covalent. En l'experiment de femtoquímica, el pols làser d'excitació (amb $\lambda_1 = 310$ nm) porta la molècula des de l'estat fonamental fins al primer excitat, el qual, a aquestes distàncies és covalent. A partir d'aquí el seguiment de la dinàmica del trencament se segueix amb polsos làser de sonda amb λ_2^* corresponents a l'estructura covalent a distàncies curtes i amb $\lambda_2^x = 589$ nm que correspon al Na lliure. Quan el paquet d'ones de la supermolècula covalent segueix la seva evolució dinàmica sobre la superfície corresponent al primer estat adiabàtic excitat, de manera que la distància internuclear augmenta progressivament, en arribar a les proximitats de la zona d'encreuament es bifurca: part del paquet, sense cap barrera d'energia potencial, salta cap a l'estat adiabàtic fonamental (o sigui, es manté en la corba diabàtica covalent) i produeix la dissociació en els àtoms neutres, i part del paquet d'ones queda atrapat en l'estat adiabàtic excitat, on troba una barrera d'energia potencial que el fa rebotar cap a distàncies més curtes, des d'on tornarà a rebotar cap a la zona d'encreuament perquè repeteixi el procés diverses vegades. Amb altres paraules, quan la supermolècula arriba a la zona d'encreuament té una certa probabilitat de dissociar-se i una certa probabilitat de rebotar. Aquesta predicció teòrica ha estat confirmada pels experiments de Zewail. Amb el pols làser de sonda corresponent a λ_2^* , el senyal que indica la presència de la supermolècula covalent a distàncies curtes mostra un clar comportament oscil·latori en funció del temps de retard, amb un període de 1.25 ps. Aquest temps entre pics és el que triga la supermolècula a arribar a la zona d'encreuament i tornar de rebot a la situació covalent de sortida. Però cada vegada que arriba a la zona d'encreuament hi ha una certa probabilitat que es dissociï, de manera que l'alçada dels successius pics va baixant a cada rebot. Així, el moviment oscil·latori del senyal corresponent a la super-

molècula covalent només persisteix durant 10 oscil·lacions, la qual cosa indica que la probabilitat de dissociació quan s'arriba a la zona d'encreuament és de 0.1. És com si la supermolècula de NaI oscil·lés dins el pou de potencial del primer estat adiabàtic excitat i en arribar a l'encreuament alliberés amb una certa probabilitat polsos d'àtoms de Na. Efectivament, amb el pols làser de sonda corresponent a λ_2^z , el senyal que indica la presència de Na lliure mostra una pujada amb esglaons periòdics (evidentment amb el mateix període de 1.25 ps).

El problema següent va ser l'estudi d'una reacció amb barrera d'energia potencial i, per tant, amb estat de transició: es tractava d'observar l'evolució dinàmica a temps real des de l'estat de transició fins als productes. Concretament Zewail va escollir la reacció

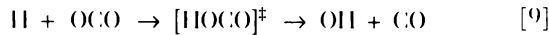


58

on $[IHgI]^{\ddagger}$ representa l'estat de transició de la reacció. Per a estudiar l'evolució temporal des de l'estat de transició s'ha de partir d'aquest i seguir la semicol·lisió $[IHgI]^{\ddagger} \rightarrow Hg + I$. Per a generar l'estat de transició es parteix del iodur de Hg(II), que en el seu estat electrònic fonamental és una estructura estable dins un mínim d'energia potencial, i amb un pols làser d'excitació ($\lambda_1 = 310$ nm) s'arriba a $[IHgI]^{\ddagger}$. El pols làser de sonda té una longitud d'ona $\lambda_2^z = 390$ nm, que correspon al fragment Hg lliure. L'experiment de femtoquímica mostra que el temps de dissociació de l'estat de transició per arribar a Hg lliure és ~ 300 fs. A més, s'observen els moviments vibracional (~ 300 fs) i rotacional (~ 1.3 ps) del Hg naixent a mesura que la semicol·lisió avança.

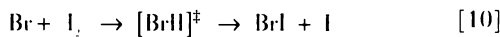
Les reaccions bimoleculares són més problemàtiques que les unimoleculares. En una reacció unimolecular, l'origen de temps queda ben establert pel pols làser d'excitació. Però en una reacció bimolecular establir el moment inicial de la reacció no és tan fàcil. Abans que comenci la col·lisió entre ambdues molècules de reactiu, s'han de trobar l'una a l'altra, la qual cosa pot suposar un temps entre els nanosegons i els microsegons. El

temps entre col·lisions dóna una incertesa tan gran que, en principi, fa impossible fer mesures dinàmiques en l'escala del femtosegon o del picosegon. Una possibilitat és generar l'estat de transició promocionant a un estat excitat, com en el cas del HIgl . Una altra possibilitat, que no requereix sortir de l'estat fonamental, és utilitzar un feix de molècules precursors que continguin ja els potencials reactius molt propers l'un de l'altre, per exemple, mitjançant un pont d'hidrogen. Així, Zewail va estudiar la reacció bimolecular



La molècula precursora és $\text{H}\cdots\text{OCO}$, formada a partir de HI i CO_2 . El pols làser d'excitació inicia el procés fotodissociant l'enllaç I-H i emetent un àtom d'hidrogen translacionalment calent en la direcció del nucli d'oxigen amb el qual estava formant un pont d'hidrogen. Així es forma la supermolècula que reuneix els quatre nuclis de l'equació [9]. El pols làser de sonda té una longitud d'ona corresponent al radical OH lliure. L'experiment mostra que el temps de vida de la supermolècula és de l'ordre d'1 ps, un temps de vida relativament llarg que indica que la reacció no és directa, sinó que probablement passa per un mínim d'energia potencial en el seu camí cap als productes.

La reacció de bescanvi

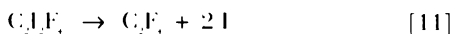


s'ha estudiat de forma similar a l'anterior, partint del complex de van der Waals $\text{HBr} \cdot \text{I}_2$ com a precursor. El pols làser d'excitació trenca l'enllaç H-Br i permet la formació de la supermolècula corresponent a la reacció [10]. El pols làser de sonda se simultantza per detectar el producte BrI . En aquest cas la supermolècula viu desenes de picosegons, cosa que indica que la supermolècula és estable dins l'escala del picosegon, probablement perquè queda atrapada dins un mínim d'energia potencial.

Una de les reaccions més estudiades en els darrers cent

anys, tant des del punt de vista teòric com experimental, és l'obertura de l'anell de ciclobutà per a donar dues molècules d'etilè i la corresponent reacció inversa de cicloaddició. El problema rau en si la reacció té lloc de forma concertada (amb un únic estat de transició) o en dues etapes (així incloent-hi un intermedi: el diradical tetrametilè). Utilitzant ciclopentanona com a precursor, el pols làser d'excitació provoca l'eliminació de CO (s'elimina en menys de 100 fs) i la formació del diradical tetrametilè. L'evolució dinàmica del qual se segueix per espectrometria de masses. El temps de vida del diradical (quasi 1 ps) indica que es tracta d'un autèntic intermedi més que d'un estat de transició (si el tetrametilè fos un estat de transició viuria menys de 100 fs). La reacció, per tant, té lloc en dues etapes.

Un problema relativament similar és l'eliminació de dos àtoms de iode del tetrafluorodiiodoetà per donar tetrafluoroetilè



60

En la molècula original, els dos enllaços C-I són equivalents, però l'experiment de femtoquímica mostra que la doble eliminació és en dues etapes i en dues escales de temps molt diferents: el primer trencament C-I triga 200 fs i dona lloc a un intermedi que necessita 25 ps per eliminar el segon àtom de iode.

Per acabar la llista d'exemples de reaccions estudiades per Zewail esmentaré dos sistemes clarament més grans que els exposats fins aquí. En primer lloc, transferències protòniques intramoleculares en un model del DNA. Les transferències protòniques que sota irradiació tenen lloc al llarg dels ponts d'hidrogen paral·lels, que mantenen unides les dues cadenes del DNA, poden ser la causa de mutacions genètiques. L'estudi directe d'aquests processos en el DNA és molt difícil i per això s'utilitza el dímer de la 7-azaindole, que conté dos ponts d'hidrogen intramoleculares com a model. Després del pols làser d'excitació ($\lambda_1 = 305\text{-}310\text{ nm}$) que porta el dímer fins al primer estat electrònic excitat, el pols de sonda ($\lambda_2^* \cong 620\text{ nm}$) permet de seguir la tau-

tomerització per espectrometria de masses. Es troba que la doble transferència protònica té lloc seqüencialment en dues etapes. La primera etapa té lloc en una escala de temps de pocs centenars de femtosegons, mentre que la segona transferència per formar el tautòmer final és molt més lenta i aquesta fase necessita alguns picosegons (el valors concrets varien segons les condicions energètiques amb les quals es fan els experiments). Quan els dos hidrògens que es transfereixen se substitueixen isotòpicament per dos deuteris, les dues etapes s'alenteixen extraordinàriament, la qual cosa indica la importància de l'efecte túnel.

D'altra banda, l'efecte que un entorn supramolecular pot tenir sobre una transferència protònica intramolecular fotoinduída es pot veure fent experiments de femtoquímica en sistemes confinats dins de nanocavitats. En concret, Zewail ha estudiat la transferència protònica intramolecular fotoinduída en el 2-(2'-hidroxifenil)-4-metiloxazolè. Els resultats mostren que en un dissolvent apròtic la transferència té lloc en molt menys de 300 fs, mentre que dins una cavitat formada per una β -ciclodextrina (amb un diàmetre de quasi 8 Å) s'alenteix fins a l'escala de temps del subpicosegon.

Actualment la femtoquímica s'aplica a tot tipus de reaccions i fenòmens que tenen lloc en fases molt diverses: feixos moleculars, clústers, gasos, líquids, superfícies i sòlids. És particularment interessant la seva aplicació a sistemes biològics per tractar d'estudiar processos fotoinduíts molt importants com, per exemple, la fotosíntesi i el mecanisme de la visió. Aquestes i altres aplicacions ja constitueixen el que es comença a anomenar *femtobiologia*.

La quantitat de nous esquemes experimentals que s'estan desenvolupant per seguir la dinàmica de les reaccions químiques dins les idees bàsiques de la femtoquímica és impressionant, i estan obrint un cúmul de noves oportunitats de recerca en molts camps, la qual cosa a la llarga es traduirà en noves aplicacions pràctiques. A continuació, molt breument, esmentaré alguns dels desenvolupaments recents.

A causa de les seves propietats ondulatòries, els electrons donen lloc a efectes de difracció quan són dispersats per la superfície d'un cristall o, fins i tot, per les molècules d'un gas. Una petita fracció del total dels electrons experimenta una dispersió elàstica. Per raó de les interferències que es produeixen entre les seves ones associades, aquests electrons difractats es concentren al llarg de direccions específiques, i donen lloc a un patró de difracció que es manifesta en forma de punts, per exemple, sobre una pantalla fluorescent. L'anàlisi d'aquest patró de difracció dóna una informació estructural molt important i, en el cas de les molècules, permet de deduir el conjunt de distàncies internuclears de la molècula, o sigui la geometria molecular. Aquesta és l'aplicació tradicional, estàtica, de la difracció d'electrons. No obstant això, Zewail ha desenvolupat una nova tècnica que es pot anomenar «difracció electrònica ultraràpida» o «femtoquímica estructural» o «difracció de l'estat de transició en l'escala del femtosegon», i que bàsicament consisteix en substituir el pols làser de sonda òptic per un pols ultracurt d'electrons. D'aquesta manera, es pot seguir el canvi de les distàncies internuclears de la supermolècula en el seu camí des de reactius fins a productes dins l'escala de temps del femtosegon. El dispositiu experimental produeix el pols làser d'excitació i el pols làser de sonda, el qual incideix sobre un fotocàtode que crea, a causa de l'efecte fotoelèctric, un pols ultracurt d'electrons. Si es canvia el temps de retard d'arribada a la mostra del pols d'electrons respecte al pols d'excitació, s'obtenen patrons de difracció en funció aquest temps de retard. D'altra banda, variacions sobre la mateixa idea condueixen al que es pot anomenar «fentomicroscopi electrònic» i, en particular, al «fentomicroscopi d'efecte túnel en el camp de la femtoquímica de superfícies».

Un altre camp que s'ha de seguir atentament en el futur per les seves immenses possibilitats és el control de les reaccions químiques mitjançant polsos làser de femtosegon. En aquest sentit, els primers experiments ja indiquen que és possible, almenys en alguns casos senzills, influir en el curs d'una reacció química utilitzant aquests polsos ultracurts, de manera que es

podria afavorir o no la formació del producte i, fins i tot, afavorir la formació d'un determinat producte davant d'altres.

Per concloure s'ha de dir que, malgrat tot el treball ja fet per Zewail i molts altres grups de recerca en el món, la femtoquímica és una branca de la química que tot just està començant. Els nous desenvolupaments experimentals en aquest camp amb estreta interrelació amb els tractaments teòrics, que estan en contínua progressió, faran que el rang de possibles aplicacions futures de la femtoquímica sigui pràcticament il·limitat.

