



# LA FEMTOQUÍMICA Y EL PREMIO NOBEL DE 1999. ¿CÓMO SEGUIR PASO A PASO UNA REACCIÓN QUÍMICA?

ÓSCAR OLEA CARDOSO,\* RAFAEL LÓPEZ CASTAÑARES\* Y ENRIQUE CAMPS CARVAJAL\*\*

Recepción: 24 de febrero de 2000

Aceptación: 19 de julio de 2000

## Introducción

La Real Academia Sueca de Ciencias ha otorgado el premio Nobel de química, versión 1999, al profesor Ahmed H. Zewail, del Instituto de Tecnología en Pasadena, California, USA, gracias a sus trabajos pioneros en femtoquímica y a sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopia de femtosegundos. Estas investigaciones permiti-

tieron demostrar que, mediante una técnica rápida láser, es posible observar cómo se comportan los átomos en una molécula durante una reacción química (Schwarzschild, 1999).

Por más de cien años los químicos han estudiado los mecanismos de reacción y la cinética molecular con la esperanza de llegar a comprender la reactividad. A principios del siglo XX Svante Arrhenius,<sup>1</sup> inspirado por Van't Hoff,<sup>2</sup> logra un importante avance en la descripción macroscópica de las reacciones químicas al determinar de qué manera la velocidad de la reacción depende de la temperatura. Su famosa ecuación exponencial explica cómo la velocidad de una reacción se incrementa conforme aumenta la cantidad de calor aplicado. Aunque tales ecuaciones

sólo describen las propiedades dinámicas a nivel macroscópico, la ecuación de Arrhenius aún es importante.

La descripción macroscópica continuó hasta la década de los treinta, cuando Heyring y M. Polanyi formularon una teoría basada en reacciones de sistemas microscópicos de moléculas individuales. La consideración teórica preveía que el estado de transición de la reacción química fuera atravesado rápidamente por un pulso en tiempo semejante a una vibración molecular. En aquella época, esas consideraciones y la posibilidad de llevar a cabo experimentos en tiempos lo suficientemente cortos resultaba una cosa sin sentido.

Esto es exactamente lo que Zewail propuso al final de los años ochenta.

\* Facultad de Química y CGIyEA, Universidad Autónoma del Estado de México.

Correo electrónico: olc@coatepec.uaemex.mx y rlc@coatepec.uaemex.mx

\*\* Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

1. Laureado con el Nobel de química en 1903.
2. Primer científico en obtener el Nobel en química, en 1901.

Él llevó a cabo una serie de experimentos que condujeron al nacimiento de una nueva área de investigación denominada femtoquímica. Esto implicó el uso de una cámara muy rápida para imágenes de moléculas en el curso real de las reacciones químicas, con lo que no intentó capturar sus imágenes justo en el momento del estado de transición. La cámara se basó en una novedosa tecnología láser con pulsos de luz de algunas décimas de femtosegundos, tiempo que toma a los átomos de una molécula para efectuar una vibración.

### **I. Breve biografía**

Ahmed Zewail nace en Egipto el 26 de febrero de 1946; actualmente ocupa la cátedra Linus Pauling como profesor de Química y profesor de Física en el Instituto de Tecnología de California; además, es director del Laboratorio para Ciencias Moleculares de la National Science Foundation (NSF). Recibió los grados de Licenciatura y Maestría en Ciencias por la Universidad de Alejandría en Egipto, y su Doctorado en la Universidad de Pennsylvania, Estados Unidos, en 1974. Después de completar su Doctorado, estuvo dos años en la Universidad de California (Berkeley), como investigador asociado en la IBM. Después es designado al Caltech en 1976, donde en 1982 se convierte en Profesor Titular. Tuvo como jefe a Linus Pauling en Físicoquímica hasta 1990, año en que adquiere la nacionalidad estadounidense y, ese mismo año, es honrado con la primera cátedra Linus Pauling en Caltech.

### **II. Femtoquímica**

Richard Bernstein, de la Universidad de California, sabiendo de la cámara molecular de femtosegundos (a mediados de los ochenta) y muy entusiasmado por su desarrollo y las excitantes posibilida-

des de esta novedosa técnica, sugirió por primera vez el concepto de femtoquímica.

Uno de los principales propósitos de los investigadores en el campo de la dinámica de las reacciones químicas es comprender los pasos elementales involucrados, a nivel molecular, en todas las clases de reacciones químicas. A mediados de los ochenta, el desarrollo de la tecnología láser de pulsado ultrarrápido permitió disponer de pulsos tan breves como de diez femtosegundos. Algunas decenas de femtosegundos constituyen el periodo típico de vibración de las moléculas, y representan la escala de tiempo en la cual se verifica la formación y el rompimiento de los enlaces químicos.

Un problema fundamental de la química molecular consiste en entender lo que sucede en la región de transición entre los reactivos químicos iniciales y sus productos, lo que determina el curso de la evolución de la reacción química. Por tanto, es necesario disponer de una cámara que permita obtener, fotograma a fotograma, la evolución de la reacción química en el tiempo y el espacio, incluyendo el estado de transición.

El grupo de Zewail ha jugado un papel pionero en el desarrollo de la femtoquímica, ha permitido resolver detalles temporales de la formación y reacomodo de los enlaces moleculares; esto nos conduce a atrapar el acto fundamental del enlace químico y la forma en cómo sucede.

El anhelo de los químicos es seguir las reacciones químicas con detalle, lo que ha impulsado de manera espectacular el desarrollo acelerado de esta tecnología. El Nobel de química 1999, Ahmed H. Zewail, ha estudiado los átomos y moléculas en movimiento retardado (cámara lenta) durante una reacción y pudo apreciar, en ese instante, qué sucede cuando se rompen y se crean los nuevos enlaces entre los átomos participantes (Bañares y Abderrazak, 1999).

La técnica utilizada por Zewail puede definirse como la cámara más rápida del mundo, la cual utiliza pulsos láser de muy corta duración en la escala de tiempo, donde las reacciones químicas suceden en el rango de femtosegundos ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{seg}$ ), es decir, 0.000000000000001 segundos. Un femtosegundo es a un segundo como un segundo es a 32 millones de años; para fines de comparación, en un segundo la luz recorre 300 mil kilómetros (casi la distancia entre la tierra y la luna), mientras que en un femtosegundo la luz viaja 0.3 micras (3 mil Armstrongs), que representa aproximadamente el diámetro de la bacteria más pequeña. Esta nueva área de la fisicoquímica ha sido denominada femtoquímica.

La femtoquímica explora los sucesos moleculares elementales involucrados en las reacciones químicas, como la ruptura y la formación de enlaces químicos, cuya observación requiere de una gran resolución en tiempo. La femtoquímica permite comprender por qué determinadas reacciones químicas se llevan a cabo y otras no; también explica por qué las velocidades y el rendimiento de las reacciones químicas dependen de la temperatura.

Los científicos de todo el mundo estudian procesos con espectroscopía en femtosegundos realizados en gases, fluidos y sólidos, sobre superficies y polímeros. Sus aplicaciones abarcan desde el descubrimiento de cómo funcionan los catalizadores y cómo deben ser diseñados los componentes electrónicos moleculares (nuevos materiales), hasta el mecanismo más delicado en los procesos de la vida, pasando por cómo deberán producirse las medicinas del futuro.

### **III. Haces moleculares**

Los estudios experimentales permiten definir las condiciones iniciales, así como



la detección de los productos con resolución de los diferentes estados químicos. Los dos avances tecnológicos que han ayudado a revolucionar la cinética química experimental son el láser y el haz molecular supersónico.

Las técnicas de haz molecular fueron cruciales para la evolución de la femtoquímica; la técnica de expansión supersónica es ampliamente utilizada para la producción de haces moleculares tan fríos como se desee; así, un gas de alta densidad de reactivo y moléculas acarreadoras se hacen expandir dentro de un sistema de vacío, a través de un estrecho conducto. Después de una subsecuente colimación del haz, se obtiene un gas con una temperatura efectiva muy baja de unos cuantos grados kelvin (en su estado basal).

Lo anterior ocurre porque a bajas temperaturas, unas cuantas moléculas ocupan los estados excitados rotacional y vibracional que plagan la espectroscopia molecular. Las colisiones extrañas e indeseables se mantienen a un mínimo particularmente importante para el estudio de femtosegundos de colisiones moleculares; a estas temperaturas tan bajas se tiene, al principio, complejos Van der Waals enlazados desordenadamente (sueños) de las moléculas, cuyas interacciones se desean investigar.

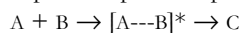
#### IV. ¿Qué tan rápidas son las reacciones químicas?

Como los reactivos se transforman en productos durante una reacción química, las propiedades espectrales del sistema también evolucionan a partir de las características de los reactivos iniciales pasando por los “estados de transición” (vida muy corta  $< 10^{-12}$  s) y, al final, se obtienen los productos característicos.

En general, los métodos espectroscópicos convencionales revelan la exis-

tencia de especies no-estacionarias o perturbadas, que corresponden a las configuraciones de estados de transición. El efecto completo es muy pequeño, debido a que el tiempo de vida de estos estados es menor a  $10^{-12}$  s y el uso de pulsos ultracortos ofrece una buena ventaja para el estudio de tales especies. En este sentido, estos pulsos proporcionan una ventana de observación, que discriminan de otras especies de vida larga y aumenta la probabilidad de detectar especies transitorias (Zewail y Bernstein, 1988).

A nivel molecular, una reacción química inicia cuando dos moléculas (pueden ser A y B) se aproximan lo suficiente para que puedan empezar a interactuar. Las moléculas se desplazan muy próximas entre ellas, lo cual favorece la formación de nuevas especies moleculares que tienen que ver con A y B, hasta que se crea una nueva molécula estable, es decir, C. Una de estas especies transitorias representa el estado en el cual la reacción química procede de manera irreversible hacia los productos. Este estado se conoce técnicamente como el estado de transición  $[A\cdots B]^*$ . La reacción química completa se puede representar:



El proceso inverso también es posible cuando se proporciona a la molécula C la energía necesaria y, de esta manera, pasa por el estado de transición y forma las moléculas A y B. Moléculas o átomos emergen típicamente de reacciones químicas a velocidades de 1000 metros por segundo. Si las moléculas A y B se acercan lo suficiente y forman un estado de transición, entonces la distancia entre ellas es del orden de un enlace molecular, aproximadamente 0.1 nanómetros ( $10^{-10}$  metros). La relación de esta distancia con la velocidad proporciona

la cantidad de tiempo durante la cual A y B forman un estado de transición (100 femtosegundos). Para la más simple de todas las reacciones químicas –un átomo de hidrógeno aproximándose a una molécula de hidrógeno–, el estado de transición es de vida muy corta, alrededor de 10 femtosegundos. La escala de tiempo para los estados de transición abarca desde 10 hasta 100 femtosegundos (The Royal Swedish Academy of Sciences, 1999).

En cualquier reacción química, los movimientos de los electrones y el núcleo de los átomos determinan cómo interactúan las moléculas y cuáles interacciones crean las fuerzas que gobiernan la dinámica de las reacciones. Si los investigadores determinan de qué manera cambian los movimientos moleculares durante la transición crítica de fase, se comprende cómo se forman los nuevos enlaces químicos y cómo desaparecen otros. Los movimientos moleculares pueden ser rigurosamente delineados por las leyes de la mecánica cuántica; en muchos casos, la mecánica newtoniana o clásica puede dar simplemente la transferencia de energía y de momento durante el curso de la reacción, justo como se describe la colisión entre dos objetos.

Las reacciones químicas pueden llevarse a cabo a muy variadas velocidades, como se pone en evidencia al comparar la oxidación de un clavo y la explosión de la dinamita. Lo común en la mayoría de las reacciones es que su velocidad se incrementa con el aumento de la temperatura, es decir, con el aumento molecular se hace más violenta.

Por esta razón, una primera molécula necesita ser activada hasta alcanzar una barrera de energía mínima que permita dar inicio a la reacción. Cuando dos moléculas colisionan normalmente nada sucede, ellas sólo rebotan y se separan. Pero cuando la temperatura

es suficientemente alta, la colisión es tan violenta que reaccionan con alguna otra molécula y forman nuevas moléculas. Cuando una molécula alcanza la temperatura de activación, reacciona increíblemente rápido, aumentando el rompimiento de enlaces químicos y formando otros nuevos. Esto también se aplica a las reacciones que aparentan ser lentas (como la corrosión de un clavo). La diferencia es que el umbral de temperatura ocurre más raramente en una reacción lenta que en una rápida.

La barrera está determinada por la fuerza total de enlace de los átomos en la molécula (enlaces químicos); una analogía es la barrera gravitacional que debe superar un cohete hacia la luna desde la tierra antes de que sea capturado por el campo de fuerza de la luna.

### **V. Láseres ultrarrápidos**

A principios de los ochenta, Zewail describió el concepto de femtoquímica y, a finales de esa década, junto con sus colaboradores, llevó a cabo una serie de experimentos donde utilizó láseres ultrarrápidos como cámara, los cuales producían pulsos de fotones de unas decenas de femtosegundo. Apoyándose en los resultados obtenidos por el grupo de Charles Shank y sus colegas de Laboratorios Bell, en 1982, demostró pulsos de luz de 30 femtosegundos. Para 1985 el grupo de Shank logró obtener pulsos láser de 8 femtosegundos (que representan sólo alrededor de cinco oscilaciones del campo electromagnético visible), resultados que permitieron sintonizar la longitud de onda de estos pulsos láser de femtosegundos a todo lo ancho del espectro, desde el infrarrojo hasta el ultravioleta (Zewail, 1990).

En la espectroscopia femtoquímica, la substancia original se mezcla, como haces de moléculas, en una cámara al vacío. Entonces un láser inyecta dos

pulsos: el primero es un poderoso pulso de bombeo que golpea la molécula y la excita hacia estados de energía más altos; después interviene un segundo pulso de prueba más débil e interacciona a una longitud de onda seleccionada. El pulso de bombeo es la señal de inicio para la reacción (tiempo inicial  $t_0$ ). A este pulso de bombeo le sigue después en un intervalo de tiempo bien definido  $\Delta t$ , un pulso prueba más débil para detectar la molécula original o una forma alterada de ésta, en un tiempo  $t + \Delta t$ , que le permite examinar qué sucede durante la reacción.

Debido a la variación del intervalo de tiempo entre los dos pulsos, se aprecia cómo la molécula original se transforma de manera rápida. Las nuevas formas de la molécula excitada varían, quizás, a través de uno o más estados de transición, lo que se traduce en un espectro que sirve como huella digital. El intervalo de tiempo entre los dos pulsos puede variar simplemente alterando el pulso de prueba, es decir, haciendo cambios en los espejos, lo cual no es un gran desvío, ya que la luz cubre la distancia de 0.03 mm en 100 fs.

Para conseguir una película molecular de la reacción química, se requiere el siguiente procedimiento: un primer pulso láser de bombeo (disparo) proporciona energía a las moléculas en forma de luz, con lo que se inicia la reacción y se define, además, el tiempo inicial ( $t_0$ ). El pulso de bombeo es seguido unos cuantos femtosegundos más tarde ( $\Delta t$ ) por un segundo pulso láser de sonda (diafragma de la cámara), cuyas características están seleccionadas adecuadamente para seguir el cambio temporal de la molécula desde su estado inicial hasta su estado final en forma de productos de reacción. De esta manera, para cada tiempo de retraso entre los dos pul-

so láser —disparo y diafragma ( $t_0 + \Delta t$ )— se dispone de una imagen congelada del proceso químico.

En los estudios mencionados no sólo fue posible obtener el tiempo total de la reacción (decenas o centenas de femtosegundos), sino detectar y caracterizar el estado de transición de la misma, donde los enlaces que mantienen unidos los átomos se rompen para dar lugar a otros nuevos. La espectroscopia de femtosegundos supone, por tanto, una auténtica innovación tecnológica en la ciencia, pues por primera vez un método experimental permite visualizar en cámara lenta la reacción química en tiempo real y así comprender y predecir con detalle cómo mueren unas moléculas y nacen otras en el curso del proceso químico.

Una idea reciente de Zewail ha sido la universalización de la espectroscopia de femtosegundo. Para ello ha construido un aparato en que se utiliza como sonda un chorro ultracorto de electrones, de modo que la dinámica reactiva iniciada por un pulso de luz láser de femtosegundo es congelada en fotografías en forma de difractogramas de electrones; es decir, trata de lo que podría denominarse un femtomicroscopio electrónico.

Inspirados en los trabajos pioneros de Zewail, un buen número de científicos de todo el mundo ha empezado a utilizar estas técnicas para el estudio de una gran variedad de problemas en química, física y biología. Las aplicaciones van desde dilucidar cómo funcionan los medicamentos usados en fototerapia, los agentes anticancerígenos o los catalizadores, hasta el desarrollo de nuevos materiales para su uso en microelectrónica y telecomunicaciones.

### **VI. Atrapando el acto químico**

Si se está estudiando la fotodisociación o fotoisomerización de moléculas sim-

ples, entonces se selecciona un pulso de bombeo de una longitud de onda que permita llevar la molécula hacia un estado excitado, a partir del cual se fragmentará o se reacomodará por sí mismo; pero estudiando la evolución en tiempo de una reacción química iniciada por una colisión entre dos diferentes moléculas en un haz simple, se requiere de un artificio para especificar  $t_0$ , la energía de colisión y el parámetro de impacto.

Aquí es donde entran los complejos de Van der Waals formados en la expansión supersónica. Por ejemplo, cuando el grupo de Caltech en 1987 quiso estudiar la reacción:  $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ , un proceso importante en la alta atmósfera, aquél formó un haz conteniendo HI, así como  $CO_2$ . A temperatura suficientemente baja y alta densidad, las débiles fuerzas de Van der Waals entre estas moléculas crearon la molécula precursor  $[HI-CO_2]^*$ . Sus experimentos iniciaron el proceso  $H + CO_2$  con un pulso de bombeo de longitud de onda suficiente entre el fuerte enlace H e I, haciéndolos viajar por separado en las proximidades del  $CO_2$ . La cinemática de la reacción bajo estudio es determinada, pero también limitada, por la energía del fotón de bombeo y la configuración del complejo Van der Waals, que al principio mantiene juntos los reactivos.

Para definir con suficiente precisión

el intervalo de tiempo entre el pulso de bombeo y la secuencia de pulsos de prueba que siguen, se inicia con un pulso láser simple. Este pulso de inicio se puede dividir en componente de bombeo y de prueba; este último se retarda por un camino óptico más largo (un retardo de 100 fs requiere de un recorrido de 30 micras). Con elementos ópticos (no-lineales) se puede alterar la longitud de onda del pulso de prueba, además de seleccionar las longitudes de onda de los pulsos de prueba para detectar la fugaz presencia de algún estado transicional que no sobrevivirá la reacción completa. En el experimento de la reacción química entre el hidrógeno y el dióxido de carbono ( $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ ), que se verifica en la atmósfera y la combustión, Zewail y su grupo fueron capaces de determinar que la reacción procede mediante un estado molecular transicional de estructura química  $[HO-CO]^*$ , de vida media relativamente larga, de al menos 1000 fs.

### VII. Algunos experimentos importantes (Shank, 1987)

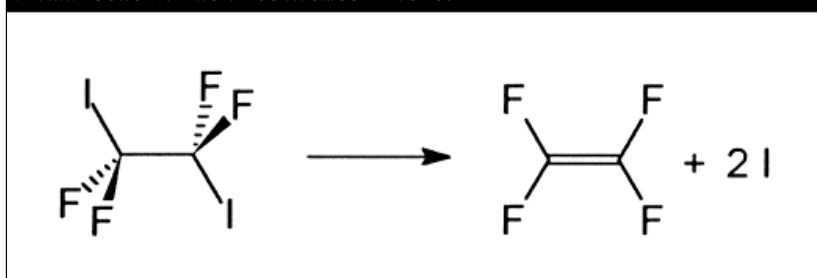
Desde 1985, el grupo de Zewail ha investigado la femtoquímica de reacciones de cianuros, reacciones atmosféricas y reacciones con sales. Estos

ejemplos son muestra del amplio enfoque de los métodos y el potencial que representa dentro de la dinámica de diversos procesos químicos. En sus primeros experimentos, Zewail y sus colaboradores estudiaron la descomposición del yodocianuro:  $ICN \rightarrow I + CN$ , los cuales permitieron observar exactamente un estado de transición cuando el enlace I-C estuvo cerca del rompimiento: la reacción completa se verificó en un lapso de 200 fs. El propósito fue detectar el fragmento de CN (cianuro) como un producto emergente de la reacción química.

En otro importante experimento, el grupo de Caltech estudió la disociación del yoduro de sodio (NaI) en la reacción química  $NaI \rightarrow Na + I$ , que se inicia con un pulso de bombeo que excita el par iónico  $Na^+I^-$ , el cual tiene una distancia de equilibrio de 2.8 Å y lo conduce hacia una forma activada  $[NaI]^*$ . Este estado excitado se somete a un segundo pulso de prueba, de longitud de onda seleccionada, a intervalos de 50 fs en los siguientes 10 ps, para favorecer la creación de átomos de Na libres y de estados complejos de transición de enlace y antienlace de vida corta  $[Na...I]^*$ .

Sin embargo, sus propiedades cambian cuando las moléculas vibran. Los resultados experimentales de tales estados de transición muestran una persistente oscilación con un periodo de 1.25 ps. La periodicidad de 1.25 ps representa el periodo de oscilación de los estados excitados de la molécula de NaI. Cuando los núcleos de los átomos se encuentran a mayor distancia (10-15 Å), la estructura electrónica se considera iónica (enlace por interacción electrostática), mientras que, a distancias cortas, se considera covalente (enlace por electrones compartidos). Para la distancia de equilibrio de 6.9 Å existe una gran probabilidad de que la molécula retorne a su estado basal o se

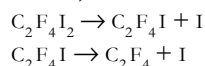
**FIGURA 1. REPRESENTACIÓN ESPACIAL DE LA MOLÉCULA TETRAFLUORODIYODOETANO Y LA FORMACIÓN MEDIANTE EL MECANISMO DE DISOCIACIÓN DE PRODUCTOS TETRAFLUOROETILENO Y DOS ÁTOMOS DE YODO.**



realice el decaimiento en átomos de sodio y yodo.

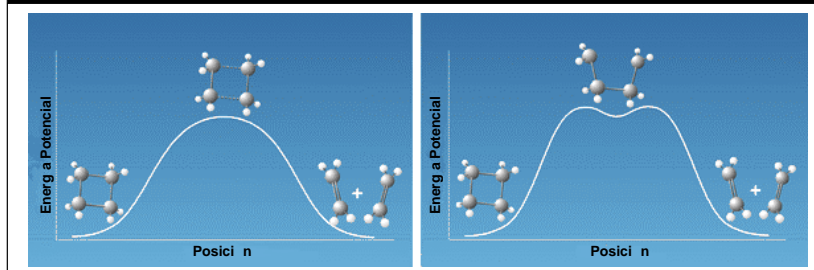
Pero si la señal experimental representa la suma de millones de moléculas independientes, ¿por qué razón las oscilaciones no se debilitan? La respuesta es que, según el experimento de femtosegundos, el pulso de bombeo atrapa inmediatamente a todas las moléculas en estado base muy próximas a la distancia de equilibrio de 2.8 Å, así éstas empiezan a oscilar en el nivel excitado casi en ciclo cerrado, proporcionando una película sin precedentes con resolución en angstrom, sobre el avance de la desintegración molecular en estudio.

Una cuestión que ha ocupado a muchos químicos es saber por qué ciertos enlaces químicos son más reactivos (reactividad selectiva) que otros, y qué sucede cuando existen dos enlaces equivalentes en una molécula. Para tal fin, mediante fotólisis UV (266-308 nm) el grupo de colaboradores estudió la disociación de tetrafluoro-diiodoetano en sus productos tetrafluoroetileno y dos átomos de yodo (figura 1):  $C_2I_2F_4 \rightarrow C_2F_4 + 2I$ . De esta reacción pudieron identificar el siguiente mecanismo secuencial en la fragmentación de los enlaces (Khundkar y Zewail, 1990; Knee *et al.*, 1985):



En la primera etapa, los átomos de yodo se forman en un tiempo muy corto (< 1 ps), y el radical  $C_2F_4I$  se forma con suficiente energía interna para disociarse espontáneamente. A partir de los estudios en tiempo real, se encontró que la reacción es consecutiva, no obstante la equivalencia molecular de los dos enlaces C-I. Aún más marcada es la discrepancia en la escala de tiempo para el rompimiento de enlaces; el primer enlace se fragmentó en menos de 0.5 ps, mientras

FIGURA 2. REPRESENTACIÓN DE LA REACCIÓN QUÍMICA DE DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE CICLOBUTANO EN DOS MOLÉCULAS DE ETILENO. A LA IZQUIERDA SE MUESTRA CÓMO LA REACCIÓN PUEDE DARSE A TRAVÉS DE UN ESTADO DE TRANSICIÓN CON BARRERA DE ACTIVACIÓN SENCILLA. A LA DERECHA SE MUESTRA CUÁNDO SE PROCEDE A TRAVÉS DE UN MECANISMO DE DOS ESTADOS DE ENERGÍA.



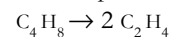
que el segundo utilizó más de 100 veces este tiempo para fragmentarse. La gran ventaja que permite visualizar la dinámica molecular sugiere nuevas formas de controlar las reacciones químicas; los científicos descubrieron que en los dos enlaces C-I, a pesar de su equivalencia en la molécula original, se fragmentan a tiempos diferentes.

La investigación se hace más interesante cuando se presentan resultados inesperados. Zewail estudió qué puede suceder en una reacción simple entre benceno, anillo de seis átomos de carbono ( $C_6H_6$ ) and yodo ( $I_2$ ), una molécula que consiste de dos átomos de yodo. Cuando las dos moléculas se encuentran suficientemente cerca una de otra forman un complejo; el pulso láser causa que un electrón sea desprendido de la molécula de benceno hacia la molécula de yodo, esta última queda entonces negativamente cargada, mientras la molécula de benceno se transforma en positivamente cargada.

Las cargas positiva y negativa causan que el benceno y los átomos de yodo más próximos se atraigan rápidamente unos a otros; el enlace entre los dos átomos de yodo es estirado cuando uno de ellos es orientado hacia el benceno, mientras el otro átomo se desprende y viaja cerca de ahí. Todo esto sucede dentro del rango de

750 fs. Zewail encontró, sin embargo, que ésta no es la única manera en que los átomos individuales pueden ser formados, ya que algunas veces los electrones retornan hacia el benceno, aunque esto es también con retraso para los átomos de yodo; semejante al rompimiento de una banda elástica estirada, el enlace entre los dos átomos se rompe, entonces los átomos viajan en diferentes direcciones.

Un modelo de reacción muy estudiado en química orgánica es el anillo abierto de ciclobutano para producir etileno o a la inversa, figura 2, es decir, la combinación de dos moléculas de etileno para formar ciclobutano, así:



Esta reacción puede dirigirse a través de un estado de transición con una simple barrera de activación, como se muestra esquemáticamente en la figura 2, izquierda. Alternativamente se procedió a través de un mecanismo de dos estados (derecha); en el primero uno rompe enlaces y se forma el tetrametileno como un intermediario. Después, atravesando otra barrera de activación, el tetrametileno se convierte en el producto final. Zewail y sus colaboradores mostraron con espectroscopia de femtosegundos que el producto intermedio fue formado y tiene un tiempo

de vida de 700 fs.

Otro tipo de reacción estudiado con tecnología de femtosegundos es la conversión inducida por luz de una molécula de una determinada estructura a otra, conocida como fotoisomerización. La conversión de la molécula del estilbena, que contiene dos moléculas de benceno, entre las formas *cis* y *trans*, fue observada por Zewail y sus colaboradores.

Ellos concluyeron que durante el proceso, los dos anillos de benceno giran sincrónicamente uno en relación con el otro. Un comportamiento similar ha sido observado recientemente en la molécula retinal, la cual es la substancia que da color en la rodopsina.<sup>3</sup>

La etapa primaria fotoquímica, cuando se percibe luz, es una conversión *cis-trans* alrededor de un doble enlace en la molécula retinal (figura 3). Con espectroscopia de femtosegundos, otros investigadores han encontrado que el proceso se verifica en 200 fs y que cierta cantidad de vibración permanece en el producto de la reacción. La velocidad de la reacción sugiere que la energía de los fotones absorbidos no es redistribuida, sino que está localizada directamente en los relevantes dobles enlaces; esto explicaría la alta eficiencia

(70%) y, por lo tanto, la buena visión nocturna del ojo. Otro ejemplo biológicamente importante donde la femtoquímica ha explicado la eficiente conversión de energía es en las moléculas de la clorofila, las cuales capturan luz de la mejor manera mediante la fotosíntesis.

### Conclusión: reconocimiento a la inspiración e innovación tecnológica

La técnica se está aplicando en el estudio de procesos biológicos complejos, como la fotosíntesis, la fotomutagénesis del ADN o el mecanismo de la visión, en lo que ha dado en llamarse femtobiología (Khundkar y Zewail, 1990), un ámbito muy relevante de aplicación de la femtoquímica en plena actualidad y desarrollo.

Una reacción química a menudo viene acompañada por una serie de reacciones secundarias no deseadas, que compiten con la reacción principal, dando lugar a una mezcla de productos que hay que separar y purificar. La utilización de pulsos láser de femtosegundo, cuya forma se puede moldear en el laboratorio, ha hecho posible controlar el destino de una reac-

ción frente a otras.

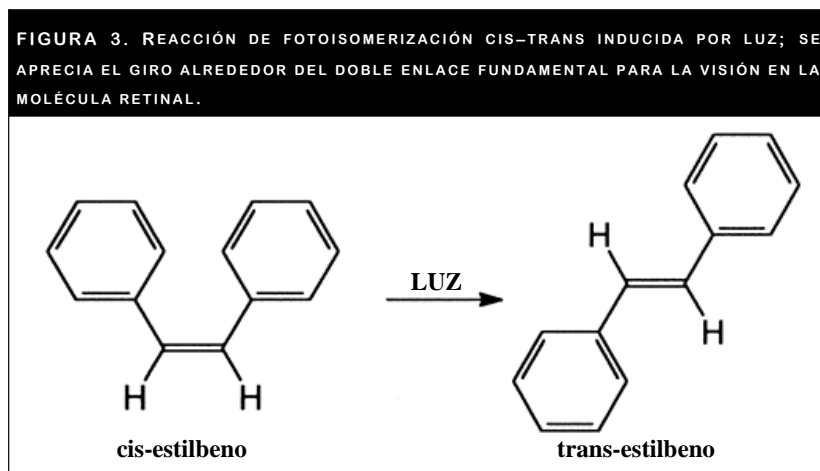
Siguiendo el trabajo de Zewail sobre estudios de femtosegundos, se llevan a cabo de manera intensa estudios catalíticos con haces moleculares sobre superficies, a fin de comprender la catálisis, en líquidos y solventes, para entender los mecanismos de la disolución y las reacciones entre las sustancias en solución, así como en polímeros, para desarrollar nuevos materiales empleables en electrónica.

Actualmente se analizan sistemas biológicos y otros procesos muy complejos, comenta Zewail, y se espera aplicar técnicas de difracción electrónica en la escala de femtosegundos. Algunos trabajos recientes han conducido experimentos de difracción dinámica de red con pulsos de rayos-X de picosegundos; con estas técnicas de difracción sería posible el estudio estructural de cristales y moléculas complejas en relación con la escala de tiempo de su formación.

La femtoquímica ha modificado substancialmente el punto de vista en torno a las reacciones químicas. Ahora podemos ver los movimientos de los átomos individuales como los imaginamos, ya no son invisibles. Aquí descansa la razón por la cual la investigación en femtoquímica, iniciada por el laureado con el Nobel de 1999, nos ha conducido a un explosivo crecimiento. Con la cámara más rápida del mundo disponible (El-Sayad *et al.*, 1995; Pedersen *et al.*, 1994), sólo la imaginación limitará en la solución de nuevos y novedosos retos de la ciencia actual.

La importancia de la femtoquímica como nueva rama de investigación científica se refleja en el financiamiento por parte de las autoridades del Instituto de Tecnología de California y de la Fundación Nacional de Ciencias (NSF) de EEUU, para la puesta en marcha del Labora-

3. La rodopsina es el pigmento de la retina indispensable para la visión.



torio de Ciencias Moleculares, dirigido por Zewail, que dispone de una serie de laboratorios (*femtolands*) dedicados a la femtoquímica y la femtobiología. Este nuevo centro de alta tecnología se dedica a la investigación en temas tan diversos como dinámica molecular de reacciones en fase gaseosa, agregados moleculares, nanoestructuras, cavidades, fluidos densos y líquidos, sin olvidar el desarrollo de nuevas técnicas láser. ☺



#### BIBLIOGRAFÍA

Bañares, L. y Abderrazak, D. (1999). *El país digital*. 9 diciembre. Documento base.

El-Sayad, M. A.; Tanaka, I. y Molin, Y. (1995). "Ultrafast Processes in Chemistry and Fotobiology", en *Blackwell Science*. ISBN 0-86542-893-x.

Jain, V. K. (1995). "The World's Fastest Camera", en *The World and I*. October.

Khundkar, L. R. y Zewail, A. H. Annu. (1990). *Rev. Phys. Chem.* Vol. 41.

Knee, J. L.; Khundkar, L. R. y Zewail A. H. J. (1985). *Chem Phys.* Vol. 83.

Pedersen, S.; Herek, J. L. y Zewail, A. H. (1994). *Science*, Vol. 266, 1359-1364.

Schwarzschild, B. (1999). *Physics Today*. December. Documento base.

Shank, Ch. V. (1987). *Science*. Vol. 233, No. 4770, 1276-1280. Sept 19.

The Royal Swedish Academy of Sciences (1999). *The Nobel Prize in Chemistry Information Department*. Stockholm, Sweden. 12 october. Documento base.

Zewail, A. H.

\_\_\_\_ (1990). *Scientific American*. December.

\_\_\_\_ (1988). *Science*. Vol. 242, No.4886, Dec 23.

\_\_\_\_y Bernstein, R. B. (1988). "Real-time Laser Femtochemistry: Viewing the Transition from Reagents to Products" en, *Chemical and Engineering News*. Vol. 66, No. 45, pp. 24-26. Nov. 7.