

La formación de las moléculas

En menos de una billonésima de segundo, los átomos chocan, interaccionan y dan lugar a moléculas. Gracias al láser y los haces moleculares, podemos observar los movimientos durante el cambio de una sustancia a otra

Ahmed H. Zewail

En 1872, el magnate del ferrocarril Leland Stanford apostó 25.000 dólares a que un caballo a galope tendido levantaba los cuatro cascos del suelo en algún momento de la zancada. Para demostrarlo, Stanford contrató al fotógrafo inglés Eadweard Muybridge. Tras muchos intentos, Muybridge construyó un obturador que se abría y cerraba en sólo dos milésimas de segundo, permitiéndole plasmar en la película la imagen del caballo en el aire [véase la figura 1]. A lo largo de los últimos cien años, todas las disciplinas científicas —desde la astrofísica hasta la zoología han sacado partido de la fotografía de alta velocidad, revolucionando el conocimiento de los movimientos animales y mecánicos más rápidos que los que el ojo humano puede seguir.

La resolución temporal —es decir, la velocidad del obturador que se necesita para fotografiar el ultrarrápido movimiento de las moléculas escapa a cualquier escala convencional. Cuando una molécula se fragmenta o se combina con otra para formar una nueva, los enlaces químicos que ligan los átomos se rompen o se forman en menos de una billonésima de segundo (o sea, un picosegundo). Los científicos abrigaban la esperanza de poder observar los movimientos moleculares en tiempo real y presenciar el nacimiento de las moléculas: el instante en el que se decide el destino de la reacción molecular y quedan determinados los productos finales. Al igual que Muybridge, tenían que desarrollar un obturador ultrarrápido, pero que funcionara 10.000 millones de veces más deprisa que el modelo del siglo XIX.

En los últimos diez años, nuestro grupo de investigación del Instituto de Tecnología de California (Caltech) ha desarrollado técnicas para observar la dinámica de las moléculas en tiempo real. Entre 1985 y 1987 refinamos nuestro sistema de láseres avanzados y haces moleculares hasta el punto de que ahora somos capaces de registrar el movimiento de las moléculas en el momento mismo de romperse y formarse los enlaces. La reacción puede observarse conforme tiene lugar, partiendo de los reactivos y pasando por los estados de transición hasta llegar finalmente a los productos: la química tal y como ocurre en la realidad.

Puesto que la existencia de los estados de transición se limita a menos de una billonésima de segundo, la resolución temporal ha de ser menor: de pocas milbillonésimas de segundo, o femtosegundos (un femtosegundo equivale a 10.15 segundos). El femtosegundo es una unidad de tiempo más pequeña que el «tic-tac» del reloj atómico más fino. Un femtosegundo es a un segundo lo que un segundo es a 32 millones de años. Mientras que en un segundo la luz recorre casi 300.000 kilómetros (aproximadamente la distancia que separa la Tierra de la Luna), en un femtosegundo la luz sólo recorre 0,3 micras (algo así como el diámetro de la bacteria más pequeña).

Los alquimistas de la Antigüedad --Egipto, Grecia, Arabia, China-- desconocían la importancia decisiva de la escala temporal en el cambio de una sustancia a otra, aunque conocieron el arte de la transmutación. Hasta este siglo, los químicos carecían de los medios necesarios para adentrarse en la ciencia de la dinámica de las reacciones moleculares.

A nivel molecular, una reacción comienza cuando dos moléculas (llamémoslas A y B) se acercan tanto que empiezan a interactuar. Conforme las moléculas se aproximan cada vez más, aparecen otras especies moleculares que no son ni A ni B hasta que se crea una nueva molécula estable, C.

Una de estas especies transitorias constituye la etapa desde la cual la reacción procede irreversiblemente hacia los productos. A ese estado de transición, como se denomina técnicamente dicha etapa, lo representaremos aquí por AB. Por tanto,



El proceso inverso es también posible: si la molécula C se excita, da lugar a las moléculas A y B, pasando por un estado de transición.

En cualquier reacción química, los movimientos de los electrones y los núcleos de los átomos determinan la forma en que las moléculas interactúan; dichas interacciones crean, a su vez, las fuerzas que gobiernan la dinámica de la reacción. Los movimientos moleculares quedan descritos con rigor por las leyes de la mecánica cuántica. En muchos casos, la mecánica newtoniana o clásica, puede proporcionar de manera sencilla la transferencia de energía y momento en el curso de la reacción, con la misma limpieza con que describe el choque entre dos objetos. Si los investigadores pudieran determinar cómo cambian los movimientos moleculares durante la fase de transición crítica, estaríamos en condiciones de entender cómo se forman los nuevos enlaces químicos y desaparecen los antiguos.

En la práctica, los químicos no siguen la pista de todos los movimientos posibles de cada uno de los núcleos y electrones del sistema molecular, pues han descubierto métodos más ingeniosos de representar el estado de un sistema. Cada estado posee cierta cantidad de energía. La energía potencial que tiene una molécula cuando los átomos se encuentran separados determinada distancia puede representarse por un punto en una gráfica. Al representar todos los estados y sus correspondientes energías potenciales se obtiene una superficie con montañas y valles. Los sistemas moleculares irán espontáneamente desde los estados de elevada energía (montañas) hacia los de energía más baja (valles), pero necesitarán energía para subir de los valles a las montañas. El fondo de un valle indica un estado estable; las pendientes que rodean 1 valle representan la región de estados de transición, las diferentes configuraciones de los átomos cuando están próximos. Los químicos definen técnicamente un estado de transición como un punto de silla de montar en una superficie de energías potenciales.

Si un sistema molecular se compone de dos átomos y si la energía potencial del sistema no depende sino de la distancia que los separa, la superficie de energías potenciales se reduce a una curva. Si al sistema lo gobiernan la atracción de los átomos con cargas de signo opuesto a “largas” distancias y la repulsión entre los núcleos atómicos a distancias

“cortas”, la curva presentará un único pozo a distancias “intermedias”, dando a entender que el sistema allí es estable.

La superficie de energía potencial que corresponde a un sistema molecular compuesto de muchos átomos capaces de moverse de múltiples formas puede llegar a ser complicada y pluri-dimensional. De todas maneras, la superficie es muy útil para describir todos los posibles caminos que pueden seguir las moléculas a partir de los reactivos (valles), pasando por los estados de transición (montañas) hasta llegar a los productos (valles).

Se puede estimar cuánto tiempo tardan los sistemas moleculares en atravesar las montañas —o sea, la duración del estado de transición aplicando los conceptos de la mecánica newtoniana. Los átomos y moléculas pesados emergen de las reacciones químicas a velocidades típicas de 1000 metros por segundo. Si las moléculas A y B están lo bastante próximas como para hallarse en un estado de transición, entonces la distancia entre ellas es del orden de la de un enlace molecular, aproximadamente 0,1 nanómetros (o sea, $1 \cdot 10^{-10}$ metros). El cociente entre esta distancia y la velocidad de retroceso nos proporciona el tiempo durante el cual A y B forman el estado de transición: 100 femtosegundos. En la más “simple” de las reacciones químicas un átomo ligero de hidrógeno que se aproxima a una molécula de hidrógeno— la vida del estado de transición es muy corta, de unos 10 femtosegundos. Así, pues, las escalas de tiempo de los estados de transición oscilan entre los 10 y los 100 femtosegundos.

Durante más de 100 años los químicos han estudiado los mecanismos de las reacciones y la cinética molecular con el ánimo de comprender la reactividad. En el siglo pasado, el científico sueco Svante Arrhenius dio un salto importante en la descripción de la dinámica macroscópica de la reacción química. Determinó la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. Su famosa ecuación exponencial indica que la velocidad de reacción aumenta con el calor cedido al sistema.

Pero esas ecuaciones, que describen las propiedades dinámicas macroscópicas. Sólo proporcionan información de la dinámica molecular microscópica si se admite cierto número de hipótesis. No obstante, se pueden deducir muchos aspectos de la dinámica molecular a partir de observaciones macroscópicas, de modo que la ecuación de Arrhenius conserva hoy en día su importancia.

Hace unos 40 años, se introdujeron técnicas para estudiar los intermedios químicos y la cinética química. Ronald G. W. Norrish y George Porter, de la Universidad de Cambridge, y Manfred Eigen, del Instituto Max Planck de Química Física, lograron resolver fenómenos químicos que duraban menos de una milésima de segundo. Esta escala de tiempo era ideal para los intermedios, pero demasiado larga para los estados de transición.

Para analizar la dinámica del choque de las moléculas, los investigadores desarrollaron, en los años sesenta, los nuevos métodos de las técnicas de haces moleculares. Liberando moléculas en un vacío y colimándolas con un separador (“skimmer”), los químicos crearon haces de moléculas que no chocaban entre sí. Cuando pongamos por caso— un haz de moléculas de A se cruza con otro de B, las moléculas de A colisionan con las de B formando un producto, C. La colisión completa ($A + B \rightarrow C$) se denomina reacción bimolecular. Los investigadores detectaban entonces la molécula C, que se creaba en

diferentes cantidades y direcciones en función de la naturaleza de las fuerzas entre A y B. Conociendo las condiciones de los reactivos antes de la colisión y las propiedades de los productos tras la colisión podían deducir la dinámica del proceso.

A la inversa, un haz de moléculas de C puede ser bombardeado con luz láser, que excita las moléculas y rompe sus enlaces para producir los fragmentos A y B. Esta reacción de disociación ($C \rightarrow A + B$) puede analizarse midiendo las propiedades de los fragmentos. Desde que se desarrollaron los haces moleculares y otras técnicas que resuelven el estado cuántico de los productos, los químicos han aumentado bastante su conocimiento de la dinámica elemental de las reacciones. Sirva como testimonio de la importancia de la ciencia de haces moleculares y la dinámica de las reacciones la concesión del premio Nobel de química de 1986 y del premio Welch de 1988 a sendas aportaciones en estos campos.

En los experimentos de haces moleculares, la secuencia de sucesos de una reacción química, entre ellos los estados de transición, no puede observarse en tiempo real. El químico Sture Forsén, de la Universidad de Lund, dio con una clarificadora analogía que ilustra la importancia que tiene comprender los estados transitorios en la dinámica. Comparaba a la comunidad científica con los espectadores de una versión drásticamente recortada de un drama clásico. A los asistentes se les ofrecen sólo las primeras escenas de Hamlet, por ejemplo, junto con el final. Escribe Forsén: “Los personajes principales se presentan, entonces baja el telón para cambiar los decorados y, cuando se levanta de nuevo, nos encontramos en el escenario con un considerable número de muertos y unos pocos supervivientes. No es precisamente una tarea fácil para el que no es experto descubrir la trama de lo sucedido”.

En el intento de analizar los estados de transición más directamente de lo que permiten los experimentos convencionales de haces moleculares, los químicos han adoptado técnicas recientes y han desarrollado métodos para registrar la absorción, emisión o dispersión de la luz por las moléculas de los estados de transición. Al igual que ocurre con los haces moleculares, estos métodos no resuelven los sucesos en tiempo real, pero ofrecen oportunidades más directas para examinar de cerca la dinámica y los estados de transición.

En 1979 nuestro grupo de investigación del Caltech abordó por primera vez el estudio de los fenómenos químicos ultrarrápidos usando láseres y haces moleculares. Por aquel entonces la resolución temporal era de decenas de picosegundos, una escala demasiado alta para ver el paso de las reacciones a través de los estados de transición. Nos concentramos en el desarrollo de técnicas para estudiar el flujo de energía en las moléculas antes de que tuviera lugar la reacción química. Hacia el año 1984, la resolución temporal de los experimentos con haces moleculares ya era de tres picosegundos. Este avance nos permitió medir directamente la velocidad de reacción conforme la molécula cambiaba de un estado cuántico a otro. Pero necesitábamos todavía una técnica que pudiera registrar el espectro de los estados de transición en tiempo real, con resolución de femtosegundos.

Al objeto de construir esta “cámara” molecular de femtosegundos, combinamos la técnica de haces moleculares con la de los láseres de pulsos ultracortos. Los haces moleculares nos permitían aislar la reacción en el vacío; los pulsos láser ultracortos nos brindaban la

posibilidad de resolver la dinámica con la resolución temporal requerida. A lo largo de los últimos cinco años, los avances en la técnica láser conseguidos en los laboratorios AT&T Bell y en otras instituciones han permitido alcanzar la resolución temporal crítica del femtosegundo. En este momento, se pueden obtener pulsos del orden de seis femtosegundos. Con pulsos tan rápidos, se logra una “velocidad de obturador” de 10 femtosegundos.

Los principios en los que se fundamenta la fotografía molecular ultrarrápida guardan cierta similitud con los aplicados por Muybridge. La clave de su trabajo era un obturador especial que exponía la película durante 0,002 segundos tan sólo. Muybridge dispuso el experimento montando doce de esas cámaras con una separación de medio metro a lo largo del recorrido del caballo. Atado a cada cámara había un hilo que atravesaba la pista y estaba conectado a un mecanismo, de manera que cuando el caballo rompía el hilo se abría el obturador.

Con este sistema Muybridge alcanzó una resolución en cada fotografía del orden de dos centímetros, suponiendo que el caballo galopara a 10 metros por segundo. (La resolución, o definición, es sencillamente velocidad del movimiento multiplicada por el tiempo de exposición). La velocidad del movimiento dividida por la distancia entre las cámaras equivale al número de secuencias por segundo, 20 en este caso. El movimiento en cada secuencia queda más realzado a medida que aumenta la velocidad del obturador. La resolución del movimiento mejora conforme se reduce la distancia entre las cámaras.

Dos aspectos de la fotografía de alta velocidad son relevantes para la fotografía molecular de femtosegundo. En primer lugar, ambos tipos de fotografías descomponen el movimiento continuo en una serie de instantáneas o escenas. Así se puede decelerar a voluntad un movimiento rápido para que el ojo pueda seguirlo. En segundo lugar, ambos métodos deben producir una rápida sucesión de instantáneas para que las escenas recompuestas den la apariencia de movimiento continuo. El cambio de posición de un objeto de una instantánea a otra debe ser gradual, y son necesarios como mínimo treinta fotogramas para lograr un segundo de animación.

En la fotografía molecular de femtosegundo, la definición del fotograma y el número de fotogramas por segundo deben ajustarse para resolver los movimientos nucleares elementales y, sobre todo, los efímeros estados de transición. La definición de la imagen debe ser inferior a 0,1 nanómetros. Teniendo en cuenta que la velocidad del movimiento molecular se cifra en torno a los 1000 metros por segundo, la resolución del obturador debe ser del orden de 100 femtosegundos o menos.

La idea que subyace bajo estos experimentos de femtosegundos es bastante sencilla. Un primer pulso láser, llamado de bombeo o de excitación, incide sobre una molécula aislada, iniciando la reacción y marcando el tiempo cero de nuestro experimento. Un segundo pulso, de análisis, llega varios femtosegundos después y registra una instantánea de la reacción en ese instante concreto. Al igual que las cámaras del experimento de Muybridge, la cámara molecular de femtosegundo recoge imágenes sucesivas en diferentes momentos para obtener información de los diferentes estadios de la reacción.

Para producir los retrasos temporales entre el pulso de bombeo y el de análisis, nuestro grupo de investigación aprovecha la velocidad de la luz, grande, bien que finita. Inicial-

mente se sintoniza el sistema óptico de manera que ambos pulsos alcancen el aparato al mismo tiempo. Desviamos entonces el pulso de análisis para que recorra una distancia mayor que el pulso de bombeo antes de alcanzar el haz molecular. Si el pulso de análisis recorre una micra más que el pulso de bombeo, se retrasará 3,33 femtosegundos, pues la luz viaja a 300 millones de metros por segundo.

Así, pues, los pulsos separados por distancias de 1 a 100 micras resuelven el movimiento durante períodos que van de 3,33 a 333 femtosegundos. De este modo, una diferencia espacial de micras, fácilmente obtenible en el laboratorio, puede aprovecharse para conseguir retrasos temporales de femtosegundos. (Una velocidad de obturador de unos pocos femtosegundos escapa a las posibilidades de cualquier cámara basada en dispositivos mecánicos o eléctricos).

Cuando el pulso de análisis choca contra una molécula, no transmite entonces una imagen al detector, al modo de la luz que se refleja en el objeto y recoge la cámara; antes bien, el pulso interacciona con la molécula y ésta emite un espectro de luz. El espectro varía en intensidad y color. La variación depende de la longitud de onda del pulso inicial de análisis, de los átomos que forman la molécula de partida y del estado en que se hallase la molécula cuando recibió el pulso. Las moléculas libres A y B tienen un espectro diferente del que poseen A•••B en el estado de transición, y el espectro del estado de transición difiere del que exhibe el producto C.

Pudimos, pues, distinguir las señales espectrales de cada uno de esos estados. Determinamos la pauta temporal de las mismas porque conocíamos el tiempo transcurrido entre los impactos del láser de bombeo y el de análisis. Valiéndonos de estos principios, reconstruimos y estudiamos la imagen de reacciones elementales en tiempo real.

Cuando mi colega y amigo Richard Bernstein, de la Universidad de California en Los Angeles, oyó hablar de la cámara molecular del femtosegundo, se entusiasmó mucho con ese ingenio, e imaginamos las excitantes posibilidades que se nos abrían con esa técnica. Brindamos con champagne en su casa de Santa Mónica para celebrar el nacimiento de la “femtoquímica”, como dio en llamarla.

Desde 1985 venimos investigando la femtoquímica de las reacciones de cianuros, atmosféricas y salinas. Estos ejemplos ilustran el gran alcance del método y las posibilidades de comprender mejor la dinámica de procesos químicos muy variados.

Empezamos, hace seis años, con la disociación del cianuro de yodo:



La meta era detectar el fragmento CN (cianuro) en el momento de su nacimiento. Nuestros estudiantes de doctorado y postdoctorado trabajaban con empeño para lograr esa meta, y era nuestra determinación obtener resultados a finales de 1985. Construimos un sistema láser de dos pulsos y, con la ayuda de algún equipo que pedimos prestado para comprimir los pulsos, pudimos poner en marcha el experimento. En diciembre comunicábamos que habíamos detectado moléculas de cianuro en las etapas de formación. Nos dimos cuenta de que los estados de transición del cianuro de yodo quedaban un poco más allá de la resolución temporal de nuestro aparato.

Al objeto de mejorar la resolución temporal, decidimos emprender la construcción de un sistema mejor de láseres y haces moleculares. Dispusimos nuestro experimento en una sala blanca (sin polvo), totalmente rehabilitada, que había alojado en tiempos los aparatos de rayos X de Linus Pauling cuando éste se encontraba en el Caltech. Inauguramos las instalaciones poco después del Día de Acción de Gracias de 1986. Estábamos bastante excitados ante la idea de poder observar directamente los estados de transición.

Una característica crucial de estos experimentos era la de lograr que la definición de la imagen fuera suficiente para resolver el movimiento. Conseguimos un detector tan sensible que podía analizar la molécula de cianuro cuando estaba libre o en el proceso de separación del átomo de yodo. Alcanzamos esta sensibilidad valiéndonos de láseres analizadores de diferentes colores, de acuerdo con el espectro de las moléculas. Así fuimos capaces de observar los fotogramas espectrales que cambiaban con el paso del tiempo conforme procedía la reacción, de una molécula intacta de ICN a un átomo de yodo y un fragmento molecular, cianuro. Disfrutábamos comentando los resultados hasta bien entrada la noche.

En 1987 comunicábamos el análisis de la reacción de ICN que producía yodo y cianuro, con una resolución temporal que permitía observar directamente el estado de transición $\{I\cdots CN\}$. Obtuvimos la dinámica de la reacción en tiempo real y dedujimos luego las características específicas de la superficie de energía potencial [véase la figura 4].

Este experimento nos permitió cronometrar la ruptura de un enlace químico elemental en una escala temporal de femtosegundos. Estos hallazgos despertaron un gran entusiasmo en la comunidad científica e inspiraron muchos otros estudios teóricos y experimentales.

En 1986, mientras estábamos aún enfrascados en la construcción de la nueva instalación de láseres de femtosegundos, Bernstein nos hizo una visita al Caltech. Planeamos entonces analizar la colisión y enlace entre dos moléculas, es decir, una reacción bimolecular. Al principio, no dábamos con la manera de detectar el inicio de esas reacciones (el tiempo cero). Aunque las reacciones bimoleculares duran menos de un picosegundo, antes las dos moléculas que reaccionan deben viajar para encontrarse, y el trayecto dura como un millón de veces más que la reacción misma.

Encontramos una solución a este problema cuando estudiamos las investigaciones de nuestros colegas de Orsay y de la Universidad de California del Sur (USC). Podíamos obviar el largo viaje y establecer inequívocamente el tiempo cero anclando los dos reactivos mediante un enlace débil de van der Waals. Por fortuna contábamos con el asesoramiento de investigaciones de la USC que habían llevado a cabo estudios (integrados, no resueltos, en el tiempo) de la reacción de bromuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

En nuestro primer experimento en tiempo real de estos tipos de reacciones bimoleculares, combinamos yoduro de hidrógeno con dióxido de carbono para producir yodo, monóxido de carbono e hidróxido:



Queríamos poner de manifiesto, a nivel elemental, esta reacción atmosférica. Rompimos el enlace entre el hidrógeno y el yodo con un pulso de bombeo. Observamos entonces con

pulsos de análisis que el hidrógeno atacaba el dióxido de carbono y que daba fijado a él durante cientos de femtosegundos. Tras ello el átomo de hidrógeno despojaba al de carbono de uno de sus dos átomos de oxígeno. La molécula de hidróxido emergía finalmente cinco picosegundos después del comienzo de la reacción, como informábamos en 1987.

La técnica también nos permitió representar la dinámica del complejo transitorio de la colisión HOCO en tiempo real. Pudimos relacionar este complejo con la superficie de energía potencial que señala la aproximación del hidrógeno al dióxido de carbono. Todavía estamos examinando las muchas diferencias sutiles que se interponen entre nuestros resultados y la teoría.

Así como los físicos prefieren trabajar con el átomo de hidrógeno por su simplicidad, a los químicos físicos les gustaría comprender los sistemas moleculares elementales. La reacción química más sencilla es aquella en la que intervienen dos átomos. Me pareció que sería interesante intentar descifrar la dinámica de las moléculas de una sal, por ejemplo la de yoduro sódico:



Las reacciones de los haluros de álcali fueron el prototipo más socorrido en la “edad alcalina” de los experimentos de haces moleculares, y no carecía de sentido su estudio en la “edad del femtosegundo”. Además, en la Universidad de Toronto habían investigado los espectros de emisión de la molécula de yoduro sódico durante su disociación para dar los átomos de sodio y yodo.

Del yoduro sódico nos intrigaba su superficie de energía potencial, bastante interesante para la interacción entre los átomos de yodo y sodio. Si estos átomos se aproximan, se repelen entre sí, en particular a distancias cortas. Si, por otro lado, se acercan en forma de iones de cargas opuestas, se atraen mutuamente. A distancias suficientemente cortas se formará una I compuesta por iones de sodio y ‘cuando el sodio y el yodo forman un enlace covalente, comparten electrones creando un estado energético estable. Cuando los átomos forman un enlace iónico, el átomo de sodio cede un electrón al átomo de yodo, originando iones cargados que se atraen’.

La naturaleza, sin embargo, no obra exactamente de esta manera. En realidad los átomos se comportan como si fuesen a la vez iónicos y covalentes. Las verdaderas curvas de energía potencial son, por tanto, una mezcla de una curva iónica y otra covalente [véase la figura 5]. La curva iónica corta la covalente a cierta distancia. En esta zona de interacción, el sistema molecular presenta una mezcla de características iónicas y covalentes; en otras palabras, la molécula tiene cierta probabilidad de ser iónica y cierta de ser covalente.

Los teóricos han dividido las curvas de energía potencial en dos partes, una inferior y otra superior. La curva inferior, que representa los estados de baja energía, se compone de la curva iónica a cortas distancias y de la curva covalente a largas distancias. La curva superior representa la situación opuesta: es covalente a distancias cortas e iónica a distancias largas; representa, a su vez, un estado de alta energía.

El comportamiento descrito por la curva inferior es el que suele dominar cuando los átomos de sodio y yodo se acercan lentamente para que empiecen a interactuar. En este caso, el electrón pasa del sodio al yodo creando una molécula estable de yoduro sódico. Si, por el contrario, los átomos se acercan muy rápidamente, tienen cierta probabilidad de saltar de la superficie inferior a la superior. La superficie superior no representa ya la curva covalente repulsiva (o ligeramente enlazante); posee, en cambio, un punto donde la energía es la menor posible (un mínimo). En este mínimo de potencial las moléculas serán, por tanto, bastante estables. (Con mayor rigor: las moléculas se hallan en un estado cuasi-enlazante.)

Confiábamos en ver la dinámica del femtosegundo del enlace del yoduro sódico a medida que se rompía, dando lugar a átomos de yodo y sodio. En particular, nos concentramos en el salto del potencial superior al inferior, o al revés. Observamos el movimiento a medida que las moléculas mudan de covalentes a iónicas y a medida que atraviesan la región de cruce el átomo de sodio le cedía un electrón al átomo de yodo a una distancia de 0,7 nanómetros. Lo que había ocurrido es que el átomo de sodio había empleado su electrón a modo arpón, para girar en torno al átomo de yodo.

A la hora de abordar el experimento, comenzamos por enviar un pulso láser para excitar las moléculas de NaI. Cuando el sodio se separa unos 0,25 nanómetros del yodo, el enlace empieza a romperse. Se envía entonces un segundo pulso para analizar la reacción cuando ya se ha roto total mente el enlace del yoduro de sodio y se han formado los átomos de yodo y sodio. El pulso de análisis excita el átomo de sodio, haciendo que emita luz amarilla. Analizando el movimiento desde que se rompe el enlace (tiempo cero) hasta que aparecen los átomos de sodio libres, podemos contar, en tiempo real, el número de átomos de sodio que han aparecido en la curva de potencial inferior. Y lo que es aún más importante, detectando el estado de transición cuasi-enlazado, NaI, que tiene propiedades espectrales diferentes de las del sodio libre, podemos observar la transición del NaI a átomos libres de yodo y sodio.

Al alcanzar la zona de cruce, algunas de las moléculas de yoduro de sodio saltarán a la curva inferior, y su enlace se romperá, formándose entonces átomos de yodo y sodio. Las moléculas que no saltan, sino que permanecen en la curva superior, no rompen el enlace y continúan vibrando hasta que acaban por saltar. Por tanto, los pulsos de los átomos de sodio sólo se pondrán de manifiesto tras cada viaje de vuelta en el pozo de la curva superior. Y este es exactamente el fenómeno que hemos observado. Los resultados muestran el movimiento de la molécula durante la ruptura del enlace químico y proporcionan los detalles de la energía potencial que gobierna el movimiento de los átomos de yodo y sodio.

Los laboratorios de la empresa (IBM) y de la Universidad de Friburgo están aplicando técnicas de femtosegundo para observar la dinámica de muchos tipos diferentes de reacciones en fase gaseosa. En el Caltech, seguimos analizando reacciones elementales, así como otras que dan lugar a formaciones múltiples (v.g.: $ABA \rightarrow AB+A \rightarrow A+B+A$).

Esperamos también estudiar la más simple de las reacciones, la combinación de hidrógeno atómico con hidrógeno molecular.

Estamos explorando también sistemas moleculares mayores que nos permitan resolver algunas cuestiones de reactividad selectiva. Tomemos un ejemplo. Si se excita una

molécula con dos enlaces iguales. ¿Se rompen los dos simultanea o consecutivamente?. Para adentramos en asunto tan general e importante, estamos estudiando la disociación del $C_2I_2F_4$ en yodo y C_2F_4 (en el C_2F_4 se forma un enlace doble entre los átomos de carbono). A partir de los estudios en tiempo real hemos descubierto que la reacción procede consecutivamente, a pesar de la equivalencia entre los dos enlaces entre yodo y carbono. Más notable resulta la discrepancia en la pauta temporal de ruptura de los enlaces: el primero se rompe en menos de un picosegundo, mientras que el segundo ¡tarda 100 veces más en romperse!

La capacidad de visualizar la dinámica molecular sugiere también nuevos métodos de controlar las reacciones. Hay varios esquemas teóricos para lograr el control, y en los laboratorios se están ya explorando nuevas posibilidades. Cabe esperar que pueda ajustarse con precisión el movimiento y reactividad de las moléculas. Si ello se hiciera realidad en las próximas décadas, tendríamos la química con láser a medida del cliente.

Muybridge inventó la técnica de la fotografía de alta velocidad por puro placer. La técnica ha ido mucho más allá de lo que él o Stanford pudieron imaginar. Aunque nadie puede predecir el futuro, estamos convencidos de la importancia y la belleza que encierra el conocimiento de las moléculas y sus reacciones. Queda abierta la puerta a una amplia investigación, teórica y experimental, y a hallazgos esperados. Confío en que los lectores compartan el placer y entusiasmo que hemos experimentado en el aprendizaje de los arcanos de la alquimia (la transmutación de una sustancia en otra) observando los movimientos ultrarrápidos las moléculas.

BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA

INVESTIGATION OF ULTRAFAST PHENOMENA. Charles V. Shank en *Science*, vol. 233, n.º 4770, págs. 1276-1280; 19 de septiembre de 1986.

THE NOBEL PRIZE FOR CHEMISTRY en *Les Prix Nobel* 1986. Almquist & Wiksell International, 1987.

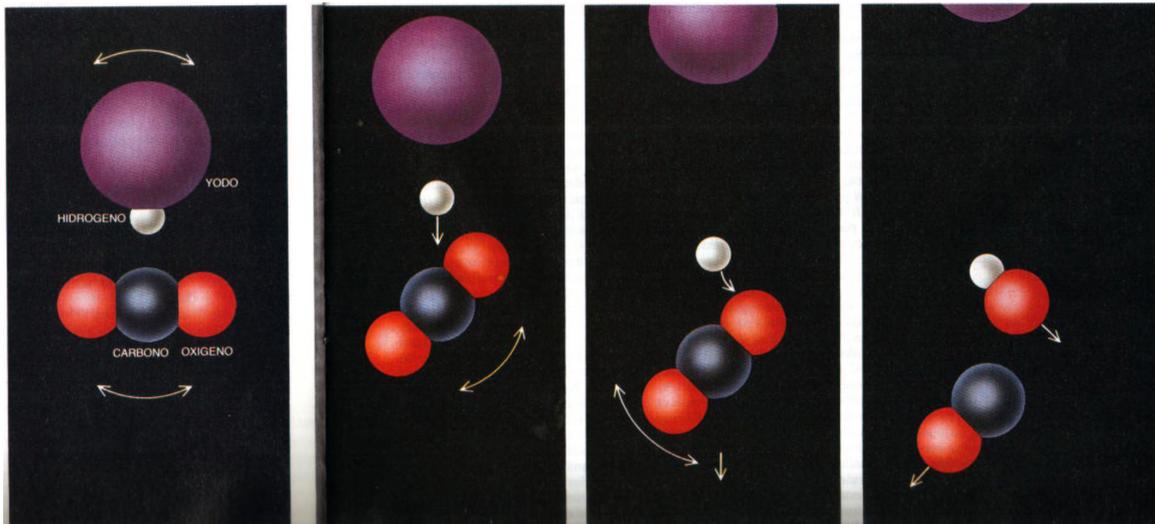
REAL-TIME LASER FEMTOCHEMISTRY: VIEWING THE TRANSITION FROM REAGENTS TO PRODUCTS. Ahmed H. Zewail y Richard B. Bernstein en *Chemical and Engineering News*, vol. 66, n.º 45, págs. 24-43; 7 de noviembre de 1988.

LASER FEMTOCHEMISTRY. Ahmed H. Zewail en *Science*, vol. 242, n.º 4886, págs. 1645-1653; 23 de diciembre de 1988.

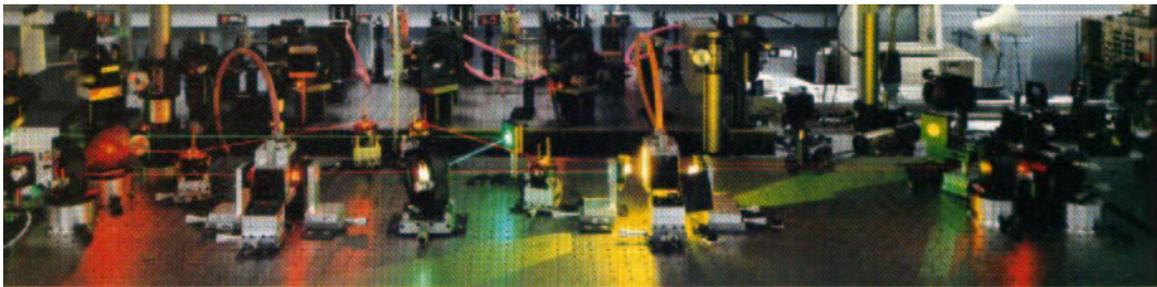
EXPOSING MOLECULAR MOTIONS. Ian W. M. Smith en *Nature*, vol. 343, n.º 6260, págs. 691-692; 22 de febrero de 1990.

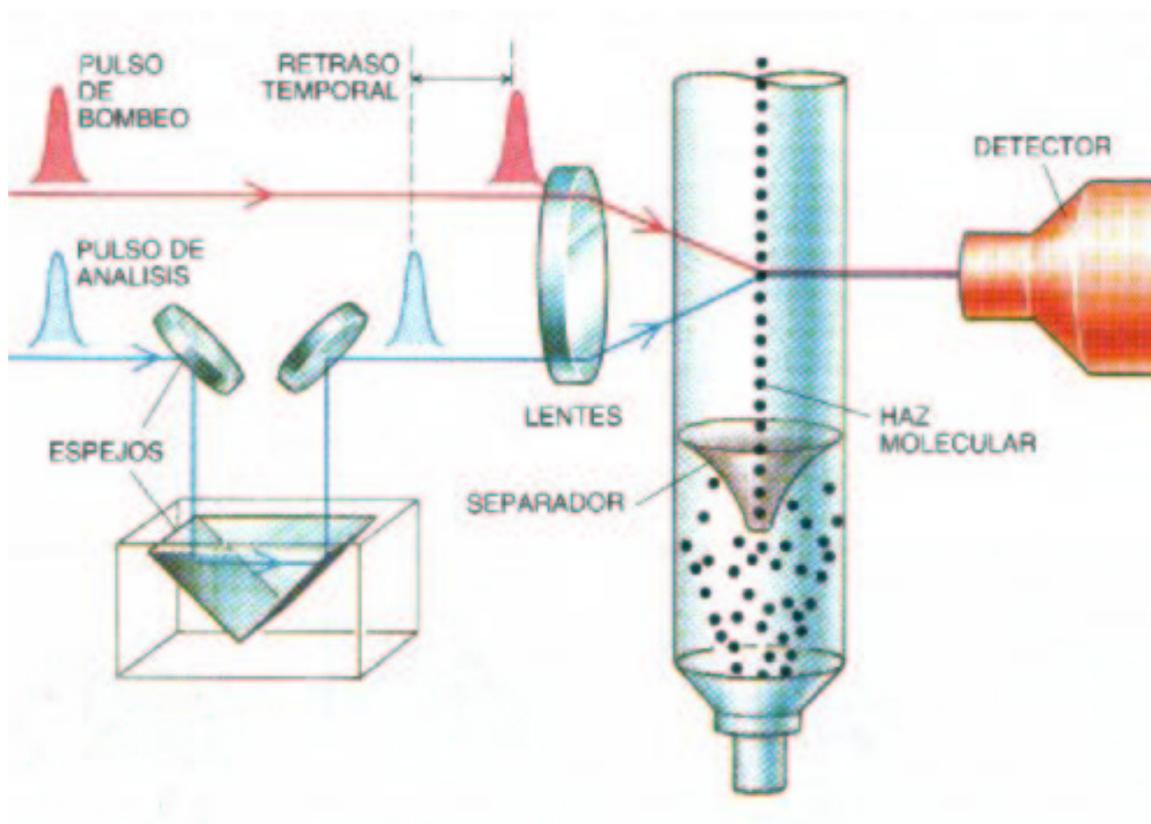
ULTRAFAST MOLECULAR REACION DYNAMICS. L. Khundkar y Ahmed H. Zewail en *Annual Review of Physical Chemistry*, vol, 41, págs. 15-60; 1990



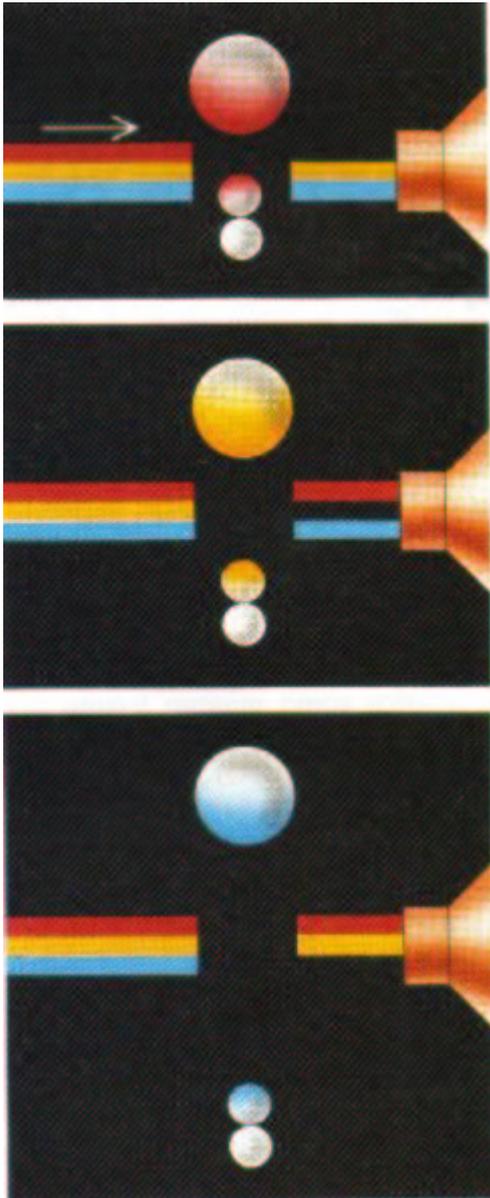


1. LA RESOLUCION TEMPORAL de la fotografía de alta velocidad se ha multiplicado por 10.000 millones a medida que la técnica ha ido evolucionando, desde registrar el movimiento de lo animales hasta filmar el nacimiento de las moléculas. En un segundo, un caballo galopa 10 metros como muestran las fotografías tomadas por Eadweard Muybridge en 1857 (arriba). En cinco billonésimas de segundo, el yoduro de hidrógeno colisiona con el dióxido de carbono, creando monóxido de carbono, hidróxido y yodo. La ilustración (abajo) se basa en observaciones cuantitativas realizadas en el Caltech.

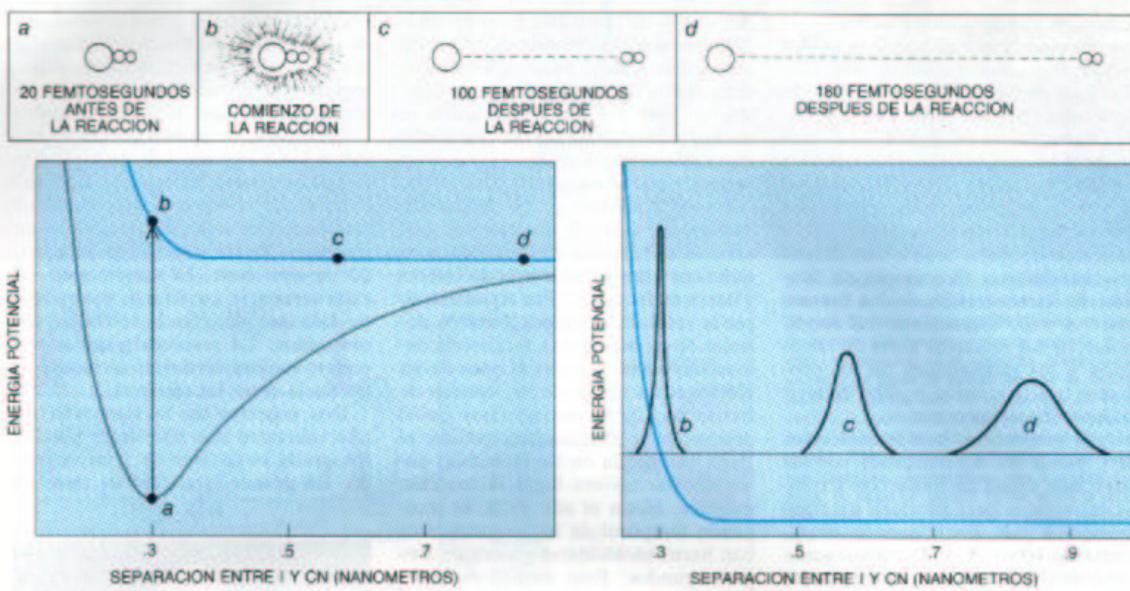




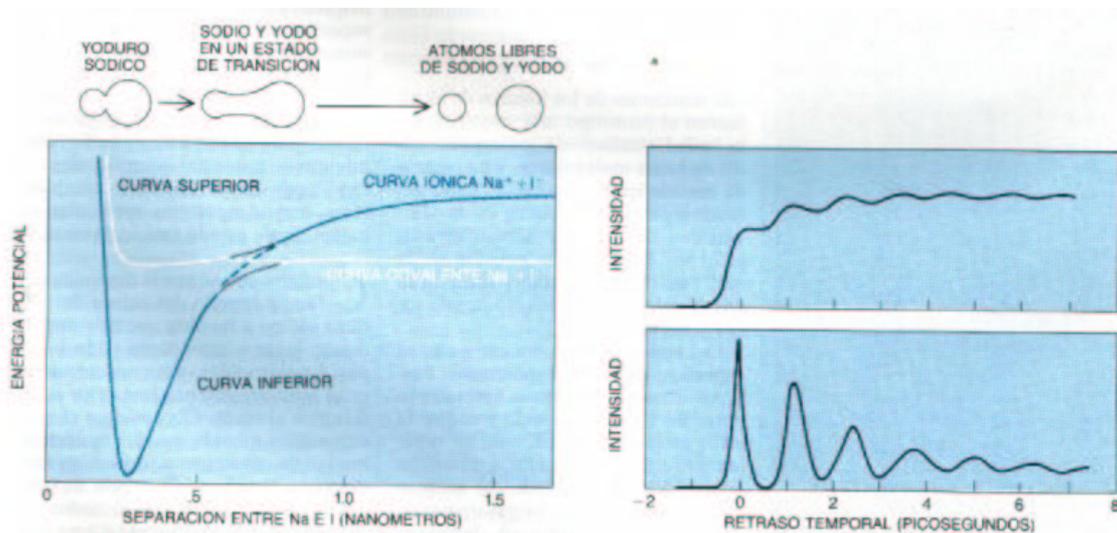
2. **FOTOGRAFÍA de femtosegundo:** captura la dinámica de las reacciones moleculares en tiempo real. El sistema láser (arriba) genera un pulso de bombeo (excitación) y otro de análisis. Tal y como se muestra en el esquema dibujado (izquierda), el pulso de excitación y el de análisis salen del sistema láser al mismo tiempo. El de análisis es desviado para que entre ambos pulsos medie su intervalo temporal de pocos femtosegundos. Cuando el pulso de bombeo incide sobre una molécula, desencadena una reacción química. El pulso de análisis incide sobre la molécula pocos femtosegundos más tarde. La molécula emite entonces un espectro luminoso, en virtud de cuyo análisis el químico puede determinar la dinámica de los átomos en tiempo real.



3. ESTADO de los sistemas moleculares, identificado gracias a la luz que absorben las moléculas. Cuando los átomos de una molécula están relativamente próximos, suelen absorber luz de longitudes de onda largas (como la roja). Cuando los átomos están más separados, tienden a absorber luz de longitudes de onda más cortas (azul, por ejemplo). Los cambios del espectro vienen a ser las huellas dactilares de los átomos en movimiento. (Recreación gráfica de Hank Iken).



4. **DINAMICA DEL FEMTOSEGUNDO** del cianuro de yodo (ICN), descrita en función de las curvas de energía potencial. Según la mecánica clásica, cuando las moléculas de ICN de un estado de baja energía (a) interactúan con un haz de láser, la luz excita el ICN hasta un estado de alta energía (La molécula se disocia entonces en yodo y cianuro, y la distancia entre el yodo y el cianuro aumenta (c y d). El diagrama de la izquierda es una simplificación; según establece la mecánica cuántica, no puede determinarse simultáneamente el momento y la posición exacta de los átomos. Como se muestra en el diagrama de la derecha, lo más probable es que el yodo se separe del cianuro unos 0,85 nanómetros al cabo de 180 femtosegundos (d). Pero en ese instante existe una pequeña probabilidad de que se hallen separados por 0,7 nm o incluso por 1,0 nm.



5. **MOVIMIENTOS DE FEMTOSEGUNDO** del yoduro sódico, una sal; revelan la dinámica molecular del enlace químico que liga el sodio con el yodo. En el diagrama de energía potencial en función de la separación entre yodo y sodio, de la izquierda, la curva iónica (atractiva) interseca la curva covalente (repulsiva). Resulta, por tanto, que el yoduro sódico puede fragmentarse en yodo y sodio, actuando de manera covalente, o bien el yoduro de sodio puede existir en un estado ligado de alta energía alternando los comportamientos iónico y covalente. En el caso de que el yoduro sódico se disociase en átomos, la

intensidad de parte del espectro crecerá escalonadamente, como aparece en los resultados experimentales (arriba, a la derecha). Si el yoduro sódico se encontrara en el estado ligado de alta energía, entonces la intensidad de parte del espectro oscilará (abajo, a la derecha).

AHMED H. ZEWAİL

Es profesor de la cátedra Linus Pauling de química física del Instituto de Tecnología de California. Promotor de la femtoquímica, emplea láseres ultrarrápidos para investigar el movimiento de las moléculas, en tiempo real, durante las reacciones químicas. Comenzó sus estudios en la Universidad egipcia de Alejandría y se doctoró por la de Pensylvania. Dedicó este artículo “a la memoria de mi querido amigo Dick Bernstein, un gigante en el campo de la ciencia de haces moleculares”.