



Comunicado De Prensa: El premio Nobel de Química 1999

La Real Academia Sueca de Ciencias ha concedido el Premio Nobel de Química 1999 al Profesor **Ahmed H. Zewail**, California Institute of Technology, Pasadena, E.E.U.U. **por demostrar que con técnicas de láser ultra-rápido es posible ver cómo se mueven los átomos en una molécula durante una reacción química.**

La cita de la Academia:

Por sus estudios de los estados transitorios de reacciones químicas usando la espectroscopia de femtosegundos.

Se recompensa al laureado en química de 1999 por su investigación pionera de las reacciones químicas fundamentales, usando flashes ultra-cortos de láser, en escalas de tiempo en las cuales realmente ocurren las reacciones. Puesto que este tipo de investigaciones nos permite entender y predecir reacciones fundamentales, las contribuciones de profesor Zewail han generado una revolución tanto en la química como en las ciencias relacionadas.

Desarrollo de la femtoquímica

¿Qué sería de un partido de fútbol en la TV sin "la cámara lenta" que revela los movimientos cruciales de los jugadores y de la pelota cuando se hace un gol? Con las reacciones químicas ocurre una situación similar. La impaciencia de los químicos por poder seguir reacciones químicas en un detalle más fino ha estimulado el desarrollo de una tecnología cada vez más avanzada. El laureado en química, **Ahmed H. Zewail**, ha estudiado los átomos y las moléculas en "cámara lenta" durante una reacción y ha visto qué sucede realmente cuando los enlaces químicos se rompen y se crean otros nuevos.

La técnica de Zewail utiliza lo que se podría describir como la cámara fotográfica más rápida del mundo. Ésta utiliza flashes del láser de tan corta duración que estamos por debajo de las escalas de tiempo en las cuales ocurren las reacciones -los femtosegundos (fs). Un femtosegundo es 10^{-15} segundos, es decir, 0.000000000000001 segundo, que es a un segundo lo mismo que un segundo es a 32 millones de años. Este área de la Físico-Química se ha denominado *Femtoquímica*.

La Femtoquímica nos permite entender por qué ocurren ciertas reacciones químicas pero no otras. Podemos también explicar por qué la velocidad y el rendimiento de las reacciones dependen de la temperatura. Otros científicos de todo el mundo ya comenzaron a estudiar procesos con espectroscopia del femtosegundo en gases, en líquidos y en sólidos, en superficies y en polímeros. Los usos se extienden desde cómo funcionan los catalizadores y cómo deben ser

diseñados los componentes de un dispositivo electrónico molecular, a los mecanismos más delicados de los procesos de la vida y cómo deben ser producidas las medicinas del futuro.

¿Cuán rápidas son las reacciones químicas?

¡Las reacciones químicas pueden, como sabemos, ocurrir a velocidades muy distintas- compárese un clavo que se aherrumbra y una dinamita que estalla...! Lo que tienen en común la mayoría de las reacciones es que su velocidad aumenta con la temperatura, esto es cuando el movimiento molecular llega a ser más violento.

Por esta razón los investigadores habían creído que, como condición para reaccionar, una molécula necesita ser activada primero, recibir una 'patada' o golpe para que pase sobre una barrera. Cuando chocan dos moléculas, normalmente nada sucede, simplemente rebotan. Pero cuando la temperatura es suficientemente alta, la colisión es tan violenta que reaccionan la una con la otra y se forman las nuevas moléculas. Una vez que una molécula ya recibió un 'golpe térmico suficientemente fuerte' reacciona increíblemente rápido, con lo cual los enlaces químicos originales se rompen y se forman los nuevos. Esto también se aplica a las reacciones que parecen ser lentas (e.g. el clavo que se aherrumbra). La diferencia es solamente que los 'golpes térmicos' ocurren menos frecuentemente en una reacción lenta que en una rápida.

La barrera determinada por las fuerzas que mantienen los átomos juntos en la molécula (los enlaces químicos) es equivalente a la barrera gravitacional que debe superar un cohete de la tierra a la luna antes de que sea capturado por el campo de fuerza de la luna. Sin embargo, hasta recientemente se sabía muy poco sobre la trayectoria de la molécula cuando pasa por arriba de esta barrera energética y aún menos sobre qué conformación toma realmente la molécula cuando está exactamente en esa etapa, es decir en su 'estado de transición'.

Cien años de investigación

Svante Arrhenius (Premio Nobel de Química 1903), inspirado por Jakobus van't Hoff (el primer laureado Nobel en Química, 1901) presentó hace ya un siglo una fórmula simple para la velocidad de reacción en función de la temperatura. Pero este conocimiento se refería al comportamiento simultáneo de muchas moléculas (sistemas macroscópicos) y a escalas temporales relativamente largas. No fue sino hasta los años 30 que H. Eyring y M. Polanyi formularon una teoría basada en las reacciones de moléculas individuales (sistemas microscópicos). La suposición teórica era que el estado de transición era atravesado muy rápidamente, en la escala de tiempo en que manifiestan las vibraciones moleculares. Nadie soñaba que alguna vez sería posible realizar experimentos sobre períodos tan cortos.

Pero esto es exactamente lo que se propuso hacer Zewail. En el final de los años 80 realizó una serie de experimentos que condujeron al nacimiento del área de investigación que se denominó *Femtoquímica*. Esto implica usar una cámara fotográfica de alta velocidad para lograr imágenes de las moléculas durante el curso real de las reacciones químicas e intentar capturar cuadros de las mismas mientras se encuentran en el estado de la transición. La cámara fotográfica fue

basada en una nueva tecnología láser que usa flashes de unos diez femtosegundos. El tiempo que necesario para que los átomos en una molécula realicen una vibración es típicamente 10-100 fs. El hecho que las reacciones químicas deban ocurrir en la misma escala de tiempo en que oscilan los átomos en las moléculas se puede comparar a dos artistas del trapecio "que reaccionan" uno con otro en la misma escala de tiempo en la cual sus trapecios los hacen balancear hacia adelante y hacia atrás.

¿Qué vieron los químicos cuando la resolución temporal fue sucesivamente mejorada? El primer éxito fue el descubrimiento de las sustancias formadas a lo largo del camino entre el reactante original y el producto final, llamadas las sustancias *intermediarias*. Al comienzo, solo se veían los fragmentos moleculares relativamente estables. Cada mejora en la resolución del tiempo condujo a discernir nuevos eslabones en la cadena de la reacción, en la forma de intermediarios con vida cada vez más breve. Estos encajaban cada vez mejor en el rompecabezas de entender cómo trabajó el mecanismo de la reacción.

La contribución por la cual Zewail recibió el premio Nobel significa que hemos alcanzado el extremo del camino: no hay ninguna reacción química que ocurra más rápidamente que esto. Con la espectroscopia del femtosegundo observamos por primera vez en 'cámara lenta' qué sucede mientras se cruza la barrera energética para la reacción y por lo tanto también se comienza a entender el mecanismo subyacente a la fórmula de Arrhenius para la dependencia de la temperatura y a las fórmulas por las cuales se concedió el premio Nobel a van't Hoff.

Femtoquímica en la práctica

En la espectroscopia del femtosegundo las sustancias originales son mezcladas en forma de haces moleculares en una cámara de vacío. Luego un láser ultrarápido inyecta dos pulsos: primero *un pulso* de gran alcance *o de bombeo* que impacta en las moléculas y las excita a un estado de una energía más alta, y luego *un pulso*, llamado *punta de prueba*, más débil y en una longitud de onda elegida, permite detectar la molécula original o una forma alterada de la misma. El pulso de bombeo es la señal de partida para la reacción mientras que el pulso punta de prueba examina qué está sucediendo. Variando el intervalo de tiempo entre los dos pulsos es posible ver cómo la molécula original se transforma rápidamente. Las nuevas formas que toma la molécula cuando se la excita- quizás pasando a través de unos o más estados de transición – absorben y emiten luz cuya composición cromática (espectro) puede servir como huella digital para identificarlas. El intervalo de tiempo entre los pulsos puede ser variado simplemente haciendo que el pulso de la punta de prueba se retarde por hacer un desvío reflejándose en espejos antes de impactar en las moléculas. No es un gran retardo: ¡la luz cubre la distancia de 0.03 milímetros en 100 fs!

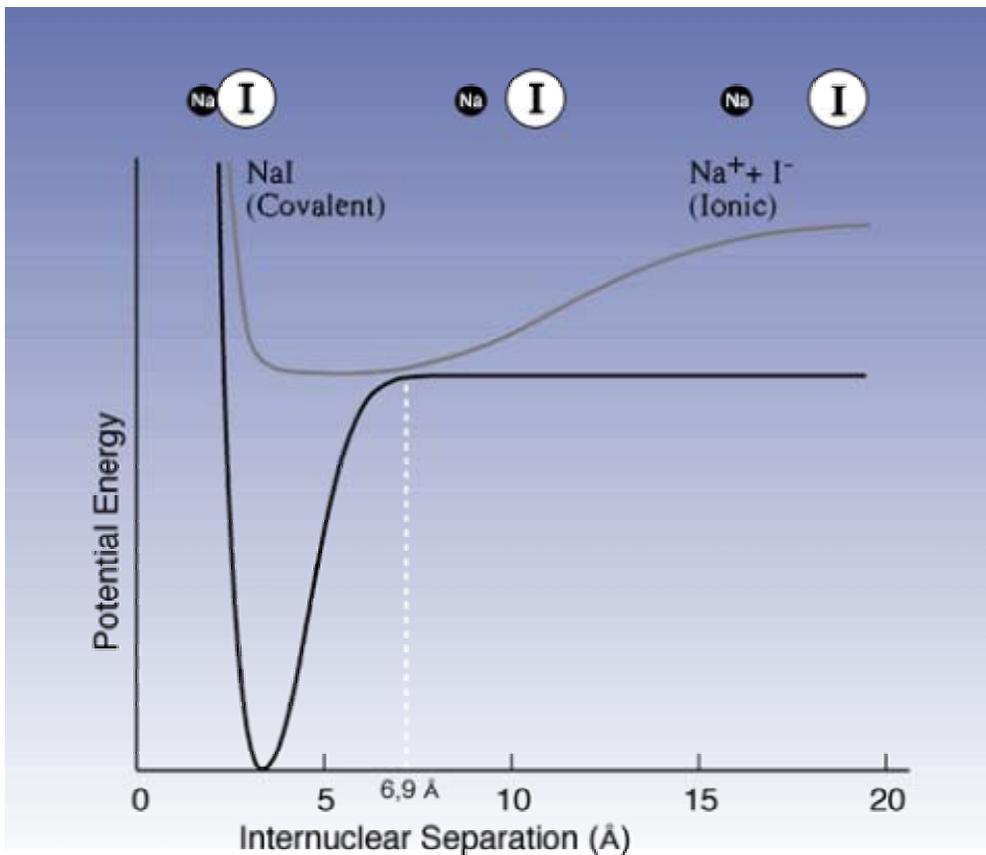
Para entender mejor qué sucede, la modificación de la huella digital con el transcurso del tiempo se compara con simulaciones teóricas basadas en resultados de cálculos que usan la mecánica cuántica (premio Nobel de química

1998) para proveer los espectros y energías de las moléculas en sus posibles estados.

Los primeros experimentos

En sus primeros experimentos Zewail estudió la desintegración del cianuro de iodo: $\text{ICN} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$. Su equipo consiguió observar un estado de transición exactamente cuando el enlace del I-C estaba a punto de romperse: la reacción completa ocurre en 200 femtosegundos.

En otro importante experimento, Zewail estudió la disociación del ioduro de sodio (NaI): $\text{NaI} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$. El pulso de bombeo excita el par de iones $\text{Na}^+ \text{I}^-$ que tiene una distancia de equilibrio de 2.8 \AA entre los núcleos (fig. 1) a una forma activada $[\text{NaI}]^*$ que asume un enlace covalente. Sin embargo, sus características cambian cuando las moléculas vibran; cuando los núcleos están en sus puntos de retorno externos, separados unos $10\text{-}15 \text{ \AA}$, la estructura electrónica indica un estado iónico, mientras que en las distancias cortas es covalente. En cierto punto en el ciclo de la vibración, cuando los núcleos están separados por 6.9 \AA , hay una gran probabilidad que la molécula caiga de nuevo a su estado fundamental o bien que decaiga en los átomos de sodio y de iodo libres.

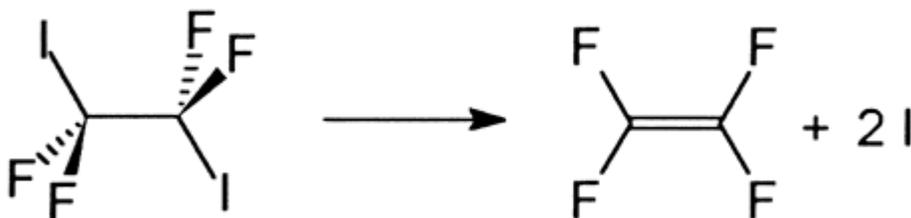


Cuadro 1

La curva muestra la energía potencial para el NaI en función de la distancia inter-nuclear para el estado fundamental y el estado excitado. La curva superior demuestra las vibraciones de la molécula en el NaI excitado. Cuando la distancia entre el núcleo del sodio y el núcleo del yodo es corta domina el enlace covalente, mientras que en una mayor distancia domina el enlace tipo iónico. Las vibraciones se pueden comparar al balanceo hacia adelante y hacia atrás de una bolita en un plato. Si alcanza el punto 6.9 Å hay cierta posibilidad que la bolita ruede hacia abajo a la curva más baja. Allí puede terminar en el hoyo a la izquierda (vuelta al estado fundamental) o escapar hacia fuera por la derecha (decaimiento en los átomos del sodio y del yodo respectivamente).

Zewail también estudió la reacción entre el hidrógeno y el dióxido de carbono: $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ que es una reacción que ocurre en la atmósfera y en la combustión. Demostró que la reacción atraviesa por el estado HOCO durante un intervalo relativamente largo (1000 fs).

Una pregunta que ha ocupado a muchos químicos es por qué ciertos enlaces químicos son más reactivos que otros y qué sucede si hay dos enlaces equivalentes en una molécula: ¿se romperán simultáneamente o uno por vez? Para contestar a esta clase de pregunta Zewail y sus compañeros de trabajo estudiaron la disociación del tetrafluor di-yodoetano ($C_2I_2F_4$) en el tetrafluoretileno (C_2F_4) y dos átomos del yodo (I):



Los dos enlaces CI, a pesar de su equivalencia en la molécula original, se rompen de a uno por vez.

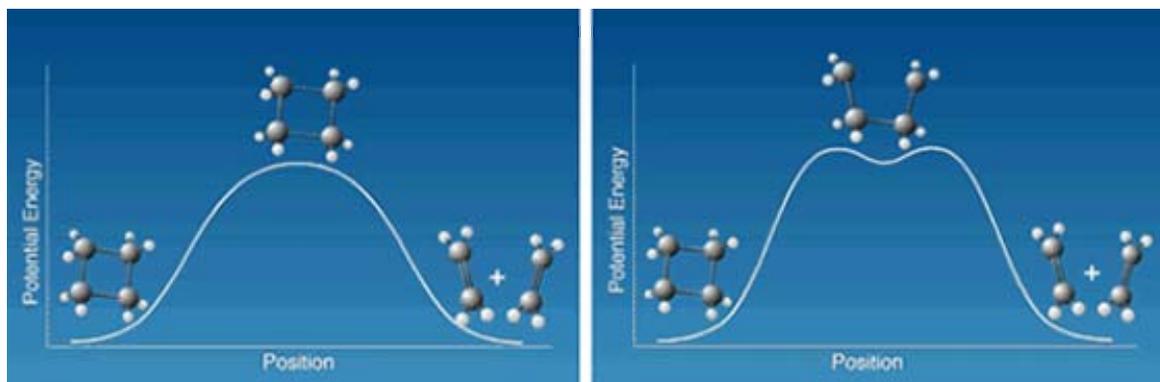
Una investigación es extraordinariamente interesante cuando los resultados son inesperados. Zewail estudió cómo se puede pensar la reacción simple entre el benceno, un anillo de seis átomos de carbono (C_6H_6), y del yodo (I_2), una molécula que consiste en dos átomos de yodo. Cuando las dos moléculas se encuentran suficientemente cerca se agrupan formando un complejo. El flash del láser hace que un electrón escape de la molécula de benceno hacia la molécula de yodo. Éste entonces se carga negativamente mientras que la molécula de benceno se carga positivamente. Las cargas negativas y positivas causan que el benceno y el átomo de yodo más cercano se atraigan rápidamente el uno al otro. El enlace entre los dos átomos de yodo se estira cuando uno de ellos es capturado hacia dentro del benceno, con lo cual el enlace se rompe y el otro átomo se aleja libremente. Todo esto sucede dentro de 750 fs. Zewail encontró, sin embargo, que no es esta la única manera en que se pueden formar los átomos individuales del yodo: a veces el electrón vuelve al benceno, pero ya es demasiado tarde para retener a los

átomos de iodo: así como una goma demasiado estirada que se rompe, también se rompe enlace entre los yodos y éstos se separan.

Explosión de la investigación

Una reacción modelo muy estudiada en química orgánica es la apertura del anillo del ciclobutano para producir el etileno o su recíproca, la combinación de dos moléculas de etileno para formar el ciclobutano. La reacción puede ocurrir directamente vía un estado de transición con una simple barrera de activación según lo demostrado esquemáticamente a la izquierda en el cuadro 2.

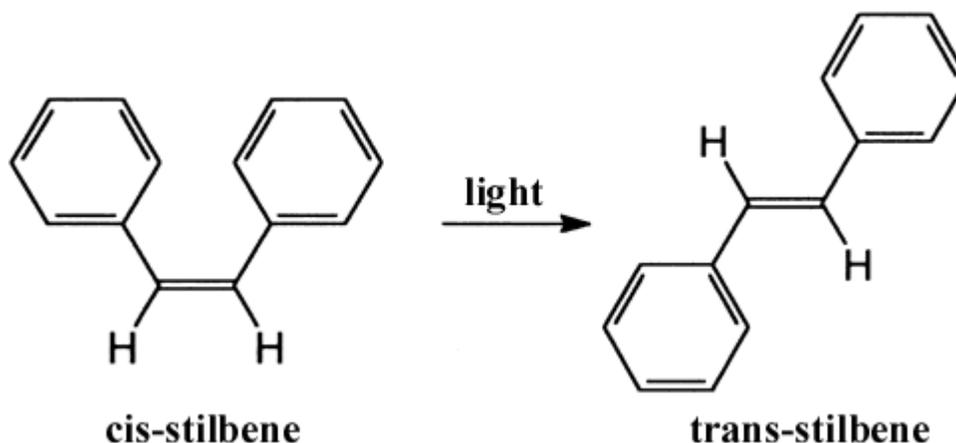
Alternativamente, puede proceder a través de un mecanismo en dos etapas (derecho) de modo que primero se rompe un enlace y se forma el tetrametileno como intermediario. Después de cruzar otra barrera de activación el tetrametileno se convierte al producto final. Zewail y sus compañeros de trabajo demostraron, con espectroscopia del femtosegundo, que el estado intermediario efectivamente se forma, y que tiene un lapso de vida de 700 fs.



Cuadro 2

¿Cómo procede realmente la reacción de la molécula de ciclobutano a dos moléculas de etileno? La figura izquierda demuestra cómo la energía del estado varía si ambos enlaces se estiran y se rompen simultáneamente. La figura derecha demuestra el caso en el cual se rompe un enlace por vez.

Otro tipo de reacción estudiado con la tecnología del femtosegundo es la conversión de una estructura molecular a otra causada por la luz, la *foto isomerización*. La conversión de la molécula de *estilbeno*, que incluye dos anillos de benceno, entre -las formas *cis*- y *trans*- fue observada por Zewail y sus compañeros de trabajo.



Los investigadores concluyeron que durante el proceso los dos anillos de benceno dan una vuelta sincrónica uno respecto del otro. Un comportamiento similar también se ha observado recientemente para la molécula de *retinina*, que es la sustancia del color en la rodopsina, el pigmento en los bastones del ojo. Cuando percibimos la luz, el paso fotoquímico primario es una conversión cis-trans alrededor de un enlace doble en la retinina. Con la espectroscopia del femtosegundo otros investigadores han encontrado que el proceso toma 200 fs y que sigue habiendo cierta cantidad de vibración en el producto de la reacción. La velocidad de la reacción sugiere que la energía del fotón absorbido no se redistribuye sino que se localiza directamente en el enlace doble relevante. Esto explicaría la alta eficiencia (el 70%) y por lo tanto la buena visión del ojo en la oscuridad. Otro ejemplo biológico importante explicado por la femtoquímica, es la eficiencia de conversión de energía en las moléculas de la clorofila al capturar la luz en la fotosíntesis.

En todo el mundo ya se están realizando estudios intensivos que siguen el trabajo de Zewail del femtosegundo. Estos usan no solamente haces moleculares sino también procesos en superficies (para entender y mejorar los catalizadores), en líquidos y solventes (para entender los mecanismos de disolución y de las reacciones entre las sustancias en solución) y en polímeros (para desarrollar nuevos materiales para el uso en electrónica molecular). Otro campo importante de investigación son los estudios de sistemas biológicos. El conocimiento de los mecanismos de reacciones químicas es también importante para incrementar nuestra capacidad de controlar las reacciones. Una reacción química deseada es acompañada a menudo por una serie de reacciones competitivas que conducen a una mezcla de productos indeseados y por lo tanto a la necesidad de su separación y limpieza. Esto podría ser evitado si la reacción pudiera ser controlada dirigiendo la reactividad hacia enlaces seleccionados.

La femtoquímica ha cambiado en forma fundamental nuestra concepción de las reacciones químicas. De ser un fenómeno descrito por metáforas relativamente vagas tales como 'activación' y 'estado de transición', ahora podemos ver átomos individuales en movimiento tal como los imaginamos. Ya no son más invisibles...! Aquí yace el motivo central por el que la investigación en femtoquímica iniciada

por Zewail ha conducido a un desarrollo explosivo. Disponiendo de la cámara fotográfica más rápida del mundo, solamente la imaginación fija los límites para los nuevos problemas que pueden ser atacados.

traducción H. M. Pastawski (horacio@famaf.unc.edu.ar)

Lecturas adicionales

"Extended version in English" (pdf) by Professor Bengt Nordén.

M.A. El-Sayed, I. Tanaka and Y. Molin *"Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology"* Blackwell Science 1995 306 pp, ISBN 0-86542-893-X.

S. Pedersen, J.L. Herek and A.H. Zewail *"The Validity of the Diradical Hypothesis: Direct Femtosecond Studies of the Transition-State Structures"*. Science Vol 266 (1994) 1359-1364.

A.H. Zewail *"The Birth of Molecules"* Scientific American December 1990 p 40-46. Versión en castellano *El nacimiento de las Moléculas* Investigación y Ciencia (1991).

V.K. Jain *"The World's Fastest Camera"* The World and I, October 1995 p 156-163.

Nobel Symposium: *Femtochemistry & Femtobiology: Ultrafast Reaction Dynamics at Atomic-Scale Resolution* (Editor: V. Sundström) World Scientific, Singapore 1996.

N del T: En Argentina, diversos aspectos de la química de haces moleculares son desarrollados en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba por el grupo del Prof. Juan C. Ferrero.

<http://www.fcq.unc.edu.ar/site/departamentos/d%20fq%205.htm>

Los mecanismos cinéticos cuánticos en técnicas espectroscópicas son estudiados en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, por los Profs. H. M. Pastawski, P. R. Levstein y su grupo del LaNAIS de RMS
<http://lanais.famaf.unc.edu.ar>)

Ahmed H. Zewail nació en 1946 en Egipto donde creció y estudió en la Universidad de Alejandría. Continuó sus estudios en los EE.UU., graduándose como PhD en la Universidad de Pennsylvania en 1974. Después de dos años en la Universidad de California en Berkeley fue convocado a Caltech donde tiene la Cátedra Honorífica Linus Pauling de Químico-Física desde 1990. Zewail es ciudadano egipcio y americano.

Professor **Ahmed H. Zewail**
California Institute of Technology
Laboratorio de Arturo Amos Noyes de la físico química
Código 127-72
Pasadena, California 91125
EE.UU.