

Femtoquímica

Xavier Giménez

Departament de Química Física i Centre de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona, xgimenez@qf.ub.es

En aquest treball es fa una presentació de la femtoquímica, camp que estudia els mecanismes de reacció a nivell d'interval de temps ultracurts, d'uns pocs femtosegons. El desenvolupament d'aquest camp ha estat motivat, en gran part, gràcies a la disponibilitat de polsos làser extremadament curts. Aquests han possibilitat el seguiment dels processos químics de forma anàloga a com s'obté una filmació usual. La utilització dels polsos làser dóna lloc a una gran selectivitat en la mesura, cosa que confereix una versatilitat molt elevada a les tècniques experimentals que se'n deriven. Aquest fet ha permès aplicar-les a sistemes de natura molt diversa, que inclouen des de l'estudi de reaccions elementals en fase gas fins a l'estudi de complexos processos biomoleculars. Com a resultat, han proporcionat noves dades sobre els mecanismes de reacció química, en el sentit que s'han identificat processos clau de duració tan curta que havien passat desapercebuts mitjançant les tècniques tradicionals. El detall amb què es proporciona aquesta nova informació permet afirmar que les tècniques de femtosegon estan contribuint, de manera decisiva, a connectar el raonament químic, basat en la molècula, amb la mesura experimental directa.

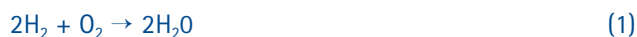
The field of Femtochemistry is presented. It consists of the study of reactions by ultra-short time increments, corresponding to a few femtoseconds. The development of this field can be attributed, in part, to the availability of ultra-short laser pulses. They allow chemical processes to be followed analogously to the way a cinema film is obtained. In addition, the use of laser pulses makes the technique highly selective, and related methods are thus versatile. Consequently, femtosecond methods have been applied to a variety of systems and conditions, ranging from elementary gas-phase reactions to complex biomolecular processes. This has generated new data on reaction mechanisms, consisting mainly of the identification of new key reaction steps, which are so short that they cannot be detected by conventional means. This new information is very detailed, so femtosecond techniques are establishing a close link between the chemist's reasoning, traditionally based on the concept of the molecule, and direct experimental measurement.

Una de les característiques més familiars de tot sistema material és la seva capacitat per desenvolupar canvis químics. En una pràctica de laboratori típica, hom hi barreja dos líquids incoloros i n'obté un precipitat sòlid colorejat. Els organismes vius neixen, creixen, es reproduïxen i moren, segons un complex conjunt de processos químics. Fins i tot la formació de roques planetàries, oceans i atmosferes, consisteix essencialment en reaccions químiques. Aquests processos no són pas instantanis, sinó que tenen lloc en el temps, en escales que cobreixen des de períodes geològics (10^9 anys), fins a temps extremadament curts, d'uns pocs femtosegons ($1 \text{ femtosegon} = 10^{-15} \text{ segons}$, a partir d'ara: fs).

Sembla natural, doncs, que un dels objectius centrals de la química, com a ciència, consisteixi a assolir un coneixement exhaustiu dels processos químics. Aquest coneixement, diguem-ne complet, d'un procés químic s'obté quan hom és capaç d'explicar no només quins productes es formen a partir d'uns determinats reactius, sino com (i, idealment, per què) s'obtenen en el temps aquests productes. Aquesta evo-

lució temporal és crucial, la major part de les vegades, per entendre la reacció química, explotar-la beneficiosament i –com veurem– controlar-la per tal d'eliminar-ne els efectes no desitjats.

Convé fixar les afirmacions anteriors mitjançant un exemple. Una reacció aparentment simple, que implica la formació d'aigua, el compost químic més important, la solem escriure com:



però aquesta equació tan familiar no és més que una aproximació a la realitat. En efecte, només identifica els reactius, el producte principal, i proporciona una bona aproximació a l'estequiometria global de la reacció. Però li manca un munt d'informació, decisiva de cara al coneixement «útil» del procés.

En primer lloc, cal ressaltar que aquest procés no té lloc de forma apreciable, sota les condicions de temperatura i pressió usuals. És a dir, hidrogen més oxigen, i prou, no donen aigua. Cal una aportació energètica addicional, fet més que

decisiu de cara al disseny d'un hipotètic procés de síntesi de l'aigua. La justificació de la manca de reactivitat en condicions usuales pot començar a intuir-se si tenim en compte que el procés (1), en realitat, no té lloc en un sol pas. És a dir, l'encontre d'una molècula de H_2 amb una de O_2 no dona lloc, de manera directa i sense identificar-ne altres espècies intermèdies, a H_2O . En realitat, té lloc en diverses etapes, que es poden esquematitzar mitjançant les següents equacions:



Aquest mecanisme, típic d'una reacció en cadena, es mostra adequat per reproduir la informació experimental a baixes pressions. Explica, per exemple, per què la reacció és extraordinàriament lenta sota condicions ordinàries. De les dues primeres etapes del mecanisme (2), podem deduir-ne que, per tal que la reacció tingui lloc, cal trencar primer els enllaços en les molècules força estables H_2 i O_2 . També cal destacar la intervenció d'un tercer cos en les dues últimes etapes (representat per M), denominades de finalització.

En aquest exemple, H_2 i O_2 són els reactius i H_2O el producte principal. Si, d'acord amb la informació que ens proporcionen les mesures experimentals, representem l'evolució de la concentració de cada una de les espècies en funció del temps, obtindrem uns perfils del tipus com el que es mostra a la figura 1.

El gràfic ens indica que els reactius desapareixen passat un cert temps, mentre que el producte es forma de manera gradual, fins assolir-ne la concentració final. Si ara incloem la variació en el temps de totes les espècies, fins i tot les intermèdies, obtenim com a resultat típic el que es mostra a la figura 2, del qual cal esmentar que les espècies intermèdies no existeixen en l'instant inicial i han desaparegut, si més no majoritàriament, quan el procés té lloc de manera completa. El fet més destacable és que aquestes espècies intermèdies tenen un paper tan rellevant (com ja hem vist pels casos de l'hidrogen i oxigen atòmics) que el coneixement de la seva funció dins del mecanisme global esdevé crític. Però, per la seva pròpia natura, la detecció a nivell

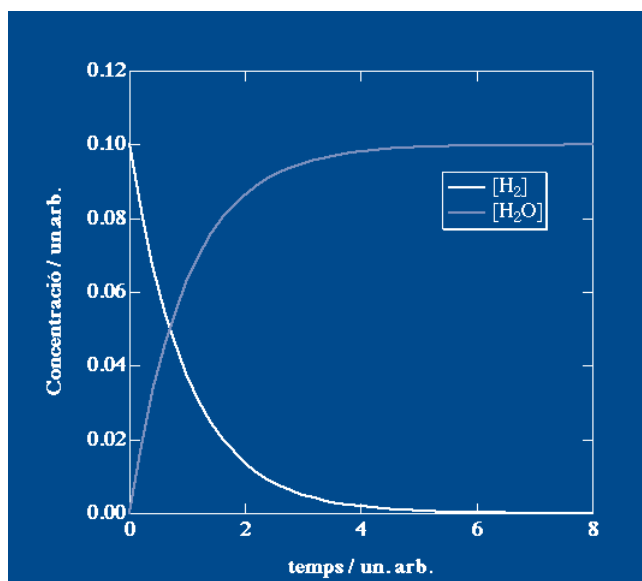


FIGURA 1. Evolució de la concentració del reactiu H_2 i del producte H_2O amb el temps, en unitats arbitràries.

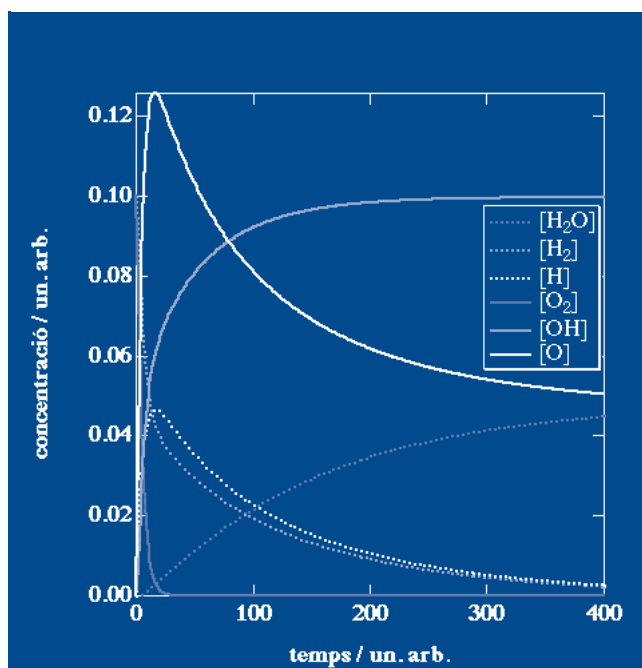


FIGURA 2. Evolució de la concentració dels reactius H_2 i O_2 , del producte H_2O , i dels intermedis H, O i OH, amb el temps, en unitats arbitràries. En particular, es mostra el detall de l'evolució en els moments inicials de la reacció. Destaca la ràpida disminució de la concentració dels dos reactius, així com l'existència, durant un temps relativament curt, de l'intermedi H. Aquest és un dels fets que justifica la necessitat de disposar de mètodes que permetin la mesura a temps molt curts. La reacció no és possible sense la generació d'aquest intermedi, però aquest viu un temps molt curt.

experimental constitueix un repte difícil, ja que existeixen durant lapses de temps que poden arribar a ser extremadament curts.

La situació pot ser, fins i tot, més complicada, atès que, sota condicions de pressió i temperatura més generals, l'aparent complicació introduïda en el mecanisme (2) no és suficient per explicar tots els fets experimentals coneguts. De fet, el mecanisme més complet de què es disposa fins a l'actualitat, involucra vuit espècies i, pel cap baix, setze reaccions. Sembla necessari, doncs, disposar de tècniques experimentals que permetin identificar espècies força atípiques, però altament reactives, i esbrinar el paper que hi tenen.

L'experiència ens indica, a més, que el plantejament anterior, essencialment macroscòpic (atès que no fa hipòtesis sobre l'estructura de la matèria), pot resultar incomplet. Llavors, si les necessitats d'aprofundiment en el mecanisme de reacció són molt elevades, cal considerar els detalls de l'estructura molecular. El que pretenem dir és que no n'hi ha prou amb identificar les espècies químiques, sinó que, en aquest cas, hem de substituir el paper del *tipus de molècula*, pel que correspon al *tipus d'energia* rellevant dins de cada etapa reactiva.

Així, que un procés químic tingui lloc s'atribueix, ja en termes més precisos, al fet que els reactius disposen de suficient energia emmagatzemada com per poder transformar-se en productes. La forma habitual d'emmagatzemar aquesta energia és la de moviment intern, explícitament en forma de vibració (compressió dels enllaços), rotació (gir al voltant d'algun eix molecular) i energia electrònica (moviment dels electrons). Cada molècula presenta una facilitat diferent per emmagatzemar energia en cada un dels tipus esmentats, i també cada molècula presenta una eficiència diferent a l'hora de transferir aquesta energia, de manera que sigui útil per trencar enllaços i donar lloc a reacció química. La recerca més detallada en mecanismes de reacció persegueix, així, esbrinar si es produeix intervenció d'estats electrònics, vibracionals i/o rotacionals moleculars, a més de l'efecte global de l'energia translacional, parametritzada estadísticament per mitjà de la temperatura.

Un exemple d'especial rellevància, que permet il·lustrar les anteriors afirmacions, ve donat pel complex cicle que segueix l'ozó estratosfèric. Les últimes contribucions al mecanisme provenen de l'estudi del paper jugat pels estats

vibracionals i electrònics excitats de l'oxigen molecular, que permeten justificar fins a un 20% de la velocitat de desaparició de l'O₃. Aquest fenomen és especialment rellevant pel fet que, normalment, l'energia emmagatzemada en els modes vibracionals i electrònics és la mínima possible –estrictament, decau exponencialment amb l'augment d'energia en cada mode, fet que es coneix com a distribució estadística, o d'equilibri tèrmic, o també comportament ergòdic. Però aquesta situació es dona quan els processos que tenen lloc són lents, comparats amb el temps necessari per què una molècula redistribueixi un hipotètic excés d'energia en algun dels modes. Si, en canvi, la successió d'etapes reactives és suficientment ràpida, la reordenació d'aquest excés no es pot produir. En aquest punt, el fet rellevant és, llavors, l'eficiència dels estats interns *excitats* (per exemple, com a conseqüència d'una reacció química anterior) per donar lloc a reacció química. Aquest fenomen, que en un principi es pot pensar que és exòtic, es dona amb moltíssima freqüència, d'acord amb el que els estudis de femtosegon estan determinant. Aquestes afirmacions s'il·lustren més endavant amb els exemples oportuns.

De la discussió anterior es desprèn que, per tal de fer possible l'obtenció d'informació sobre l'estat d'un sistema que sigui adequada als nostres propòsits, és necessari efectuar mesures a intervals de temps suficientment curts. Els intervals de temps rellevants, per a l'estudi dels estats energètics moleculars, poden obtenir-se ràpidament a partir del coneixement dels períodes típics que caracteritzen cadascun dels moviments associats. Per exemple, les velocitats de translació típiques en les molècules d'un gas són 10⁵ cm/s, sobre distàncies de 10⁻⁸ cm (1 Å). Això implica que el temps involucrat en la translació molecular durant una reacció química és, pel cap baix, d'uns 100 fs. Les freqüències vibracionals típiques varien entre 300 i 3000 cm⁻¹, que impliquen, aproximadament, entre centenars i desenes de fs, respectivament, per substàncies amb distàncies d'enllaç i masses típiques. El moviment rotacional presenta una escala de temps superior a la vibració, de l'ordre dels picosegons, mentre que, per altra banda, el moviment electrònic és massa ràpid i les mesures reflectiran sempre una distribució electrònica mitjana.

En aquest context, ens introduïm dins la variable temps com a magnitud rellevant, en el sentit que l'objectiu principal consisteix en l'obtenció d'informació en fraccions de temps cada cop més petites. El seguiment en el temps dels processos químics s'obté de forma semblant a com s'obté

una pel·lícula animada: s'extreuen «fotogrames» a intervals de temps prou curts com per no perdre les característiques rellevants del procés que cal estudiar. Aquest ha estat un dels camps de recerca més actius dels últims anys. En el seu desenvolupament hi han contribuït, de manera definitiva, aspectes tals com el desenvolupament i millora en les tècniques làser, la tecnologia de buit, la tecnologia de semiconductors i la de processat de senyals. És convenient ressaltar aquí que la seva aplicació a la química ha implicat un esforç multidisciplinari important, atès que aquestes tècniques es van desenvolupar, de manera independent, en els seus camps respectius, sense estar motivades, inicialment, per les necessitats pròpies de l'estudi dels mecanismes de reacció.

Tècniques experimentals i mecanismes de reacció

La determinació experimental dels mecanismes de reacció, feina normalment etiquetada com a pròpia de la cinètica química, requereix tres processos bàsics: un mètode d'iniciació, un medi adequat de reacció i un sistema de detecció. Per tal d'entendre, de manera adequada, la problemàtica associada amb l'estudi dels mecanismes a temps ultracurts, farem primer una breu enumeració dels mètodes experimentals tradicionals, seguit d'una discussió sobre els fets que donen lloc a una limitació en l'escala temporal assolible. A continuació es discutirà la tècnica que ha permès anar més enllà i assolir l'obtenció d'informació cada pocs femtosegons.

Tradicionalment, s'han utilitzat diferents mètodes d'iniciació per tal d'activar la reacció química global, quan això és necessari. Així, pot procedir-se a l'activació tèrmica (escalfament) per accelerar un determinat procés. També s'han utilitzat, per exemple, descàrregues elèctriques, activació química i fotoactivació.

Per altra banda, les reaccions químiques es duen a terme, generalment, en un contenidor, que conté un nombre elevat d'espècies reactives. Si el contenidor és tancat i de volum constant, el sistema és estàtic. Per a processos suficientment ràpids, aquest dispositiu és òbviament inadequat, ja que implica uns factors, tals com temps de mescla, extracció de mostres o tipus de mesures, clarament incompatibles amb la mesura a temps molt curts. Una solució la proporcionen els anomenats sistemes de flux, sistema obert en

què els reactius s'introdueixen de manera contínua dins el medi de reacció. Els mètodes de fs s'inspiren, com veurem, en l'esperit d'aquests mètodes de flux, pel que fa a la disposició del medi de reacció.

Les tècniques analítiques que s'utilitzen en els estudis clàssics de cinètica química, per a la detecció dels productes d'interès, inclouen: mesures de pressió, resonàncies magnètica nuclear i paramagnètica electrònica, espectroscòpia ultravioleta i visible, valoració en fase gas, mesura per ultrasons, polarografia, cromatografia de gasos i espectrometria de masses, entre altres. El requeriment general per a les tècniques anteriors, i per a qualsevol altra, és que el temps d'anàlisi ha de ser curt comparat amb el temps durant el qual la reacció té lloc. Tenint en compte aquest fet, les anteriors tècniques permeten caracteritzar reaccions que cobreixen escales de temps fins al picosegon (10^{-12} segons), tot i que els temps de mesura típics corresponen als nanosegons (10^{-9} segons). El Premi Nobel de química del 1967 es va concedir a Eigen, Norrish i Porter pel desenvolupament, durant els anys cinquanta, d'una de les tècniques clàssiques en aquesta escala temporal, la fotòlisi de flaix.

Aquest últim exemple ens serveix per il·lustrar un dels orígens de les limitacions en l'escala temporal assolible. En aquesta tècnica, la duració del flaix és proporcional a l'energia que allibera aquest. Per aquest motiu, els flaixos a temps molt curts presenten el problema de ser massa febles; no permeten generar una concentració d'espècies prou elevada com per seguir-ne la seva concentració en funció el temps. D'aquí que el límit pràctic es trobi als voltants dels nanosegons.

Finalment, el processat de senyals també imposa una limitació temporal. Els dispositius clàssics més avançats necessiten, pel cap baix, 0,1 nanosegons per respondre a l'impuls captat. Aquesta xifra constitueix, doncs, una limitació absoluta a l'escala temporal assolible mitjançant les tècniques exposades fins ara.

La superació de l'anterior llistó s'ha aconseguit gràcies a l'ús depurat de les tècniques làser (en particular, dels anomenats polsos làser), tant en la fase d'iniciació (o preparació) de la reacció, com de detecció dels productes resultants. També és rellevant l'ús de polsos làser per configurar el medi de reacció, atès que el disseny adequat d'aquests permet, en principi, «guiar» als reactius cap als productes desitjats.

Els polsos làser

El desenvolupament dels làsers, a partir del 1960, va suposar una revolució en molts camps, però específicament en el camp de l'espectroscòpia resolta en el temps. Durant les dues últimes dècades, el camp ha crescut explosivament, i ha permès la creació del que ja es coneix com una nova subdisciplina científica, la femtoquímica.

El concepte clau per assolir escales de temps ultracurtes es troba en la capacitat per generar, a partir d'un sistema làser, polsos de radiació electromagnètica de duració suficientment curta. Obtenim així un «objecte» capaç d'interaccionar de manera completa amb el sistema molecular a intervals de temps ultracurts. Per pols de radiació entenem un impuls radiatiu que presenta una variació espacial del camp electromagnètic tal com es mostra a la figura 3. Un pols de radiació es contraposa, doncs, a la radiació per ona contínua, en la qual la variació del camp electromagnètic amb l'espai i el temps pot descriure's mitjançant una ona sinusoidal simple, tal com es mostra també a la figura 3.

Mentre que un làser d'ona contínua està format per radiació pràcticament monocromàtica, un pols s'obté per superposició d'una distribució de freqüències. Aquesta propietat és extremadament útil, ja que l'aplicació d'un únic pols sobre el sistema molecular dóna lloc a l'espectre complet. S'eviten així tots els dispositius mecànics associats al procés d'escombrat de freqüències, a l'hora que es limita la duració de la mesura a la duració del pols.

El primer làser, un cristall de rubí bombejat pel flaix d'una làmpada de Xe (Maiman, 1960), era ja un làser polsat. El pols creat era d'intensitat fluctuant i durava entre un microsegon i un milisegon. Ben aviat, el març del 1961, es proposava, a una conferència a Berkeley (Califòrnia), un dels conceptes clau per a la generació de polsos molt més curts, l'anomenat *Q-switching*. Aquesta tecnologia va permetre la generació d'un pols molt intens de 10 nanosegons, el novembre del 1961. Una nova tècnica, el *mode-locking*, va permetre, cap al 1964, obtenir polsos d'uns centenars de picosegons en làsers d'He-Ne. Subsegüentment, una variant d'aquesta, el *passive mode-locking*, va permetre assolir els 10 picosegons en làsers Nd-YAG, cap al 1966.

El salt definitiu cap a l'escala temporal dels femtosegons no es va obtenir, però, fins al 1974, quan Shank i Ippen van

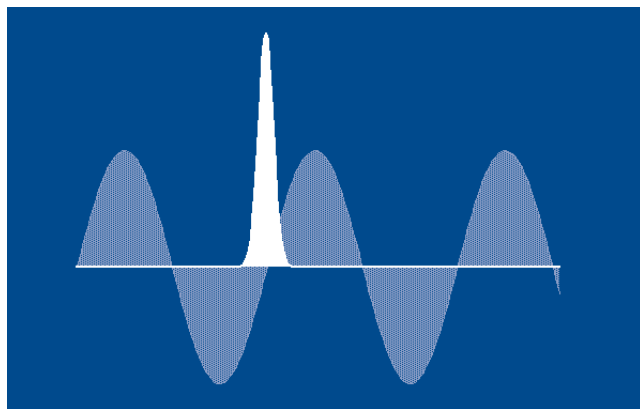


FIGURA 3. Forma espacial d'una ona electromagnètica contínua (gris) i polsada (negre) –en particular, del camp elèctric associat. L'ona contínua consta, idealment, d'una sola freqüència i s'estén indefinidament per tot l'espai. L'ona polsada està formada per la superposició d'un nombre elevat de freqüències i es desplaça en l'espai mantenint aproximadament la forma indicada.

obtenir polsos d'uns centenars de femtosegons. La tècnica, posteriorment perfeccionada a partir de la interferència entre polsos i refocalització mitjançant un conjunt de prismes, va permetre reduir-ne la duració fins als 6 fs, el 1987. Altres variants, més fiables, s'han desenvolupat subsegüentment, a partir de l'observació que certs mitjans d'índex de refracció variable permetien una autorefocalització addicional. Aquesta última tècnica ha permès desenvolupar el làser de Ti:safir acoblat a una sèrie de semiconductors en bateria (1994), que emet un tren continu de polsos de 8 fs de duració i que és disponible «comercialment». Això ha permès difondre l'ús de làsers polsats de femtosegon, tecnologia que està essent utilitzada per molts laboratoris a tot el món.

La següent problemàtica que cal resoldre ha estat la de la detecció d'aquests polsos, ja que les tècniques habituals, tal com ja s'ha esmentat, presenten un temps de resposta molt superior a la duració del pols. Un mètode de detecció, que solventa aquesta dificultat, es basa en el fet que la intensitat del pols làser és prou elevada com per poder mesurar propietats que responen no linealment a l'impuls làser –és a dir, depenen de manera quadràtica, o segons una potència superior, de la intensitat del camp electromagnètic del pols làser. En particular, la propietat que s'utilitza és el fet que, per a certs materials, l'índex de refracció varia amb la intensitat del pols. Aquesta variació permet monitoritzar l'amplitud o intensitat del pols amb el temps i, per tant, detectar l'efecte que ha causat el pas d'aquest a través del sistema molecular que es vol estudiar.

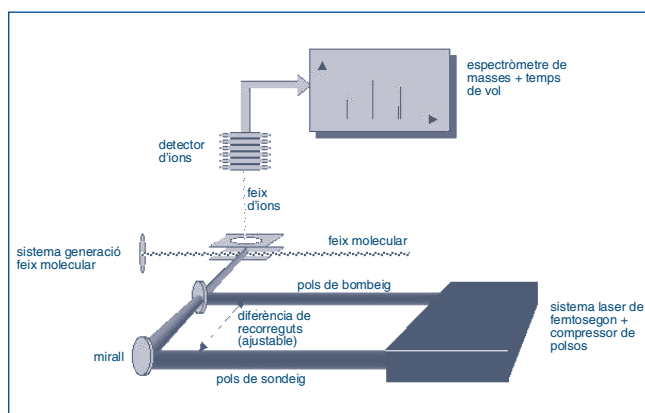


FIGURA 4. Dispositiu experimental típic per a la determinació de mecanismes de reacció a nivell de femtosegons.

Mesura en temps real de la dinàmica de reaccions químiques

Desenvolupats els làsers de fs, es disposava ja dels elements fonamentals per estudiar els processos moleculars en l'escala de temps del femtosegon. Les primeres mesures es van dur a terme al laboratori d'en Ahmed H. Zewail, al Caltech, Pasadena (Califòrnia), poc després que el primer làser de femtosegon sortís a la llum. Així, el 1987, apareixia una publicació amb el suggerent títol «*Real-time femtosecond probing of "Transition States" in chemical reactions*», a *Journal of Chemical Physics* (87, p. 2395), signada per M. Dantus, J. Rosker i A.H. Zewail. Aquest va ser l'inici d'una importantíssima i ràpida sèrie de treballs, en els quals el mateix grup i altres d'arreu del món van permetre consolidar la disciplina de la femtoquímica, i van proporcionar informació sobre una important quantitat de processos químics de tot tipus, tal com es presenta més endavant. El Premi Nobel de química de l'any 1999 va ser concedit, pels treballs esmentats, a en Ahmed Zewail.

Un dispositiu experimental típic, que permeti la mesura espectroscòpica o espectromètrica a intervals d'alguns femtosegons, consta dels elements que es mostren a la figura 4.

Per tal de procedir al seguiment per «fotogrames» del procés químic que es vol estudiar, és necessària la generació d'un tren de polsos làser, amb un retard entre polsos conegut i controlat. Aquesta generació s'efectua gaudint del fet que la separació temporal entre polsos pot aconseguir-se mit-

jançant una variació en el seu recorregut espacial, atès que tots els polsos viatgen a la mateixa velocitat, la que correspon a la propagació de la radiació electromagnètica en el medi en el que es troba. Concretament, en el buit, una diferència de recorregut de 0,3 micres provoca un retard entre dos polsos d'1 fs. Aquesta separació, tot i que d'entrada sembla petita, s'aconsegueix avui en dia de forma rutinària en els laboratoris, mitjançant un sistema adequat de lents i miralls.

A continuació, la interacció entre el pols de radiació i la matèria pot donar lloc a tot un seguit de processos fotofísics i fotoquímics. En funció del tipus de procés que es vol seguir en el temps, obtindrem cada una de les diferents variants de les tècniques experimentals de les que es disposa avui en dia. A la figura 4 es mostra, de manera esquemàtica, una de les tècniques més representatives. Aquesta es basa en l'aplicació d'un doble conjunt de polsos sobre un feix molecular, seguit de detecció dels productes per espectrometria de masses, en combinació amb una tècnica de temps de vol, que resol l'energia translacional dels productes.

El doble sistema de polsos s'usa de la següent manera. Un primer pols (el pols de «bombeig») incideix sobre un feix molecular prèviament preparat i excita la mostra. Aquest serveix a l'hora de zero en l'escala de temps. L'excitació proporciona una quantitat d'energia a la mostra, coneguda, i suficient perquè aquesta doni lloc al procés químic d'interès. A continuació, actua el segon pols, que arriba en forma de tren, amb retards de temps coneguts (el pols «sonda»). La funció d'aquest tren de polsos és la d'efectuar una ulterior excitació, que prepara la mostra per ser detectada adequadament. Una de les formes d'excitació més utilitzades és la ionització, ja que els ions formats són fàcilment guiats mitjançant camps elèctrics i detectats per espectrometria de masses. L'ús del làser permet, a més, utilitzar formes d'ionització altament selectives, tals com la tècnica REMPI (*Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization*), de manera que només s'ionitzen els productes d'interès. El resultat final de les mesures és un conjunt d'espectres de masses obtinguts a intervals regulars de temps, junt amb informació sobre la distribució d'energia cinètica dels fragments, també a intervals regulars de temps. Comparant les intensitats d'una senyal donada, tal com evolucionen en el temps, ens dona la informació dinàmica que precisem, és a dir, l'evolució de la «concentració» en el temps.

Alguns exemples rellevants

La química del femtosegon ha revelat l'existència de tota una nova classe de compostos dinàmics intermedis, que existeixen durant menys d'una bilionèsima de segon entre el començament i el final del procés molecular. Ha proporcionat també una forma per controlar el decurs d'una reacció química i ha permès desenvolupar nous materials, amb aplicació en camps molt variats, entre ells l'electrònica, catàlisi, nous medicaments, etc. Ha proporcionat, per exemple, una visió sense precedents dels detalls pels quals un líquid procedeix a la dissolució d'un solut, al coneixement detallat de la corrosió i catàlisi sobre superfícies, o els detalls a nivell molecular com les molècules de clorofil·la poden convertir eficientment la llum del sol en energia utilitzable per les plantes, durant el procés de la fotosíntesi.

Aquests són només alguns dels exemples de sistemes i processos que s'han tractat mitjançant els mètodes de la femtoquímica. Un esquema més complet del conjunt de les aplicacions tractades es pot trobar a la bibliografia indicada. Per raons òbvies d'espai, es discutiran aquí només algunes de les aplicacions més interessants, i es tractaran de cobrir cada un dels camps més representatius des del punt de vista de la química. Els exemples que es presenten s'han ordenat segons ordre creixent de complexitat.

1. Aspectes fonamentals en mecanismes de reacció

En el primer conjunt d'exemples es consideren aspectes de tipus bàsic referits als mecanismes de reacció de processos químics. En tractar-se de qüestions de tipus més fonamental, les seves conclusions seran aplicables, normalment, a un nombre molt elevat de processos químics.

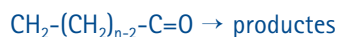
1.1. El concepte de molècules no ergòdiques

Tal com ja s'ha començat a descriure en el primer apartat, la descripció de la dinàmica de reaccions químiques assumeix sovint que els modes vibracionals distribueixen ràpidament la seva energia, respecte del temps que representa l'a-

venç de la reacció. És el que es coneix com a comportament ergòdic, que es caracteritza pel fet que el nombre de molècules en cada estat energètic disminueix exponencialment amb l'energia d'aquest estat. En últim extrem, aquest fet implica que la temperatura esdevé el paràmetre més important per conèixer la distribució energètica de la mostra en qüestió.

Ara bé, en processos en els quals la successió d'etapes reactives és suficientment ràpida, la relaxació de possibles excessos d'energia concentrats en un determinat mode no és possible. Aquest fet es deu a que, per tal que la reordenació tingui lloc, cal que tingui lloc un tipus de procés que es troba, en essència, dins la mateixa escala temporal que la reacció química i, per tant, competeix amb aquesta. Així, la reordenació d'energia per arribar a la distribució estadística té lloc mitjançant col·lisions entre molècules, implicant uns temps característics molt comparables als de les reaccions químiques ràpides. Per tant, en etapes suficientment ràpides, hom pot haver de suposar que la reordenació energètica no té lloc i, consegüentment, el fet fonamental és que el comportament del sistema ve governat per aquest excés d'energia. Aquest fet es coneix, de manera general, com a comportament no ergòdic.

Per tal de determinar possibles comportaments no ergòdics, Zewail i col·laboradors van estudiar una sèrie de reaccions, induïdes per activació amb polsos de fs de molècules de mida variable, però que presentaven les mateixes coordenades de reacció:



amb $n = 4, 5, 6$ i 10 . La comparació dels resultats experimentals amb càlculs teòrics, realitzats suposant el comportament ergòdic dels modes vibracionals, van mostrar una diferència d'entre dos i quatre ordres de magnitud en la constant de velocitat. Aquesta discrepància mostra que l'energia vibracional inicial no es redistribueix entre la resta de graus de llibertat abans que el trencament de l'enllaç tingui lloc, en l'escala de fs. En realitat, la redistribució només afecta els modes propers a la coordenada de reacció, és a dir, l'enllaç que específicament es trenca durant el procés. Una conclusió important és que els grups CH_2 addicionals no participen en el procés, fet que els treballs previs no havien mostrat de manera tan pronunciada.

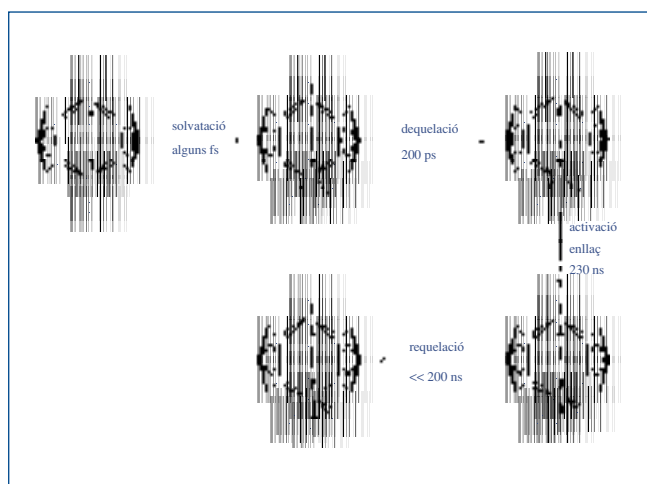


FIGURA 5. Etapes proposades en el mecanisme d'activació d'enllaços C-H per complexos de metalls de transició. R indica grup orgànic.

1.2. Activació d'enllaços C-H a temperatura ambient

Les reaccions químiques que trenquen enllaços C-H es duen a terme, normalment, sota condicions de temperatura i pressions elevades, atès que aquests enllaços són extraordinàriament forts. En canvi, certs complexos de metalls de transició són capaços d'activar aquests enllaços per tal que donin lloc a una reactivitat apreciable a T i P ambient. No tan conegut era, però, el mecanisme d'aquest procés d'activació, a causa de la velocitat tan elevada a la qual té lloc. Gràcies a les tècniques de femtosegon, ha estat possible aportar suficients dades com per proposar un mecanisme plausible al procés d'activació, que és el que es mostra, per un compost específic, a la figura 5, tot i que mecanismes molt semblants, pel que fa als enllaços directament involucrats en la rotura i formació, han estat determinats per altres espècies.

2. Mecanismes de reaccions orgàniques

Un dels camps en què les tècniques de femtosegon han trobat una aplicació immediata és el de les reaccions que hom podria classificar com típicament orgàniques. Un bon nombre d'aquests processos, d'elevada rellevància industrial, presenten encara certes incògnites pel que fa a la veritable

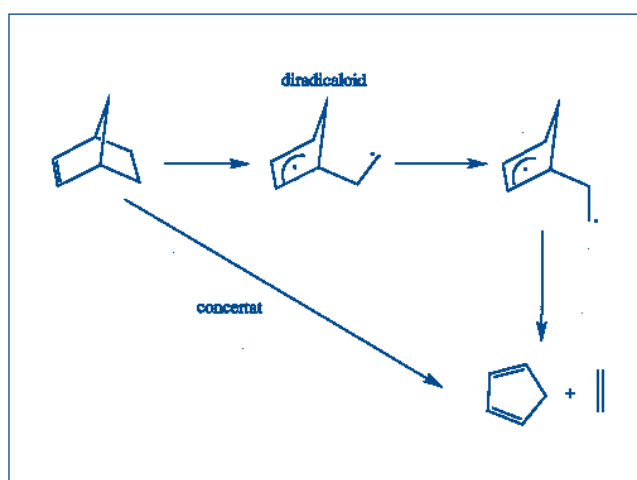


FIGURA 6. Esquema de la reacció retro-Diels-Alder del norbornè, per formar ciclopentadiè i etilè.

natura del mecanisme que segueixen. Del conjunt de la bibliografia, hem seleccionat dos exemples sobre reaccions força conegudes.

2.1. Dinàmica de femtosegon de reaccions retro Diels-Alder

Com és conegut, existeix una certa polèmica sobre si l'estat de transició en reaccions de Diels-Alder és consistent amb un mecanisme concertat, en el qual els dos enllaços involucrats en el procés es formen en un sol pas, o amb un mecanisme per passos, que involucra la formació d'un intermedi de tipus radical o zwitteriònic.

L'estudi amb tècniques de fs per Zewail i els seus col·laboradors suggereix que, pels casos del norbornè i del norbornadiè, ambdós tipus de processos són presents. En particular, els moviments dels dos enllaços C-C poden ser o bé simètrics o bé no simètrics. El cas simètric dóna lloc al mecanisme concertat, mentre que el cas no simètric és el que produeix les trajectòries no concertades. Per a aquesta segona ruta, s'observa la formació del ciclopentadiè com a intermedi, que decau en 160 fs a través de l'estructura diradicalària. El procés que té lloc s'esquemmatitza a la figura 6.

2.2. Dinàmica de femtosegon de reaccions d'eliminació

En un estudi semblant a l'anterior, Zewail i els seus col·laboradors varen esbrinar la dinàmica del múltiple trencament d'enllaços en reaccions d'eliminació. En particular, la reacció estudiada s'esquemmatitza:

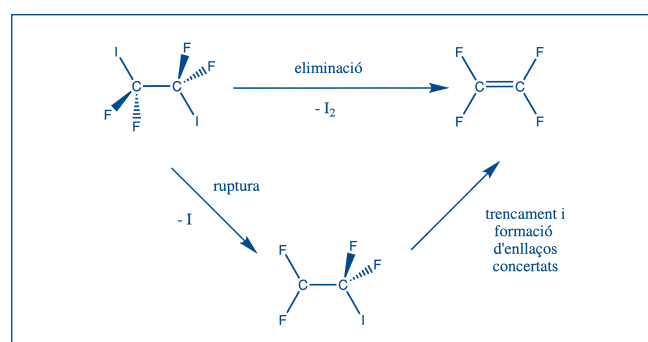


FIGURA 7. Esquema de la reacció d'eliminació del trans-CF₂I-CF₂I.

de manera que l'eliminació involucra els dos enllaços C-I, i dóna lloc a la formació d'etilens a partir d'etans, una classe general de reaccions d'eliminació (o addició) en moltes reaccions orgàniques. A partir de l'estudi de l'evolució temporal, en l'escala dels fs, dels productes, es va poder elucidar la dinàmica de la reacció i el mecanisme a nivell microscòpic: l'eliminació a dos centres té lloc en dos passos, de manera no concertada, i involucra l'intermedi C₂F₄I. Les escales de temps per als dos trencaments són diferents en dos ordres de magnitud: el trencament primari requereix 200 fs, mentre que l'eliminació secundària necessita 25 ps. Aquestes dues escales de temps poden interpretar-se com segueix: mentre que el primer trencament és a causa de la força repulsiva causada per la promoció de l'electro HOMO (de tipus no enllaçant) a un nivell LUMO (de tipus sigma antienllaçant), el segon ve governat pel temps necessari per tal que la redistribució energètica localitzi prou energia sobre l'enllaç com per trencar l'intermedi.

3. Estructura de l'aigua

L'espectroscòpia de femtosegon pot utilitzar-se també per obtenir informació sobre l'estructura dels líquids. En concret, l'estructura de l'aigua s'intueix de cabdal importància per tal d'assolir una comprensió completa dels processos en

dissolució, que inclouen la majoria de les reaccions orgàniques i d'interès biològic.

Aquest estudi es va dur a terme mitjançant un sistema de bombeig-sondeig (preparació de la mostra i mesura dels productes, respectivament) amb polsos làser de fs, preparats en la zona infrarroja de l'espectre electromagnètic. D'aquesta forma, l'anàlisi del pols de sondeig ens dóna informació sobre la vibració i l'orientació de l'enllaç OH.

Els resultats mostren que la relaxació orientacional de les molècules d'aigua té lloc o bé en escales de temps curtes, o bé en escales de temps ràpides. En particular, les molècules d'aigua amb enllaços d'hidrogen forts només relaxen a través del procés de reorientació lent, mentre que les molècules d'aigua amb enllaços d'hidrogen febles relaxen a través del procés ràpid. Aquest fet suggereix que, respecte als processos de reorientació de les molècules d'aigua, existeixen en l'aigua líquida dues espècies moleculars diferents, fet que havia passat completament desapercebut en estudis anteriors.

4. Estudi de superfícies i interfícies

L'estudi de fenòmens superficials és una de les branques del coneixement en què també és possible efectuar estudis mitjançant tècniques de femtosegon. D'aquests estudis se'n deriven importants conseqüències per a la química de superfícies, l'electroquímica, els materials electrònics i les propietats òptiques de les interfícies.

La tècnica experimental es basa en la fotoemissió bifotònica. Un làser de femtosegon es dirigeix cap a la superfície, creant i excitant una distribució electrònica sobre aquesta, que després s'emet i s'analitza en energia mitjançant la resolució en temps i en moment de l'espectre de fotoemissió bifotònica. La seva representació en funció del gruix de la capa determina de forma completa la dinàmica de la banda de conducció a la interfície.

Aquesta tècnica ha permès elucidar la influència de les bandes del substracte, de l'estructura electrònica de les capes superiors, apantallament dielèctric, túnel d'electrons i formació de polarons sobre la dinàmica dels electrons a les interfícies. Els desenvolupaments futurs estan destinats a

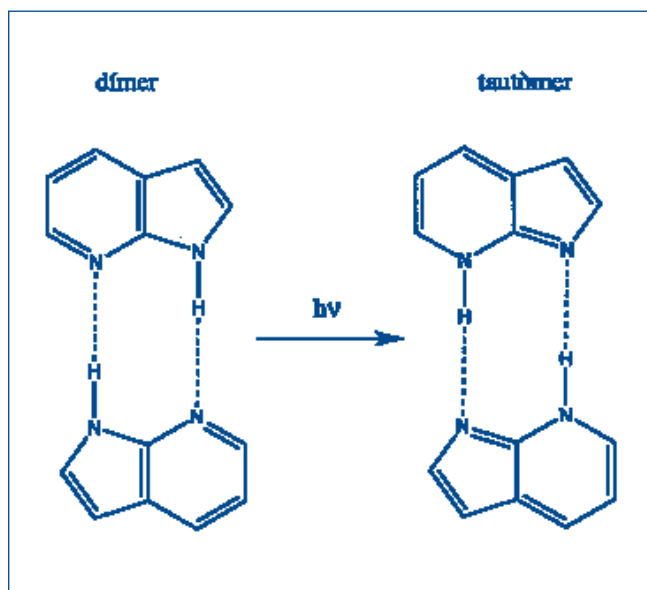


FIGURA 8. Representació esquemàtica dels dos tautòmers del 7-Azaindol.

conèixer les unions metall-interfície orgànica, l'estudi dels nivells de valència i més interiors mitjançant les fonts làser UV de femtosegon i l'estudi d'heteroestructures magnètiques amb espectroscòpia de femtosegon amb selecció d'espín.

5. Sistemes biològics

Una de les aplicacions interessants de les tècniques de fs, gràcies a la seva natura espectroscòpica, i per tant altament selectiva, es troba en l'estudi de sistemes biològics, camp en què les descripcions dels mecanismes a nivell molecular han estat sempre força difícils. Aquesta dificultat sorgeix, principalment, per la complexitat del medi de reacció i per l'escala de temps en la qual els processos tenen lloc. Per ambdós problemes, les tècniques de fs aporten un avenç significatiu.

5.1. Reaccions de tautomerització en models d'ADN

Els enllaços d'hidrogen múltiples donen lloc, normalment, a estructures supramoleculares robustes i amb forta direccionalitat. En particular, els dos o tres enllaços d'hidrogen en els parells de bases Watson-Crick enllacen la doble hèlix del DNA i determinen la complementarietat i l'aparellament. Ja

els mateixos Watson i Crick van puntualitzar, no obstant, que els possibles tautòmers dels parells de bases, en els quals els àtoms d'hidrogen es troben enllaçats a l'àtom donador de l'enllaç d'hidrogen, poden modificar el codi genètic, ja que el tautòmer és capaç d'aparellar-se amb espècies diferents. Però la dinàmica dels enllaços d'hidrogen en general, i del procés de tautomerització en particular, no es coneix adequadament.

Com a estudi model de la mutagènesi, Zewail i els seus col·laboradors i posteriorment Castleman i els seus col·laboradors, van dur a terme un estudi experimental sobre la tautomerització del 7-azaindol. Una representació dels dos tautòmers es mostra a la figura 8. L'estudi de la formació del tautòmer, en fase gas, revela que aquesta té lloc en dues etapes. La primera té lloc en una escala de temps d'uns pocs centenars de femtosegons, mentre que la segona, per formar el tautòmer complet, té lloc de forma molt més lenta, i necessita alguns picosegons. El procés té lloc a través d'una estructura intermèdia, de tipus zwitterionic, però la rapidesa amb la qual té lloc la primera de les etapes implica que la transferència de protó és directa i el moviment es focalitza únicament sobre la coordenada N-H...N. Aquests tipus de fenòmens podrien ser força generals en sistemes biològics, i proporcionarien suport al model de Löwdin de la genètica quàntica.

5.2. El mecanisme de la visió: la fotoisomerització del retinal en la rodopsina

El mecanisme de la visió és un dels processos biològics més estudiats des del punt de vista molecular. L'etapa clau es postula que és la isomerització de la molècula de cis-retinal per acció de la llum, per formar trans-retinal, gir d'un subgrup molecular al voltant d'un dels dobles enllaços que configuren l'esquelet intermedi de la molècula, tal com es mostra a la figura 9.

L'estudi experimental, mitjançant tècniques de femtosegon, ha evidenciat que el gir té lloc de forma síncrona. En particular, la isomerització té lloc en uns 200 fs, amb el fet destacable que una certa quantitat de vibració es manté en el producte trans. La velocitat del procés suggereix que l'energia provinent del fotó absorbit no es redistribueix, sinó que

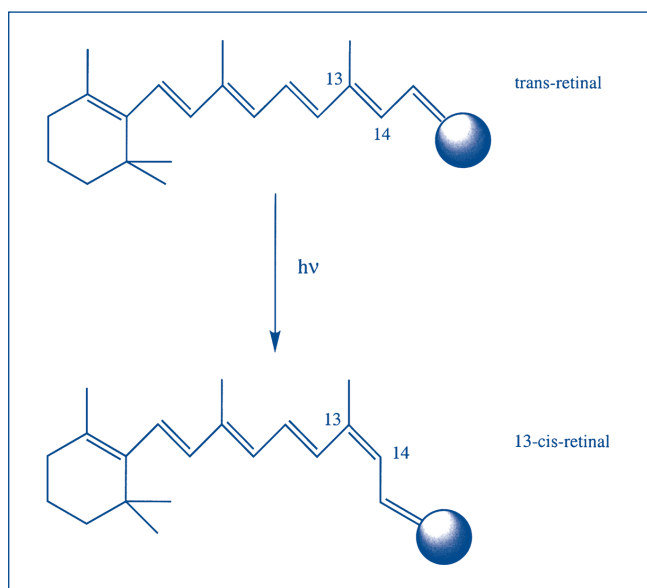


FIGURA 9. Esquema de la isomerització del cis-retinal per formar trans-retinal.

es manté localitzada en el doble enllaç rellevant. Aquest fet és una possible explicació de l'alta eficiència (al voltant d'un 70 %) del procés i al fet que l'ull posseeix una bona visió nocturna. Aquesta elevada eficiència s'ha observat també en les molècules de clorofil·la. Per altra banda, estudis posteriors, en ambients proteínics, han mostrat que el procés pot fins i tot incrementar la seva eficiència.

La conclusió més important que es pot extreure d'aquest tipus d'estudis és que la informació que aquests proporcionen sobre els mecanismes de reacció, permet esbrinar la influència, sobre el camí de reacció, d'aspectes tals com l'ambient que envolta la molècula sobre la qual té lloc el procés. En un futur proper, un cop desenvolupada la tècnica de cristallografia ultraràpida, hom estarà en disposició de comprendre, a nivell fonamental, la funció específica de proteïnes i lligands, obrint la porta al seu disseny racional amb funcionalitat específica.

6. Control coherent de les reaccions químiques

Els exemples anteriors insinuen una possibilitat que va un xic més enllà del coneixement exhaustiu dels processos químics. De fet, és una conseqüència immediata de la pregunta: per què és necessari el coneixement detallat dels meca-

nismes de reacció? La paraula clau en la resposta és: control.

Una reacció química donada presenta, la immensa majoria de les vegades, un conjunt de processos consecutius i/o paral·lels que competeixen amb la reacció principal, i donen lloc a una barreja de productes i a una eventual disminució del rendiment energètic (i per tant econòmic) del procés.

Però els exemples que s'han presentat anteriorment, junt amb altres de complementaris, mostren que la majoria de processos presenten etapes en les quals l'energia es troba focalitzada en un o pocs enllaços químics. La conseqüència d'aquest fet és que les constants de velocitat observades poden ser altament dependents del fet que un enllaç químic sigui selectivament excitat en la preparació dels reactius. Aquesta selectivitat permet afavorir un determinat conjunt de processos i inhibir-ne la resta. En particular, l'excitació selectiva de l'enllaç OH o l'enllaç OD, en la molècula d'HOD, permet obtenir exclusivament el radical OH o el radical OD, respectivament, amb una eficiència quasi completa. Aquest fet contrasta, per exemple, amb l'excitació tèrmica, en la qual no és possible eliminar la barreja dels dos productes quan la reacció és activada per escalfament.

La modificació de la velocitat del procés mitjançant excitació selectiva pot portar el procés de control un xic més enllà. A partir del coneixement detallat de l'estructura molecular i del camí de reacció, poden generar-se estats inicials d'energia vibracional molt específica, mitjançant la utilització de polsos coherents, de duració entre els picosegons i els femtosegons. L'estat així preparat evoluciona en el temps. El fet interessant és que, en principi, aquest estat pot ser «guiat» cap a un determinat producte si s'escull adequadament el pols de radiació i aquest mateix estat.

Aquest principi ha estat demostrat experimentalment en un cas específic, on es controla la distribució d'ions produïts a partir de HI (I^+ o HI^+) per fotoionització. Cada ió s'obté majoritàriament segons si la mostra s'irradia amb tres fotons de 355 nm o un de 188,5 nm, respectivament –es tracta de camins isoenergètics. El fet que les dues possibilitats d'excitació donin lloc, selectivament, a un o altre producte té a veure amb detalls sofisticats sobre com la matèria i la radiació interaccionen entre si, cosa que no analitzarem aquí. Només esmentarem que, en particular, té a veure amb les propietats de coherència de la radiació i el nivell de

coherència amb què s'obté l'estat molecular un cop excitat. Per aquest motiu, a aquest procediment de control se l'anomena «control coherent».

Quan s'utilitzen polsos de femtosegon, pot fins i tot evitar-se la redistribució d'energia entre els diferents modes energètics, i obtenir-se'n comportaments no estadístics, tal com hem vist en l'estudi dels comportaments no ergòdics de molècules. Atès que un pols làser pot preparar selectivament els estats inicials en l'estat específic que es desitgi, i atès que després es pot, en principi, guiar segons la successió d'estats desitjada a través del corresponent tren de polsos, s'ha especulat força sobre la possibilitat de «control complet» del futur de la matèria. Tot i que el concepte, a nivell teòric, està rigorosament desenvolupat, els dispositius necessaris són intrincats i extremadament cars. Tot sembla indicar, doncs, que encara caldrà esperar un cert temps per tal que aquesta metodologia sigui utilitzada per a la síntesi de compostos químics.

Conclusions

En el present treball s'ha efectuat una ràpida revisió del camp de la femtoquímica, subdisciplina científica que persegueix la resolució dels mecanismes de reacció química a partir de la mesura a intervals de temps d'uns femtosegons. El desenvolupament d'aquesta ciència ha estat propiciada per la confluència en el temps de diversos factors. En primer lloc, l'acumulació d'un nombre suficient d'evidències experimentals, indirectes, que van crear l'estat d'opinió pel qual es va entendre que moltes etapes clau en processos químics rellevants tenien lloc en aquesta escala. En segon lloc, el desenvolupament d'un dispositiu que permetia la mesura en aquests intervals de temps, el sistema de làser de femtosegon, aplicat entre altres, a un aparell de feixos moleculars. Finalment, la millora en les tècniques de processament de senyals, tant analògiques com digitals.

La natura espectroscòpica de la tècnica bàsica és l'origen tant de l'escala de temps assolible com de l'elevada selectivitat. Així, l'ús de polsos de radiació permet realitzar un espectre complet mitjançant el pas d'un únic pols sobre la mostra, o també l'ús combinat de dos polsos, que configura un sistema de «bombeig-sondeig», permet preparar i detectar l'espècie desitjada. Aquest fet possibilita l'estudi de processos en tot tipus d'ambients, que van des de fase gas,

passant per dissolucions simples, sistemes heterogenis i, fins i tot, ambients proteínics i cel·lulars. En tots els casos, s'ha obtingut un allau de nova informació consistent, la major part de les vegades, en la identificació d'etapes noves, d'elevada rellevància, dins el procés global. Aquestes, la duració de les quals està compresa entre els centenars i els milers de femtosegons, es caracteritzen per involucrar intermedis altament reactius.

El detall amb què es proporciona la nova informació sobre els mecanismes de reacció ha modificat la forma de descriure'ls. S'ha substituït l'espècie química per l'enllaç o, més pròpiament, pel tipus de mode energètic responsable del procés. Introdueix, doncs, el llenguatge dinàmic dins de la descripció dels processos químics.

Darrere de tots aquests estudis, potser encara una mica dins el camp de l'especulació, es troba la possibilitat de controlar el curs dels processos químics. Per tal que això sigui possible, cal dissenyar polsos làser amb una forma preestablerta que s'adapti a les característiques del sistema de manera que el «guiï» cap al producte desitjat. Tot i que el principi ha estat demostrat experimentalment pel sistema HI, per a processos més generals el pols necessari és altament complex, i es necessiten dispositius experimentals costosos i delicats que, a més, encara no funcionen de manera estable. Per aquest motiu, caldrà esperar un cert temps per valorar realment si la possibilitat de control és veritable o no.

Agraïments

La realització d'aquest treball va tenir lloc mentre vaig gaudir d'un permís d'any sabàtic. Agraïco al Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona la concessió d'aquest permís, al Ministerio de Educación y Cultura per la concessió d'un ajut dins el programa «*Formación y Movilidad de Profesorado Universitario*», així com al professor William H. Miller per la càlida hospitalitat al Department of Chemistry, University of California, Berkeley. També vull agrair al Dr. Pere Alemany els valuosos suggeriments fets durant la confecció d'aquest treball.

Bibliografia

- BLOEMBERGEN, N., «From Nanosecond to Femtosecond Science», *Review of Modern Physics*, 71 (1999), p. 283-287.
- GASPARD, P., BURGARD, I., PRIGOGINE, I. i RICE, S. A. [Eds.], «Chemical Reactions and Their Control on the Femtosecond Time Scale, XXth Solvay Conference on Chemistry», *Advances in Chemical Physics*, 101, Wiley & Sons, Nova York, 1997.
- STEINFELD, J. I., FRANCISCO, J. S. i HASE, W. L., *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2a ed., Prentice Hall, Nova Jersey, 1999.
- ZEWAIL, A. H., *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific, Singapur, 1994.

Autor

Xavier Giménez és doctor en química (1991) pel Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona, lloc on ocupa una plaça de professor titular des de 1993. Centra la seva recerca en l'estudi de reaccions químiques elementals, mitjançant mètodes teòrics. En particular, ha treballat en el desenvolupament i aplicació de mètodes mecanoquàntics per a l'estudi, entre altres, de la dinàmica de processos atmosfèrics i de combustió, així com l'estudi de fenòmens dinàmics de natura purament mecanoquàntica i la seva rellevància dins els processos químics. Recentment, ha iniciat una etapa d'ampliació del seu camp de treball, que considera el desenvolupament i aplicació de la metodologia semiclàssica per a l'estudi de sistemes químics complexos: reaccions orgàniques, organometàl·liques, efecte del dissolvent, etc...