

# LA DINAMICA DE LAS REACCIONES QUIMICAS ULTRARRAPIDAS EN RACIMOS MOLECULARES IONICOS

por  
Eduardo A. Castro\*

## Introducción

En la mayoría de las reacciones químicas los reactantes y los productos no se encuentran aislados sino que están en contacto con sus vecinos. Aun un solvente que sólo perturbe débilmente a los reactivos puede influir marcadamente en el caso de la reacción, ya sea bloqueando la salida de un átomo que se separa o quitando el exceso de energía de los productos o de las especies intermedias reactivas. Uno de los ejemplos más ilustrativos y bien estudiado en este terreno es la fotodisociación y la recombinación de la molécula de  $I_2$  en solventes no polares <sup>1</sup> racimos <sup>2</sup> y matrices sólidas <sup>3</sup>.

Los efectos del solvente se hacen más importantes cuando la reacción química involucra especies cargadas ya que las fuerzas entre un soluto jónico y un solvente polar o polarizable pueden llegar a ser tan intensas como las fuerzas de unión química entre los mismos reactantes. Entonces, el solvente no solamente interrumpe y

redirecciona el movimiento del soluto aislado sobre la s superficies de energía potencial, sino que en verdad modifica la topología de tal superficie. Nada de esto es totalmente novedoso para los químicos, quienes saben desde hace mucho tiempo que un solvente puede llegar a estabilizar el estado de transición de una reacción de un modo diferente a lo que lo hace con reactivos y/o productos. Sin embargo, la tarea de comprender acabadamente la influencia total de las interacciones solvente-soluto sobre la dinámica de la reacción química ha sido siempre bastante complicada.

El propósito de esta nota de actualización y divulgación es el de describir algunos de los últimos aportes al estudio de la dinámica molecular por medio de nuevas técnicas experimentales así como analizar algunas nuevas perspectivas se abren en este fascinante campo de la química y cuales serían algunos de los próximos pasos a seguir en la investigación y el desarrollo de las reacciones químicas.

## Dinámica química en racimos

Actualmente se están utilizando nuevas técnicas experimentales para estudiar todas las cuestiones atientes a la dinámica molecular en entornos bien caracterizados de solventes y en escalas de tiempo muy pequeñas. A través de la estimulación de moléculas con pulsos de luz láser que tienen una duración de unas pocas decenas de femtosegundos, es dable poder observar la rotura de los enlaces químicos y su nueva formación en una escala real de tiempo. Estudiando las reacciones químicas en pequeños racimos en fase gaseosa se pueden ana-

\* CEQUINOR, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 962, (1900) La Plata, Argentina.

E-Mail: castro@nahuel,biol,unlp,edu,ar

FAX: 54 - 1 - 259485

<sup>1</sup> A. L. Flarris, J. K. Brown y C. B. Harris, 1988. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 39 341.

<sup>2</sup> Q. Liu, J. -K. Wang y A. LI. Zewail, 1993. *Nature* 364 427.

<sup>3</sup> R. Zadoyan, Z. Li, C. C. Martens y V. A. Apkarian, 1994. *J Chem. Phys.* 101 6648.

lizar los efectos del solvente a una escala molecular. Los racimos son particularmente apropiados para el estudio de sistemas iónicos ya que los agregados de dimensiones bien definidos se pueden seleccionar satisfactoriamente con un espectrómetro de masas. Así, recientemente se ha descrito el empleo de esta clase de técnica para investigar la influencia de un solvente sobre la fotodisociación de un ion molecular<sup>4</sup>. Este trabajo se basa en unos experimentos pioneros en el tema<sup>5,6</sup>. Son de especial importancia dos estudios recientes acerca del  $I_2$  en racimos de Ar<sup>7-9</sup>. En el primero de ellos, los iones del racimo se generan en una expansión y luego se seleccionan los iones de una medida especificada por medio de un espectrómetro de masas. Luego, con un pulso de luz láser que tiene una duración de varios nanosegundos se disocian los solutos dentro de esos racimos y un espectrómetro de masas determina la distribución de dimensiones de los productos de la fotodisociación. Seleccionando aquellos fragmentos cuyas masas corresponden a los racimos constituidos alrededor de los iones I y  $I^+$ , el experimento determina el grado hasta el cual la «caja» de solvente es capaz de forzar a los átomos disociados a unirse nuevamente. Se encontró que el grado de encajonamiento en función de las dimensiones del racimo es marcadamente rápido, alcanzando un 100% en racimos que poseen menos que una sola capa de solvente alrededor del ion. Varios estudios cuidadosos sobre el análisis de la distribución de masas de los fotofragmentos permitieron concluir que algunos de los productos «encajonados» no contenían  $I^+$  en su estado electrónico y vibracional fundamental sino que estaban constituidos por algunas clases de especies metaestables. La identidad de estas especies no pudo ser determinada a partir solamente del espectro de masas, aunque algunas simulaciones teóricas sobre

la base de la dinámica molecular<sup>10-12</sup> permiten sugerir que el  $I^+$  se encuentra recombinado en un estado electrónico excitado débilmente enlazado, pero con una relativamente larga vida media. La figura ilustra esta situación.

En el segundo experimento, un pulso de luz láser del orden del femtosegundo disocia al soluto y un segundo pulso demorado y del mismo orden de duración demuestra la reaparición del  $I^+$  cerca del fondo del pozo de potencial que corresponde al estado fundamental. Los investigadores concluyeron que la escala de tiempo para el cielo total de los procesos de fotodisociación, recombinación y relajación es de 100 a 200 ps<sup>7-9</sup>.

El otro grupo de investigadores<sup>5,6</sup> también comenzó sus investigaciones disociando racimos de  $I^+ - Ar_n$  preseleccionados dimensionalmente con un pulso láser del orden del femtosegundo, pero luego siguieron la evolución de aquellos con un segundo pulso de luz en la región ultravioleta y del orden del femtosegundo, el cual separa al electrón en exceso del anión. Midiendo la energía cinética de los electrones eyectados se pudo determinar la electroafinidad de las especies transientes. Esta técnica, denominada «*Espectroscopía Fotoelectrónica del Femtosegundo*» (FPES), permite realizar una prueba directa del entorno local del electrón separado, el cual es sensible tanto a las interacciones químicas de unión dentro del soluto como a las interacciones entre el soluto y el solvente.

Cuando este experimento se lleva a cabo con el soluto aislado, el espectro fotoelectrónico cambia suavemente desde una forma característica del  $I^+$  a otra propia del I sobre un período de 200 fs, lo cual indica que luego de este lapso el electrón se encuentra localizado sobre un solo átomo. Cuando el soluto se aloja en un racimo de 6 átomos de Ar, el espectro fotoelectrónico transiente pone de relieve que luego de haberse localizado, la carga sigue sintiendo la influencia de varios átomos del solvente por alrededor de 1 ps, el tiempo requerido para que el ion I» pueda escaparse del racimo. Los cálculos teóricos realizados en el marco de la dinámica molecular paa modelar el modo en que el solvente interactúa con

<sup>4</sup> B. J. Greenblatt, M. T. Zanni y D. M. Neumark, 1997 *Science* 276 1675.

<sup>5</sup> M. L. Alexander, N. E. Levinger, M. A. Jollinson, D. Ray y W. C. Lineberger, 1988. *J Chem. Phys.* 88 6200.

<sup>6</sup> J. M. Papanikolas y col., 1993 *J Chem. Phys.* 99 8733.

<sup>7</sup> V. Versa, P. J. Campagnola, S. Nandi, M. Larsson y W. C. Lineberger, 1996 *J Chem. Phys.* 105 2298.

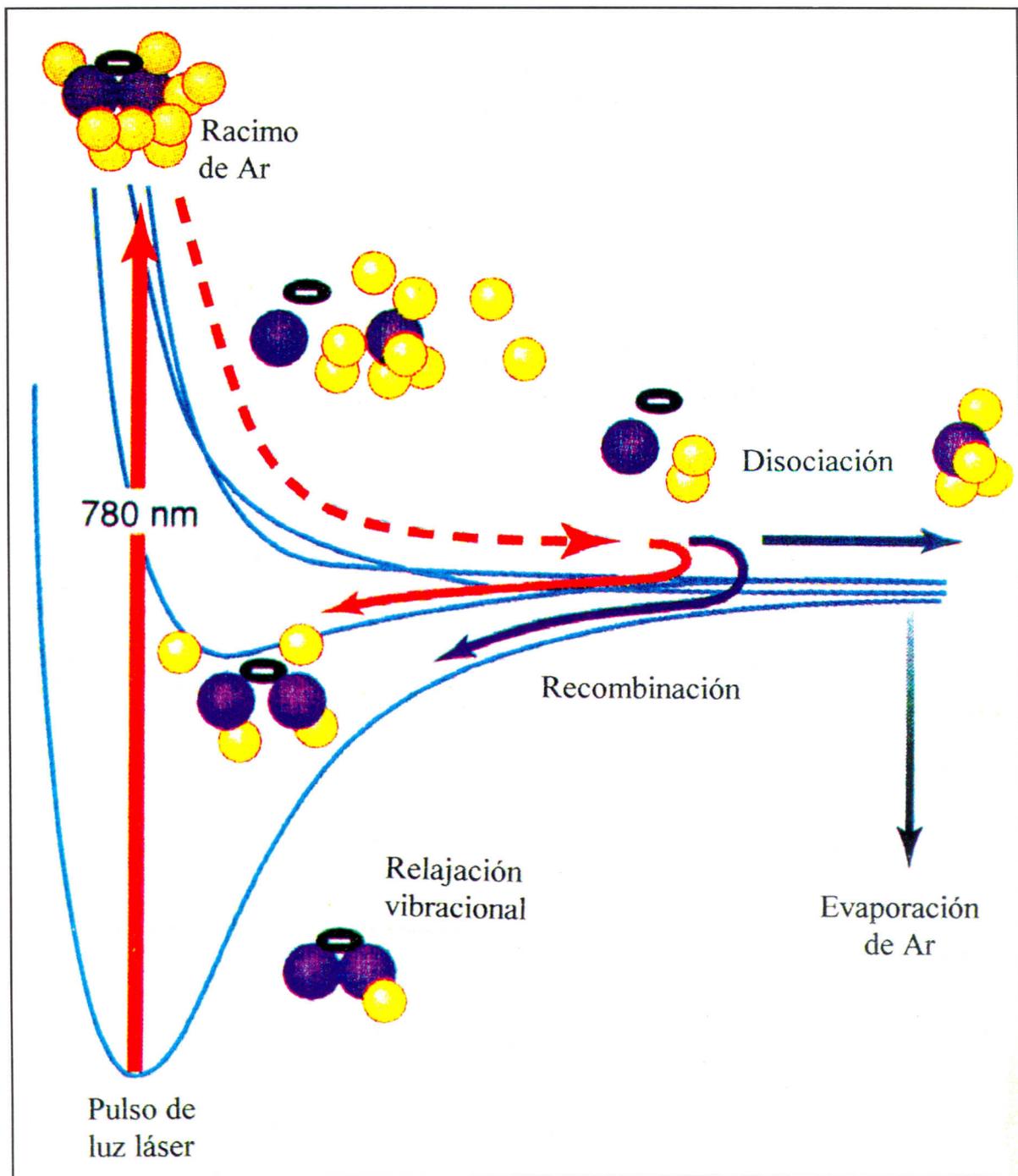
<sup>8</sup> V. Vorsa, P. J. Campagnola, S. Nandi, M. Larsson y W. C. Lineberger, 1995 *J Chem. Phys.* 105 2298.

<sup>9</sup> V. Vorsa, P. J. Campagnola, S. Nandi, M. Larsson y W. C. Lineberger, 1997 *J Chem. Phys.* 106 1402.

<sup>10</sup> V. Batista y D. F. Coker, 1997 *J Chem. Phys.* 106 7102.

<sup>11</sup> J. Faeder, N. Delaney, P. E. Maslen y R. Parson, 1997 *Chem. Phys. Lett.* 270 196.

<sup>12</sup> J. Faeder y R. Parson (enviado).



**Figura Dinámica química en racimos.** Un pulso ultracorto de luz láser a una longitud de onda de 780 nm fotodisocia un ion de  $I_2^-$  (color violeta) embebido en un racimo de átomos de Ar (color amarillo). La fuerte atracción entre el ion y el solvente polarizable puede producir un fenómeno tal que los átomos se recombinan en el estado electrónico fundamental (camino oscuro) o un estado metaestable (camino rojo). La subsecuente relajación vibracional es acompañada por una evaporación del solvente. Estos procesos dejan huellas identificables en el espectro fotoelectrónico resuelto en el tiempo de las especies transientes.

la carga localizada del soluto predicen cambios en la electroafinidad que concuerdan muy bien con los datos experimentales.<sup>12</sup>

En racimos más extendidos, el espectro fotoelectrónico transiente se desarrolla de una manera más complicada. En efecto, durante el primer picosegundo, dicho espectro se asemeja al del racimo pequeño, pero en lapsos más prolongados aparecen estructuras peculiares adicionales, las cuales se pueden atribuir a la formación del  $I_2^-$  recombinado tanto en el estado fundamental como en otros estados excitados. La recombinación en estados excitados comienza alrededor de 1 ps luego de la excitación y se completa en unos 35 ps, mientras que las características propias del estado fundamental de  $I_2^-$  aparecen entre los 4 y 10 ps luego de la excitación y continúan desenvolviéndose hasta unos 200 ps, al tiempo que la molécula entrega energía al racimo. Este tiempo de vida es mucho mayor que los 3 a 6 ps que corresponden al período de relajación vibracional del  $I_2^-$  en líquidos polares y no polares<sup>13,14</sup>. Aunque es dable esperar que el Ar sea menos efectivo en su acción de inducir la transferencia de energía vibracional que una molécula poliatómica se debe tener en cuenta otro factor en la acción del racimo, el cual no posee análogo alguno en la fase líquida: el solvente se evapora durante el proceso de relajación. Así, en lapsos prolongados el solvente se pierde completamente y una relajación posterior ya no es posible. Entonces la escala de tiempo extendida resulta de la interacción mutua entre el relajamiento vibracional y el enfriamiento evaporativo, antes que la sola relajación vibratoria. Siguiendo la evolución temporal del espectro fotoelectrónico transiente<sup>4</sup> se ha podido confirmar que las

dos clases de productos de la fotodisociación observados oportunamente<sup>7,9</sup> corresponden a los estados electrónicos diferentes del soluto, y ellos determinan las escalas de tiempo para los procesos de recombinación y relajamiento en cada uno de tales estados.

## Conclusión

A lo largo de esta descripción sumaria hemos visto que en un solo experimento<sup>4</sup> se pudo derivar un panorama coherente y satisfactorio de los distintos procesos de recombinación, relajación y evaporación que siguen al fenómeno de la fotodisociación de un ion molecular diatómico embebido en un racimo de átomos de Ar. Evidentemente, experimentos similares con solventes más complejos podrían ser de gran interés. Mientras que los átomos de Ar ejercen una acción perturbativa sobre un soluto iónico mucho más intensa que sobre una molécula neutra, las interacciones específicas son todavía mucho más débiles que aquellas que se establecen entre un ion y un conjunto de moléculas polares. En verdad, el estudio de los solutos poliatómicos sería bastante más exigente, ya que habitualmente existen diferentes caminos de reacción para la molécula aislada. A partir de experimentos con racimos como los aquí descritos, se puede conjeturar que se avance en el comienzo no solamente de las interacciones moleculares y la dinámica de las reacciones químicas en fases condensadas sino que también se llegue a incrementar la comprensión acerca de los procesos que son únicos en este estado intermedio de agregación de la materia<sup>15</sup>.

<sup>13</sup> I. Benjamin, P. F. Barbara, J. T. Flynnes y B. J. Gertner, 1995 *J. Phys. Chem.* 99 7557.

<sup>14</sup> P. K. Walhout, J. C. Alfaro, K. A. M. Thakur y P. F. Barbara, *J Phys. Chem.* 99 758.

<sup>15</sup> R. Parson y J. Faeder, 1997 *Science* 276 1660.