

**REAL ACADEMIA DE CIENCIAS  
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES**

**EVOLUCIÓN DE IDEAS EN TORNO  
A LA REACCIÓN QUÍMICA**

**DISCURSO LEÍDO EN EL ACTO DE SU  
RECEPCIÓN COMO ACADÉMICO DE NÚMERO  
POR EL**

**EXCMO. SR. D. JESÚS SANTAMARÍA ANTONIO**

**Y CONTESTACIÓN DEL**

**EXCMO. SR. D. MIGUEL A. ALARIO Y FRANCO**

**EL DÍA 29 DE ENERO DE 2003**



**MADRID**  
Domicilio de la Academia  
Valverde, 22

*A Vega siempre.*

Depósito legal: M. 1.476-2003

---

Realigraf, S. A. • Pedro Tezano, 26 • 28039 Madrid

## ÍNDICE

	<u>Págs.</u>
<b>Discurso del Excmo. Sr. D. Jesús Santamaría Antonio .....</b>	<b>1</b>
1. Introducción .....	5
2. Cinética Boltzmann .....	19
3. Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas. 1ª Etapa: Dispersión reactiva .....	32
4. Dinámica Molecular 2ª Etapa: Dinámica Intramolecular .....	42
5. Dinámica Molecular 2ª Etapa: Dinámica en fase condensada.	57
6. Dinámica Molecular 3ª Etapa: Femtoquímica .....	69
7. Química buscando la Biología .....	90
8. Reflexiones finales .....	98
9. Bibliografía .....	100
 <b>Contestación del Excmo. Sr. D. Miguel A. Alario y Franco.</b>	 <b>111</b>

# **EVOLUCIÓN DE IDEAS EN TORNO A LA REACCIÓN QUÍMICA**

**Discurso del Excmo. Sr. D. Jesús Santamaría Antonio**

January 2, 2003

## INDICE

1. Introducción.
2. Cinética Boltzmann.
3. Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas. 1ª Etapa: Dispersión reactiva.
4. Dinámica Molecular 2ª Etapa: Dinámica Intramolecular.
5. Dinámica Molecular 2ª Etapa: Dinámica en fase condensada.
6. Dinámica Molecular 3ª Etapa: Femtoquímica.
7. Química buscando la Biología.
8. Reflexiones finales.
9. Bibliografía.

### Cita inicial

*La invención no comienza con una pregunta, ni termina con una respuesta. El primer problema del pensador es ver algo que está oculto, es tener indicios de la coherencia de detalles no comprendidos hasta ese momento. Por otra parte, buscar la solución de un problema pudiera ser un sin sentido, porque, según razona Platón en el Menón, o bien uno conoce lo que está buscando y entonces no hay problema, o por el contrario, no sabe lo que está buscando y por tanto no puede esperar encontrar nada (...). El pensador se mueve, por así decirlo, hacia lo que en algún sentido conoce, pero no sabe que conoce, y a este proceso le llamamos emergencia.*

(Michael Polanyi, *The Tacit Dimension*, 1967).

M. Polanyi fue uno de los creadores de la teoría del Estado de Transición, la más universal de la Cinética Química y fue padre de John Polanyi, premio Nobel de Química en 1986.

Excelentísimo Señor Presidente,  
Excelentísimos Señores Académicos,  
Señoras y Señores:

Debo comenzar con mi agradecimiento más sincero a los miembros de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales por hacerme el honor de admitirme entre ellos. Un deber de gratitud y afecto provoca en mí un ferviente deseo de servicio a esta Institución.

Vengo a ocupar la vacante que voluntariamente dejó el Profesor Jesús Morcillo Rubio en su paso a supernumerario, con anterioridad a su fallecimiento en agosto de 2001. El profesor Morcillo Rubio ha sido una figura muy destacada en el campo de la Espectroscopía; él fue quien introdujo en España la Espectroscopía Infrarroja y sus aplicaciones a la determinación de estructuras moleculares. Su aportación científica más importante fue la interpretación de las intensidades de absorción en el infrarrojo en función de las propiedades de los enlaces químicos. Su teoría de los tensores polares atómicos, desarrollada entre los años 1959-1961 y que está teniendo actualmente un merecido reconocimiento en la literatura científica, constituye una importante contribución al conocimiento de las propiedades polares del enlace químico. Son de destacar, también, sus estudios de la dependencia de las intensidades de las bandas de absorción en función de los efectos electrónicos inducidos por grupos substituyentes. Desde principios de los años cincuenta, el profesor Morcillo fue el impulsor de distintos grupos de investigación en el campo de la Espectroscopía Molecular, tanto en el C.S.I.C., como en varias Universidades españolas.

Además de insigne científico, el Profesor Morcillo fue un extraordinario docente, faceta en la pude admirarle durante mis dos últimos años de la licenciatura en Ciencias Químicas a principios de los años setenta. Para él lo importante eran las ideas claras y distintas, no dudando en aplicar la cuchilla de Ockham siempre que fuese necesario para evitar el fárrago de conceptos difusos. Su manera concisa y rigurosa de explicar convertía su asignatura de Espectroscopía Molecular en un colofón espectacular de repaso de toda licenciatura: Alumnos de las distintas especialidades de Química y también de Física encontraban su asignatura muy útil e instructiva.

Muchas son, por otra parte, las personas de dentro y fuera de esta Academia, a las que debo agradecerles su ayuda e influencia en mi formación. En primer lugar al profesor Manuel Lombardero Díaz, mi director de Tesis en Mecánica

Estadística de líquidos. El profesor Lombardero, físico por Zaragoza e Investigador del C.S.I.C., comenzaba sus razonamientos usando la memoria auditiva, no la visual, mostrándome que había una manera de razonar más abstracta en Física que la que comúnmente se usaba en química, ligada esta última más a la realidad material concreta que al modelo de construcción mental sobre esa realidad. Recuerdo también al Profesor Díaz Peña en la materia de Termodinámica Estadística y al profesor Orza Segade en Química Cuántica. Por aquellos años, finales de los sesenta y principios de los setenta, los alumnos de la entonces Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense nos movíamos más o menos libremente por las distintas secciones de la Facultad: Químicas, Físicas, Matemáticas, etc. En este ambiente, recuerdo que un grupo de doctorandos de Químicas elegimos como materias de doctorado algunas asignaturas de la Licenciatura de Físicas, en concreto la Mecánica Cuántica que impartía el profesor A. Galindo y la Mecánica Estadística que enseñaba el profesor C. Fernández Pineda. Una parte reseñable de influencia se la debo también al profesor M. A. Alario, de quien he sido testigo de su inagotable entusiasmo por los materiales superconductores, y en general por los temas científicos.

Debo hacer extensivo este reconocimiento a las personas con las que he colaborado en mi campo de investigación de simulación de la Dinámica de Procesos Químicos, durante mis reiteradas estancias en las Universidades de California, en Irvine (profesores Bunker y Martens) y de Cornell (profesores Grant y Ezra), así como a mis doctorandos y colegas de los que mucho he aprendido y cuya lista sería muy larga de enumerar. Finalmente, me resta el agradecimiento a mis familias: la primera familia en la que me crié en un ambiente de estímulo por el saber, y la segunda familia (mi mujer Vega y mis hijos Javier e Ignacio) que siempre me ha apoyado en todo momento.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Breve bosquejo histórico

Existen dos preguntas básicas en Química Física (Moore, 1972): ¿Hacia donde van las reacciones químicas? y ¿con qué rapidez lo hacen?. La primera es el problema del equilibrio, del que trata la Termodinámica Química; la segunda, el problema de la velocidad con que se alcanza ese equilibrio, de lo cual se ocupa la *Cinética Química*.

El estudio de la Cinética de cualquier reacción incluye dos partes: (1) Formulación de la velocidad de reacción en términos de las concentraciones de las especies interaccionantes y cálculo de las constantes cinéticas, lo que constituye la *Cinética formal o fenomenológica*; (2) Explicación de los valores de las constantes cinéticas en función de la estructura y dinámica de las especies, lo que da cuerpo a la *Cinética molecular*.

Observaciones cualitativas de las velocidades de reacciones químicas vienen reseñadas en escritos antiguos sobre metalurgia, fermentación y alquimia, pero es en el siglo XIX con los primeros trabajos sobre catálisis (Berzelius, 1835) cuando la Cinética cobra interés. Esta fue establecida como ciencia cuantitativa en 1850 con los trabajos de Ludwig Wilhelmy en Heidelberg sobre la inversión del azúcar de caña (rotación óptica de la sacarosa) en presencia de ácidos como catalizadores, quien logró explicarla como una cinética de primer orden en la concentración de azúcar, obteniendo las ecuaciones diferencial e integrada de la misma. En 1862, Marcellin Berthelot y Pean de St Gilles estudiaron la hidrólisis de ésteres, y al año siguiente, los químicos noruegos C. M. Gulberg y P. Waage en Oslo enunciaron *la ley de acción de masas*, fundamental en Cinética, que sin embargo aplicaron principalmente a la discusión del equilibrio químico. Entre 1865 y 1867 A. V. Harcourt y W. Essen, en Oxford, estudiaron la reacción entre el permanganato potásico y el ácido oxálico, derivando expresiones de velocidad para el caso de dos reaccionantes. En realidad, hasta las aportaciones del holandés J. H. van't Hoff en Amsterdam, entre 1877 y 1884 (año de la publicación de su libro *Etudes de Dynamiques Chimiques*) no se establece la Cinética como rama separada y autónoma de la Termodinámica Química. van't Hoff clasificó las reacciones químicas de acuerdo con el número de reaccionantes. Al mismo tiempo Wilhelm Ostwald entre 1877 y 1889 desarrolla la teoría formal de la catálisis. Este científico es considerado el padre de la Química Física al fundar en Leipzig la revista *Zeitschrift für Physikalische Chemie* en 1887, doscientos años después de la publicación de los Principia de Newton (1687). La primera teoría molecular de la reacción química fue dada por Svante



Arrhenius en 1889, donde introduce los conceptos fundamentales de cuerpo hipotético o complejo activado y energía de activación. Se debe destacar que en el tema de la dependencia de la constante cinética con la Temperatura, lo que se ha venido en llamar representación de Arrhenius, este autor atribuye todo el crédito a van't Hoff.

Durante el siglo XIX se van consolidando otras áreas relacionadas con la Cinética, aparte de la Electroquímica y la Catálisis, como son la Fotoquímica y Fenómenos de transporte y difusión.

Desde finales del siglo XIX y principio del XX (Bodenstein, 1906) se afianza la idea de *mecanismo de reacción* como proceso de *cadena de reacciones elementales*, para explicar las reacciones complejas, tales como las de halógenos con moléculas de hidrógeno. Christiansen (1919), Herzfeld (1919) y M. Polanyi (1920) propusieron independientemente un mecanismo definitivo de cadena radical lineal. Para cadenas ramificadas Semenov (1927) postuló los primeros mecanismos. Al mismo tiempo se establecen aproximaciones como la del *estado estacionario* (Bodenstein, 1913), particularmente útil cuando los intermedios de reacción están presentes en pequeñas concentraciones. En Cinética Molecular, por influencia de la teoría cinética de gases, se establece la *Teoría de Colisiones*, independientemente por Trautz (1916) y Lewis (1918), para calcular la constante cinética de reacciones bimoleculares, con resultados semicuantitativos que demandan la introducción de un factor estérico sin justificación teórica. Para reacciones unimoleculares Perrin (1919) propuso la hipótesis de activación por radiación, que pronto se comprobó falsa por los trabajos de Langmuir (1922) entre otros. Lindeman (1922) y Christiansen y Kramers (1923) vuelven a la teoría de activación colisional y proponen el mecanismo idóneo para reacciones unimoleculares, estableciendo un intervalo de tiempo entre la activación o energización y la descomposición: Las moléculas energizadas están en equilibrio con las no energizadas, siendo la descomposición de las primeras el paso determinante de la velocidad de reacción. Hinshelwood (1927) llamó la atención sobre la importancia de los grados internos de libertad al calcular la velocidad de energización. A continuación, Rice y Ramsperger (1928) introdujeron la idea de calcular la velocidad de descomposición en función de la probabilidad de que la energía acumulada en un modo de vibración o enlace crítico lleve a la reacción, argumento que también usa Kassel (1928) para dar la versión cuántica, lo que en conjunto constituye la teoría Rice-Ramsperger-Kassel o teoría RRK. Esta teoría está basada en el tratamiento de las moléculas energizadas como un colectivo ergódico (microcanónico). La comprobación experimental de esta teoría condujo a muchos desencantos, dado que la mayoría de las reacciones estudiadas, con la notable excepción de la descomposición del

$N_2O_5$ , eran en realidad reacciones en cadena de radicales libres, la existencia de los cuales pudo comprobar enseguida Paneth (1929) a partir del tetrametil plomo.

En cuanto a las a reacciones bimoleculares, a finales de los años 20 y principios de los 30, existía únicamente la teoría de colisiones. Los métodos de la Mecánica Cuántica, que proporcionaba la superficie de energía potencial en la aproximación Born-Oppenheimer (1927) para el caso de tres electrones, así como la Termodinámica Estadística basada en la función de partición, se aplicaron al problema de la reacción química en el período 1928-35 dando lugar a la teoría llamada del complejo activado (TCA) de Eyring en EE.UU. y a la teoría equivalente del estado de transición (TST) de Evans y Polanyi en Europa, ambas en 1935. Esta teoría tuvo un éxito tan notable que relegó a un segundo plano la teoría de colisiones durante unos 30 años, hasta que el auge de nuevas técnicas (haces moleculares, quimiluminiscencia, etc) resucita esta última teoría con un ropaje más complejo que el primitivo (Teoría de la dispersión reactiva). Por otra parte, Marcus (1952) toma las ideas de la teoría del complejo activo e introduce, en el mecanismo de Lindemann de las reacciones unimoleculares, un último paso con el complejo activado para explicarlas, teoría que se vino en llamar de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus o teoría RRKM.

Frente a las teorías estadísticas (de colisiones y del complejo activado) a lo largo del siglo aparecen otros métodos de estudiar la reacción química. Por una parte las *teorías del espacio fásico*, basadas en el teorema de Liouville (1837), como las de Marcelin (1916), Wigner (1937) y Keck (1960), que utilizan conceptos muy generales, como los de velocidad del punto fásico y superficie crítica, y por otra las *teorías dinámicas* tanto para reacciones bimoleculares (Hirschfelder 1936) como unimoleculares (Slater 1959). Slater supuso que la molécula es un conjunto de osciladores armónicos clásicos independientes, lo que supone una limitación muy drástica, pero tuvo mucha influencia en la aplicación posterior del método de simulación por trayectorias clásicas. También hay que señalar la aparición de *teorías estocásticas* basadas en la ecuación de Langevin (1908), como la desarrollada por el físico holandés H. A. Kramers (1940) que introduce una fricción macroscópica para calcular el coeficiente de transmisión de la teoría TST. Sin embargo, a pesar de su éxito inicial, la teoría de Kramers ha estado relegada hasta los años 80, en que se comprendió mejor el papel activo del disolvente en reacciones en fase condensada. Así se descubrió el *efecto caja* (Rabinowitch 1937) que explica que si dos moléculas chocan una vez en fase condensada es muy posible que lo hagan varias veces más. Por otra parte ese efecto explica que existe un límite para que los productos de reacción se alejen de la caja,

que es aproximadamente  $10^{-9}$  segundos ( $K_D = 10^9 \text{ s}^{-1}$ ), es decir existe *una cinética controlada por difusión* (Debye 1942).

El equilibrio en disoluciones iónicas había sido estudiado por Born (1920) con su teoría de solvatación iónica, y posteriormente por Debye y Hückel (1923) con un tratamiento de las interacciones iónicas. La teoría de la conductividad de electrolitos fuertes fue desarrollada por Onsager (1927). El tratamiento de Debye (1912) de la permitividad eléctrica fue modificado por Onsager (1936) para incluir el campo de reacción de sistemas polares. Aparecen también estudios de procesos de relajación, como la teoría de Cole-Cole (1949). Todos estos tratamientos son descripciones de campo medio en Mecánica Estadística.

En Fotoquímica tras los avances del siglo XIX en fotografía (1826,1839) y el establecimiento de Grotthus (1817) y Draper (1843) del principio de activación fotoquímico, se producen los estudios de Bunsen sobre actinómetros. Posteriormente, en el siglo XX, Stark (1908) y Einstein (1912) aplican el concepto de cuanto de energía a las reacciones fotoquímicas en moléculas.

## 1.2 La Química y el Movimiento

En un libro altamente recomendable para estudiantes de Ciencias Experimentales, "Los principios de la Física en su evolución histórica", el Profesor C. Sánchez del Río (1986) organiza toda la Naturaleza ( $\Phi\upsilon\sigma\iota\varsigma$  en griego) en los siguientes capítulos: El movimiento, el sonido, la luz, el calor, la electricidad, la materia y el átomo. ¿Qué ocurre si cándidamente enfrentamos la Química con cada uno de esos epígrafes? Al fin y al cabo, la Física es la heredera universal del pensar racional sobre la naturaleza que empezó en torno al mar Egeo en el siglo VI a. C.

En algunos casos la cosecha es inmediata y copiosa:

*La Química y el Calor:* Calores de reacción, entalpías de cambio de fase, calores de mezcla, propiedades de disoluciones, etc. en suma Termodinámica Química. De hecho gran parte de la Termodinámica ha sido desarrollada por químicos.

*La Química y la Luz:* Fotografía, Fotoquímica, Fotosíntesis, Espectroscopía, Química de la visión, Quimiluminiscencia, Fotosensores químicos y biológicos, etc.

*La Química y la Electricidad:* Electroquímica, desde las leyes de Faraday de la electrólisis hasta los fenómenos electrolíticos (electroforesis, etc.) pasando por las pilas y la corrosión; Materiales conductores, semiconductores, superconductores, etc.

En otros casos se requieren ciertas precisiones:

*La Química y la Materia:* La Química estudia principalmente las transformaciones de las *materia ordinaria*, la que está constituida por *núcleos atómicos* (generalmente estables y de radio del orden del femtómetro; su número, isótopos incluidos, es menor de 300) y *electrones* (todos de una única clase, el electrón de J. J. Thompson) cuya interacción electromagnética entre ambas categorías está mediada por *fotones* (estos dentro de una amplísima gama que va desde las microondas a los Rayos X). Núcleos y electrón vienen caracterizados, además, por unos números misteriosos que nos da la Física para relacionar sus momentos magnéticos con sus spines. Con estos tres tipos de partículas, los químicos deben explicar su lábil mundo de agregados de átomos.

*La Química y el átomo:* La Química trata de "agregados de átomos" (moléculas, clusters, cristales iónicos o covalentes) que son muy lábiles a los ojos de la Física. De hecho la fuerza de las interacciones entre pares de átomos van desde las fuerzas de van de Waals (interacción del orden de  $\sim 0.1$  eV) a la fuerza de enlaces fuertes (enlace en la molécula de  $N_2$  del orden de  $\sim 10$  eV). Las fuerzas de cohesión o energías de red en fases condensadas dependen de factores geométricos y del alcance de la interacciones (en el agua es equivalente a la entalpía de vaporización, es decir,  $\sim 0.5$  eV; en la sal ordinaria es de  $\sim 8$  eV). La Química se mueve pues en un intervalo muy estrecho de energías en comparación con la Física. El intervalo de la Biología es aun más estrecho.

*La Química y el Sonido:* El sonido en el libro del Profesor Sánchez del Río está tratado como ejemplo del caso más general de movimientos periódicos. En este sentido tendríamos los movimientos internos, vibraciones y rotaciones, ya que los agregados de átomos son sistemas hamiltonianos conservativos constituidos por osciladores anarmónicos acoplados.

Queda la intersección entre *la Química y el Movimiento*, A primera vista deja fríos a muchos porque no hay una conexión inmediata, o al menos así ocurría en el primer siglo y medio de la Ciencia Moderna como vamos a ver. Sin embargo, la vida se ha definido durante varias centurias como movimiento autosostenido o inmanente, y está claro que la Química tiene algo que ver con los procesos vitales. Además, si el legado científico más fundamental para transmitir a las generaciones futuras es, según Feynman, que "*todo esta hecho de átomos*", y la Química como se ha dicho trata con *agregados de átomos* y estos no hacen más que moverse (vibran, etc) según las leyes de la Mecánica Cuántica, entonces el movimiento debe explicar toda la Química. *Precisamente a estudiar esta relación Química-Movimiento está dedicado este trabajo.*

En los primeros tiempos de la Ciencia Moderna, desde Galileo y Descartes hasta Lavoisier al menos, no se veía conexión alguna entre la Química y el Movimiento. La Física toma partido por las *cualidades primarias* (tamaño, forma, posición, tiempo, movimiento y número) que provienen de la percepción común de varios sentidos, y niega objetividad a la *secundarias* (olor, color, sabor, etc). La Química, hasta muy recientemente ha estado basada en una preocupación por las cualidades secundarias (p. e. hasta hace pocos años los estudios de Química incluían una Química Analítica Cualitativa junto a otra Cuantitativa). Al ocuparse la Química del *cambio intrínseco* (transmutaciones, corrupciones, fermentaciones) de unas sustancias a otras, era obvio que para un químico experimental los colores, la diferencia de olores, etc, entre los compuestos (cuerpos mixtos se les llamaba) era algo que no se podía ignorar. Por eso durante el siglo XVII y gran parte del XVIII la situación en la Química era de frustración porque los *químicos no podían trasladar a la Química las leyes del movimiento mecánico y no veían cómo expresar el comportamiento químico en un lenguaje matemático*. De hecho R. Boyle (1665) en su libro "The Sceptical Chemist" define el término elemento químico y enumera los objetivos de la Química, pero tiene como modelo de interacción entre partículas el de las fuerzas gravitatorias. Lavoisier (1789), a finales del siglo XVIII, inicia un proceso de reconciliación de la Química con la Física y Matemáticas, que, sin embargo, había de ser muy largo. De hecho, hasta el triunfo de la Teoría cinética de gases (que comienza con D. Bernouilli en 1738, pero no se desarrolla hasta mitades del siglo XIX con Clausius, 1858 y Maxwell, 1860) que combina ideas de Mecánica con Estadística, la Química no acepta los postulados de la Física.

La relación de la Física con las cualidades primarias y de la Química con las cualidades secundarias es muy relevante. Así el movimiento en Química se entiende al principio como un cambio fenomenológico en una propiedad y sólo más tarde se puede analizar como algo emergente después de realizar una estadística al movimiento físico de la partículas constituyentes. Para ello fue necesario primero conocer la conexión entre la Química y el átomo. Esto ya permitió tratamientos estadísticos de la reacción química (cinética Boltzmann). Sólo un conocimiento posterior de la estructura y naturaleza cuántica de la materia permitieron desarrollar la Dinámica como un cambio de posición o configuración de los átomos en una molécula.

En el congreso de Química de Karlsruhe (1860) el italiano Cannizzaro explicó definitivamente cosas tan simples como la estequiometría de una reacción entre gases, p.e., que en la reacción de nitrógeno con hidrógeno para dar amoníaco, un volumen de  $N_2$  reacciona con tres volúmenes de  $H_2$  para dar dos volúmenes de  $NH_3$ , es decir,  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ . Posteriormente van't Hoff

(1874) fue el primer químico-físico (también primer Nobel de Química 1901) que identifica dos puntos débiles en la Química: Desconocimiento de la posición relativa de los átomos en la molécula, e ignorancia sobre el movimiento de los átomos.

Conviene recordar que desde el siglo XVII los físicos tenían el telescopio (Galileo, 1609) y el péndulo (Huygens, 1673) para estudiar los movimientos periódicos, y los biólogos el microscopio (Hooke, 1665) que les permitió detectar celdas (células) en el corcho, además de los descubrimientos de Malpighi y de Leewenhoek (1673). En Química, debido al tamaño extraordinariamente pequeño de los átomos y moléculas (o si se quiere el valor extraordinariamente grande del número de Avogadro) la aceptación universal de la individualidad del átomo no se realizó hasta comienzos del siglo XX con los trabajos experimentales de Perrin (1908), estando entre los enemigos de la teoría atómica científicos tan eminentes como E. Mach, M. Planck (todavía en 1882 se inclinaba por la materia continua) y W. Ostwald (fundador de la Química Física, que no se rindió hasta el final). De hecho, A. Einstein realizó su tesis doctoral en la Universidad de Zúrich sobre métodos para determinar dimensiones moleculares, que publicó en *Annalen der Physik* en 1905 (aparte de sus cuatro famosísimos trabajos de este mismo año: uno sobre movimiento browniano, otro sobre el efecto fotoeléctrico y dos sobre relatividad especial).

Por otra parte, no todo han sido inconvenientes para la Química. Dice Schrödinger (*Mind and Matter*, 1958) que nuestra imagen (científica) del mundo es "incolora, fría y muda", y Eddington (*The Nature of Physical World*, 1928) tras describir los dos escritorios (mueble familiar y objeto físico) resume que "los acontecimientos de la vida cotidiana se observan en el mundo de la Física, como una representación de sombras". En el esquema de las tres realidades: sujeto observador (condición "sine qua non" para que el mundo exterior pueda ser considerado objeto), mundo exterior objetivo (según Kant la realidad no tiene atributos sino que se los damos, pero, al menos debe tener potencialidades) y percepciones sensoriales (ilusiones formadas por impresiones sensoriales amalgamadas con la experiencia y ordenadas espaciotemporalmente), la Química tiene algo que decir sobre la *tenue realidad* de estas últimas implicadas en mecanismos sensoriales (mecanismo de la visión, procesos de memoria, neurotransmisores, funcionamiento del cerebro, etc). Todo ello sin entrar en la *Psicofísica* de Fechner (1860), en cuyo campo el papel del sujeto observador ha retrocedido grandemente (aunque nunca se podrá eliminar) desde que Helmholtz abandonó su cátedra de Fisiología en Heidelberg en 1871 por la de Física en Berlín. De hecho, hoy día el cerebro es un objeto más de estudio, eso sí, mucho más complejo

que el genoma humano, el ribosoma y las estructuras en los cloroplastos que gobiernan la Fotosíntesis.

Volviendo al movimiento, debemos recordar que, en la formulación de Newton (1687), la dinámica se estudia en un *espacio euclídeo tridimensional* (espacio real) en coordenadas cartesianas. Exactamente un siglo después, Lagrange (1788) trata el movimiento en el *espacio de configuración* (espacio de coordenadas) no necesariamente euclídeo (es decir, las transformaciones no conservan el área) en variables o coordenadas generalizadas. Finalmente en la formulación de Hamilton (1834-35) se estudia el movimiento en el espacio fásico (espacio euclídeo de coordenadas e impulsos conjugados) y se llega a la conclusión de que el movimiento es geometría, siendo aplicable no sólo a la Mecánica sino a la Óptica geométrica. De hecho, las nociones fundamentales de la Dinámica Hamiltoniana (momentos, función de Hamilton, ecuación de Hamilton-Jacobi) aparecen por transformación de las nociones naturales de la Óptica geométrica (frente de onda, teorema de Huygens) pasándose del principio variacional de Fermat de tiempo mínimo al principio variacional general de Hamilton. La magnitud acción física  $S$  y la ecuación de Hamilton ( $\frac{\partial S}{\partial t} + H(\frac{\partial S}{\partial q}, q, t) = 0$ ) son los análogos mecánicos de la longitud óptica del camino y del principio de Huygens respectivamente. Después de que Hamilton mostrase la existencia de una afinidad o analogía entre las ecuaciones de la mecánica y las de ondas, transcurrió casi una centuria (hasta Schrödinger, 1926a) antes de que se evidenciara que esta relación formal tenía una contrapartida en la naturaleza.

En las tres formulaciones de la Dinámica el tiempo es reversible. A comienzo del siglo XIX se produce, sin embargo, un cambio en el concepto de tiempo desde mera *duración*, tiempo reversible de la Dinámica, a un tiempo como *evolución, cambio, progreso o decadencia*, tiempo irreversible (flecha del tiempo) de la Termodinámica, y por ende de la Cinética Química y Biología.

### 1.3 Paradigmas termodinámico, estructural y dinámico

La irreversibilidad en el concepto del tiempo se va ganando a lo largo del siglo XIX; no olvidemos que según Boltzmann éste fue el siglo de Darwin. El biólogo Cuvier (creador de la Paleontología, 1822) y el geólogo Lyell (1830) enseñaron a valorar el tiempo como proceso irreversible tanto en las transformaciones de los seres vivos como en las formaciones geológicas y procesos de fosilización, respectivamente. Por otra parte, el descubrimiento del movimiento browniano (Brown, 1828), fenómeno de fluctuaciones, compatible con el equilibrio, vino a poner más dificultades. El primero que traduce

a lenguaje matemático la irreversibilidad temporal fue Fourier (desde 1807) con su teoría de transmisión de calor. La irreversibilidad se introduce en la variable tiempo, que aparece en una derivada primera ( $K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$ , donde T es la temperatura, t es el tiempo y x la coordenada) mientras que en la segunda ley de Newton, el tiempo aparece en una derivada segunda. La ecuación de transmisión de calor es una ecuación diferencial, donde Fourier establece el desarrollo en series trigonométricas como método de análisis, especialmente útil para describir procesos físicos en términos de frecuencias y sus combinaciones. Este procedimiento influye posteriormente en el tratamiento de la función de onda de Schrödinger y en el uso de coeficientes de Fourier por Heisenberg.

La nueva visión de la Naturaleza está centrada no solamente en la Mecánica Clásica reversible (Mecanicismo de Buffon y Laplace del XVIII) sino que incluye el Principio de transformación de la energía (Meyer, Joule, Helmholtz, conde Rumford), las teorías de Dalton (1808) y Avogadro (1811), la teoría celular de los seres vivos (Schleiden y Schwann, 1838), la teoría de la evolución (Darwin, 1859), etc.

La irreversibilidad, como flecha del tiempo, aparece más tarde en Termodinámica, ligada al crecimiento de la entropía en los procesos naturales (Clausius, 1854). Sin embargo, la ley de crecimiento de la entropía no es estrictamente cierta (el movimiento browniano, fenómeno de equilibrio, no la hace aumentar) sino que es una derivación o consecuencia estadística de las leyes fundamentales y de ciertas condiciones de contorno. La Teoría Cinética de gases, juntando las Teorías Atómico-Molecular y Dinámica con las leyes de la Estadística, trata de explicar por primera vez las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas. Maxwell afirmó que *la teoría de probabilidades era la lógica del universo*, y ante la indiscernibilidad de las partículas, Boltzmann y Gibbs llegaron a la conclusión de que hay *leyes de la Naturaleza que no actúan sobre los individuos sino sobre las poblaciones*. La Mecánica de Newton descansa sobre un determinismo rígido, mientras que la Mecánica Estadística tiene un carácter probabilístico y no una causalidad estricta. La irreversibilidad es una consecuencia estadística de lo altamente improbable que es el punto de partida. La Mecánica Estadística asocia dos ideas opuestas: Orden (y causalidad) frente a azar. A nivel microscópico actúa el determinismo, sin embargo las leyes naturales tienen carácter probabilístico, con lo cual la noción de causalidad pierde algo de su significado. Esto influirá en la aparición de la Mecánica Cuántica.

El paradigma estructural en Química, después de la aparición del concepto de isomería (Berzelius, 1812), se consolida con Kekulé (tetravalencia del carbono, 1857, estructuras del benceno, 1865). El problema de la isomería



óptica (enantiómeros), descubierto por Pasteur (1848) no se soluciona hasta que van't Hoff (1874) y le Bel (1874) proponen por primera vez una estructura espacial para las moléculas, fundando la Estereoquímica. Desde los años 1880, la espectroscopía IR comenzó a usarse para diagnosis estructural de moléculas orgánicas.

Dentro de la Química actual siguen existiendo tres enfoques, basados en los tres paradigmas descritos: Enfoque macroscópico, propio de la Termodinámica, enfoque estructural, basado en los métodos espectroscópicos y difractométricos, y finalmente el enfoque dinámico y microscópico propio de las Dinámicas Clásica y Cuántica.

Desde que se validaron las hipótesis atomísticas de la materia (final del siglo XIX) y con el advenimiento de las primeras teorías de colisiones, resultaba evidente que para que se produjera una reacción química era preciso que hubiera un movimiento de átomos, que podría visualizarse en el espacio de configuración, pero que también tenía una contrapartida en el espacio fásico. En este sentido, una reacción química no es sino el movimiento de una serie de átomos en el espacio fásico, movimiento gobernado por fuerzas entre los átomos y las moléculas en lo que se denomina Superficie de Energía Potencial (Marcelin, 1915; Eyring y Polanyi, 1931). Por otra parte, con la llegada de la Espectroscopía Molecular y su interpretación mecanocuántica, quedaba establecido que las moléculas no son estructuras rígidas, sino que están en movimiento continuo (vibración) aun a la temperatura del cero absoluto.

Por otra parte el siglo XIX es el siglo de la *Biología*. Se abandona el mecanicismo del siglo anterior y aparece la teoría de Lamarck (1815), se descubre el núcleo celular (Brown, 1831), el botánico Schleiden y el biólogo Schwann establecen la teoría celular (1838), que Virchow (1855) completa con la idea de división molecular, y Pasteur establece el principio de biogénesis (1854-61) sin olvidar la teoría de la evolución biológica de Darwin (1859) y los trabajos de Mendel (1865). En *Fisiología*, Lavoisier establece la respiración como una oxidación química, mientras se consolida la idea de Fotosíntesis como reverso de la respiración. Berzelius (1803) establece la Química Orgánica y la idea de *fuerza vital* en los seres vivos. Liebig (1842) ve la vida como la fuerza motriz que neutraliza las fuerzas químicas de cohesión y la afinidad entre moléculas. C. Bernard (1853) establece la función glucogénica del hígado. En *Química Orgánica* se van aislando o sintetizando multitud de compuestos: azúcares, grasas, proteínas, enzimas, urea (Wöler, 1828), ácido acético (Kolbe 1845, abandono la idea de fuerza vital). Cuando a lo anterior se agregan los avances de la Química Estructural desde Kekulé, se desemboca en la *Química Fisiológica* o mejor *Química Biológica* (=Bioquímica) cuyo nacimiento se adscribe a la publicación por Hoppe-Seyler en 1877 de la

revista *Zeitschrift für physiologische Chemie*, diez años antes que la fundación de la Química Física por Ostwald (1887, doscientos años tras los principios de Newton), aunque quizás con más propiedad el fundador de la Bioquímica es Büchner (1897).

## 1.4 Boltzmann y Schrödinger

En la descripción de las propiedades mecánicas de un proceso macroscópico debemos realizar dos promedios sucesivos. Uno sobre el colectivo de partículas (Mecánica Estadística), debido al desconocimiento del estado inicial del sistema, y el otro sobre el propio estado dinámico de cada partícula que viene definido por una función de onda mecanocuántica (Schrödinger) como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg.

Boltzmann establece la conexión entre los paradigmas termodinámico y dinámico, a través de la Mecánica Estadística. Él dio una interpretación microscópica de la entropía ( $S = K_B \ln \Omega$ ) que es una medida del desorden y demostró la ley de crecimiento de la entropía, al menos para gases ideales. En Termodinámica, la entropía es una función de estado macroscópica, mientras que en Mecánica Estadística es una magnitud *mesoscópica*, es decir, es un funcional de una distribución de probabilidad y no es una magnitud microscópica porque a nivel microscópico no hay irreversibilidad.

La ley de distribución de Boltzmann del equilibrio se obtiene como un problema de extremos condicionados con multiplicadores de Lagrange, obteniéndose para una distribución discreta la expresión

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Q} e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

Boltzmann elaboró una teoría cinética de la irreversibilidad mediante una ecuación integro-diferencial no lineal y cerrada

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{F}{m} \frac{\partial f}{\partial v} = \int dv_2 \int b db \int v_R d\chi (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

donde  $f(r, v, t)$  es la función de distribución, el segundo miembro es el término de colisiones y  $v_R b db d\chi$  es el cilindro de colisión de una molécula con velocidad  $v_1$ , siendo  $\chi$  el ángulo de deflexión. Esta ecuación es diferente de la ecuación de Liouville, que es lineal y abierta

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(fv) = 0$$

y también de la ecuación de Fokker-Planck (ver Capítulo 5) que es lineal y cerrada. La suposición fundamental en la ecuación de Boltzmann es la hipótesis del *caos molecular* o *Stosszahlansatz*, que sólo es válida para gases diluidos y en terminología moderna es equivalente a suponer *independencia estocástica* de las coordenadas de las partículas 1 y 2 del choque, es decir,  $f_{12} \approx f_1 f_2$ . Aunque Boltzmann no trata la reacción química, sin embargo define tres tiempos de interés: *tiempo de colisión*,  $\tau_{col}$  (correspondiente al rango de las fuerzas intermoleculares), *tiempo de relajación*,  $\tau_{rxn}$  (relativo al recorrido libre medio), y *tiempo macroscópico*,  $\tau_{mac}$  (relacionado con la longitud del recipiente). De acuerdo con ellos, podemos distinguir tres etapas de evolución del gas:

1. *Etapa cinética*, correspondiente a un tiempo  $t < \tau_{rxn}$ , que permite definir una función de distribución  $f(r, v, t)$ .
2. *Etapa hidrodinámica*,  $t > \tau_{rxn}$ , que establece un equilibrio local con magnitudes invariantes (densidad  $\rho$ , velocidad  $u$  y temperatura  $T$ ).
3. *Etapa de equilibrio*,  $t > \tau_{mac}$ , que mantiene  $\rho$  y  $T$  invariantes.

Schrödinger compagina el paradigma estructural (Espectroscopía) con el dinámico (ideas de Hamilton) y mecanoestadístico (en formulación de Einstein). Partiendo de las relaciones de Bohr-Planck ( $E = \hbar\omega$ ) y de de Broglie ( $p = \hbar k$ ), define Schrödinger (1926a) una función de onda matemática (no onda piloto) como  $\psi = \psi_0 \exp[i(kx - \omega t)]$  doblemente periódica en  $x$  y  $t$ . Derivando dos veces respecto a  $x$  y definiendo el impluso de una partícula  $p = [2m(E - V)]^{1/2}$ , se obtiene la ecuación estacionaria

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi = 0$$

En esta ecuación se asocia al operador  $\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \right\}$  una función matemática  $\psi$  y un valor del atributo energía  $E$ . Parte del genio de Schrödinger consistió en ver cómo asociar a cada miembro de una familia de  $\psi$ s un valor posible de un atributo en cuestión y al revés. Así, p.e., a las posiciones se asocian  $\delta$  de Dirac, a los impulsos, funciones sinusoidales, a los impulsos angulares, esféricos armónicos, etc.

La obtención de la *ecuación general de Schrödinger dependiente del tiempo* puede hacerse partiendo del principio de Huygens y haciendo uso de propagadores de Feynman (1948,1965), pero esta última versión no incluye el espín y, por tanto, la Mecánica Cuántica necesita la interpretación de Heisenberg. Sin embargo, la teoría de Feynman conduce directamente de la teoría de Hamilton-Jacobi a la ecuación de ondas y muestra dónde y porqué aparece  $\hbar$ . No obstante, conviene recordar que no puede llevarse la analogía entre Mecánica Newtoniana de partículas y Mecánica de paquetes de ondas hasta el extremo de identificarlas. El descubrimiento de Schrödinger y Heisenberg de la Mecánica Cuántica descansa en ideas nuevas como son el principio de superposición de amplitudes de ondas y la introducción de la constante universal  $\hbar$  con unidades de acción. Esto conduce a que la descripción de la Naturaleza en Mecánica Cuántica sea puramente estadística, en contraposición a la Mecánica Clásica. Difícilmente hubiera podido Hamilton dar el paso sin los progresos conceptuales y experimentales de la Mecánica Estadística.

Finalmente, Schrödinger (1935) en una "confesión general" introdujo el concepto de *enredo* (*Verschränkung, entanglement*) y la paradoja del estado mecanocuántico de su famoso gato.

No es quizás ninguna casualidad que los dos físicos que más han influido en la Química, Boltzmann y Schrödinger, hayan surgido en Viena, centro cultural de equilibrio de contrarios hasta los años 30. De hecho, los dos conceptos de Stosszahlansatz y Entanglement han dominado muchas discusiones durante el pasado siglo XX. El concepto de Stosszahlansatz no es hoy día muy importante en la discusión de la irreversibilidad, mientras que el Entanglement ha abierto las puertas a una corrección de la interpretación canónica de Copenhague de la Mecánica Cuántica.

## 1.5 Organización del estudio

Siguiendo la evolución histórica de los avances experimentales y conceptuales en el estudio de la reacción química, podemos dividir este trabajo en varios períodos.

Período de Cinética Boltzmann: Estudio macroscópico y mecanoestadístico de la reacción química, que abarca desde la teoría de Arrhenius (1889) hasta la aparición de los primeros experimentos en Dinámica molecular de reacciones individuales en condiciones no-boltzmann (1955). Durante toda esta etapa se podían estudiar reacciones químicas de duración del orden de decenas de nanosegundo ( $10^{-9}$ s), como máximo.

Período de Dinámica Molecular de la Reacción Química: Estudio de la

reacción química en condiciones no-boltzmann (colisión generalmente única y directa) que permitió acceder a una escala de tiempo del orden del picosegundo ( $10^{-12}$ s). Este período se puede dividir un poco arbitrariamente en varias etapas sucesivas. *Etapas de la dispersión reactiva* en reacciones en fase gas que se extiende desde 1955 (primeros experimentos con haces moleculares) hasta mediados de la década de los setenta, en la que se miden y se hacen los primeros cálculos mecanocuánticos de las secciones eficaces reactivas de colisiones átomo-diátomo. Esta etapa ha tenido posteriormente un nuevo desarrollo a partir de la mitad de la década de los 80 en la que se han podido determinar con técnicas espectroscópicas, y calcular mediante métodos cuánticos exactos, la sección eficaz reactiva en sistemas tetratómicos con seis grados de libertad. *Etapas de la Dinámica Intramolecular* (transiciones no radiativas, procesos fotofísicos y fotoquímicos moleculares) en reacciones complejas, con desarrollo de teorías de transiciones no radiativas (Jortner) y teorías de Dinámica no lineal. Esto permitió estudiar procesos dinámicos de transferencia de energía en escalas de tiempo ligeramente por debajo del picosegundo.

Período de la Dinámica reactiva intermolecular en fase condensada, en la que ocurren la mayoría de las reacciones. Este período comienza a finales de los años setenta y se desarrolla simultáneamente a los estudios antes descritos. Los planteamientos teóricos se orientan hacia una generalización de las teorías cinéticas que incluyen términos de disipación y estocásticos, y trata de explicar las distintas escalas de tiempo de los procesos reactivos en disolución.

La última etapa de la carrera del tiempo la constituyen los estudios de Femtoquímica, donde los procesos dinámicos de la coherencia permiten seguir la evolución temporal de un paquete de ondas localizado en el espacio de las coordenadas, el cual describe el comportamiento real de los átomos en una reacción química.

Finalmente, reconociendo que se ha tocado fondo desde el punto de vista químico en la escala de tiempos, se trata de extender estos avances y puntos de vista a los sistemas y reacciones complejas de la Biología.

## 2. CINÉTICA BOLTZMANN (1889-1955)

Las reacciones químicas son procesos raros o poco frecuentes y consiguientemente el tiempo de reacción promedio (inverso de la constante cinética) es más largo que el tiempo de relajación promedio de un proceso inelástico (tipo Boltzmann). Por esta razón se hace, en general, la suposición de que los reactivos están en equilibrio térmico. Veremos más adelante que esta suposición puede no ser cierta, o que convenga que no haya equilibrio térmico. Además suponemos que se puede definir una temperatura única para los grados externos (traslacionales) e internos (vibro-rotacionales y electrónicos). Veremos además que la reacción química *produce desequilibrio* tanto en los reactivos, porque consume las moléculas de la cola de la distribución de Boltzmann de mayores energías, como en los productos, porque los *productos frescos* de una reacción presentan una distribución de población gobernada por la dinámica del proceso (ej: inversión de población en el láser químico) que sólo posteriormente se equilibra (colisiones, emisión, etc).

No obstante, aun en el equilibrio térmico, la reacción se puede producir espontánea y apreciablemente si, en primer lugar, está favorecida por la Termodinámica ( $\Delta G^\circ < 0$ ) y además su energía de activación es tal que, a una temperatura dada, hay suficientes moléculas en la cola de la distribución de Boltzmann con energía  $E > E_a$  ( $E_a$ , energía de activación). Como ley empírica, más o menos general, recordando la ley de Arrhenius,  $k = A \exp(-E_a/k_B T)$ , se tiene que, para una  $E_a$  del orden de 1 eV la constante cinética se multiplica por un factor 2 ó 3 por cada incremento de 10 K en la temperatura. Esto es importante en multitud de procesos inorgánicos, orgánicos y biológicos (microbiológicos).

Aunque la definición de velocidad en una reacción es la derivada del avance de reacción  $\xi$  respecto del tiempo,  $v = d\xi/dt$ , conviene recordar que la factorización en una función de las concentraciones y otra de la temperatura (constante cinética) sólo es cierta en el equilibrio o en sus proximidades (Schuler 1968).

La cinética clásica (variación de la concentración con el tiempo; factor preexponencial o de frecuencia, energía de activación) poco nos dice de los detalles microscópicos al ser  $A$  y  $E_a$  promedios estadísticos y, por tanto, nunca deben usarse datos cinéticos para obtener parámetros microscópicos.

En procesos llamados, en general, *de escape* desde un estado metaestable (cinética química, difusión, nucleación homogénea, etc.) se suele definir una *función de disipación* genérica como el producto de una fuerza (gradiente) por un flujo, dentro de un esquema general de balance de masa, momento, energía y entropía. En el caso simple de un reactor con energía y volumen

constantes, se cumple que la variación de entropía en el tiempo viene dada por

$$\frac{dS}{dt} = \frac{A}{T} \left( \frac{d\xi}{dt} \right)$$

donde  $A$  es la afinidad química y  $T$  la temperatura, con lo cual en un proceso espontáneo ( $dS/dt > 0$ ) la afinidad química y la velocidad tienen el mismo signo.

El significado fenomenológico de la constante cinética puede verse fácilmente en el caso de una reacción de primer orden (descomposición, isomerización) dentro del colectivo microcanónico, donde  $k$  depende ahora de la Energía  $E$ , no de la temperatura, y en función de  $P(E, t)$ , probabilidad de reacción en el tiempo  $t$ , se escribe

$$\frac{dn(t)}{dt} = -k(E) \cdot n(t) = -P(E, t) \cdot n(0)$$

con lo que se obtiene  $P(E, t) = k(E) \exp[-k(E) \cdot t]$  que tiene forma exponencial, es decir, la probabilidad macroscópica de reacción disminuye exponencialmente con el tiempo, a pesar de que la constante cinética, como su nombre indica, no varía.

Debemos confesar que en el primer cuarto del siglo XX, antes de la aparición de la Mecánica Cuántica (1925), el interés en Química Física radicaba en la Termodinámica, lo que cristaliza en el excelente texto de Lewis y Randall (1923) que marcó a toda una generación. En realidad tiene sentido la definición que se dió de Química Física como "*El estudio de aquellas magnitudes cuyo logaritmo varía linealmente con el inverso de la Temperatura*", lo cual no hace más que resaltar la presencia ubícua del factor de Boltzmann en Termodinámica (ley de van't Hoff, 1884), en Cinética Química (ley de Arrhenius, 1889) y en Electroquímica electrolítica (leyes de Tafel, 1905, y Buttler, 1924, Volmer, 1930). Existía, no obstante, por influencia de Ostwald, gran interés en *Catálisis y Adsorción*: Isotermas de Temkin; Freundlich, 1909; Langmuir, 1916; Isoterma de Gibbs; Quimi y Fisisorción; isoterma BET (Brunauer, Emmet, Teller, 1938); catálisis enzimática (Michaelis y Menten, 1913). Asimismo existía gran interés en *Disoluciones iónicas*: Modelo Born (1920) de solvatación; teoría de Debye-Hückel (1923) de equilibrios iónicos; estructura de la doble capa de Chapman (1913) y Stern (1924) en electrodos; teoría de coeficientes de actividad en disoluciones iónicas y no iónicas (Raoult, Henry, Duhem). W. Gibbs (1902) había definido los colectivos y el concepto de *espacio físico*, pero éste no había sido asimilado por los químicos.

Otro campo nuevo que suscitaba interés era la *Espectroscopía*, fundamentalmente la atómica: Principio de combinación de Rydberg y Ritz, 1908; coeficientes de Einstein, 1917, y multipletes de Catalán, 1923, etc, todo ello como consecuencia de los avances en Estructura atómico-molecular de la materia: Electron de J. J. Thompson, 1897; átomo de Bohr, 1913; átomo de Sommerfeld, 1916; experimento de Frank-Hertz 1914; etc. Estos avances están precedidos de la determinación del espectro visible del Hidrógeno: (Balmer, 1885); series espectrales neta, principal, difusa y fundamental de alcalinos (Rydberg 1896); espectro del Helio (Pickening, 1906). Siguen luego, tras la aparición de la Mecánica Cuántica, los descubrimientos del principio de Frank (1927) y Condon (1928), el efecto Raman (1928), el espectro de microondas del  $\text{NH}_3$  por Cleeton y Williams (1934), etc.

Asimismo se dan avances en *Difracción*: Difracción Rayleigh (1871); Difracción de Rayos X (Laue 1912, ley de Bragg y Bragg 1912) que permitirán incluso determinar la estructura de macromoléculas, descubiertas por Staudinger (1920). La fotoquímica despega definitivamente tras la explicación del efecto fotoeléctrico (Einstein 1905); la aplicación del principio de activación por fotones (Stark 1908, Einstein 1912); el uso de Diagramas de Jablonksi (1933); y el descubrimiento de los acoplamientos de Jahn - Teller y Renner - Teller (1934).

Aparecen los primeros estudios interesantes de procesos irreversibles, tras los trabajos pioneros de Boltzmann y Planck: Explicación del movimiento browniano por Einstein y Smoluchowski (1908); solución de Chapman (1916) y Enskog (1917) de la ecuación de transporte de Boltzmann; Ecuación de Langevin (1908); estudios de Perrin (1908) sobre métodos de determinar la existencia de átomos; ecuación de transporte de Fokker (1913) y Planck (1917), etc.

## 2.1 Cinética molecular. Teoría de Colisiones

A principios del siglo XX y antes del advenimiento de la Mecánica Cuántica, el conocimiento del mundo microscópico era muy limitado: Conocimiento del tamaño y forma de algunas moléculas y un concepto rudimentario del *enlace químico* como un par electrónico compartido entre dos átomos (teorías de Kossel y Lewis, 1916).

Especialmente importante, a nivel microscópico, fue la formulación del Principio de Reversibilidad Microscópica por Tolman, que en esencia indica que si en el estado final después de la colisión se invierten todos los impulsos, internos y traslacionales, de todos los átomos, el sistema volverá por el mismo



camino en sentido inverso hasta el estado inicial. Esto se puede extender desde la escala microscópica al colectivo molecular en el equilibrio para dar el Principio de Balance Detallado: En un sistema en equilibrio, cualquier proceso molecular y su inverso proceden, en promedio, con la misma velocidad cinética.

La conexión entre el nivel microscópico y el macroscópico se hacía, de forma limitada, por vía de la Teoría Cinética de gases (equilibrio y propiedades de transporte) y líquidos (presión osmótica de van't Hoff) que nos da el factor de *frecuencia de colisiones*. Como no todas las colisiones (en reacciones bimoleculares) son reactivas, debemos multiplicar dicho factor por el peso estadístico Boltzmann de todas las colisiones que superen una cierta energía umbral,  $E_0$ . En realidad, se puede proceder más rigurosamente, usando el concepto de *sección eficaz de colisión*  $\sigma(E)$  (empleado por Boltzmann en su ecuación de transporte) para moléculas no puntuales (esferas rígidas de diámetro  $d$ ) recordando que sólo son efectivos aquellos choques cuya *energía colisional a lo largo de la línea de los centros (aproximación de línea de los centros)* supere la energía  $E_0$ , es decir,  $\sigma(E) = \pi d^2(1 - E_0/E)$ . El producto  $\sigma(E) \cdot v_R$  ( $v_R$  velocidad relativa) define *el cilindro de colisión*, e integrando sobre las funciones de distribución de ambos reactivos (que pueden sustituirse por el producto de las funciones de distribución del centro de masas y de la velocidad relativa) se llega a la expresión final (añadiendo a posteriori un factor empírico llamado factor estérico,  $p_e$ )

$$k(T) = p_e \int dv_R \sigma(E) \cdot v_R \cdot f(v_R, T) = C(T^{1/2}) e^{-E_0/kT}$$

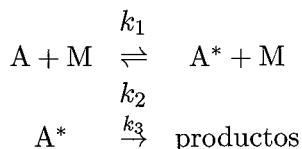
con  $f(v_R, T)$  como función de distribución de velocidades relativas. En realidad hemos tomado *el modelo de esferas rígidas y el cilindro de colisión* de Boltzmann (1872) en la aproximación de la línea de los centros. Las ideas de secciones eficaces diferencial y total, *función de opacidad*, etc., fueron introducidas más tarde por Eliason y Hirschfelder (1959). La sección eficaz total  $\sigma(E)$  y la constante cinética  $k(T)$  son transformadas de Laplace mutuas (Leroy 1969, Menzinger y Wolfgang 1969), pero sería absurdo tratar de obtener  $\sigma(E)$  a partir de  $k(T)$  pues habría muchas secciones eficaces compatibles con ella. Por otra parte, debemos distinguir entre tres tipos de energías: barrera de energía (concepto topológico de altura de la barrera de la superficie de energía potencial en la aproximación Born-Oppenheimer); energía umbral (concepto dinámico, aquella energía traslacional por encima de la cual comienza a haber reacción y es la diferencia entre los niveles cuánticos  $v=0$  del complejo activado y reactivo); *energía de activación* (concepto estadístico o macroscópico que como demostró Tolman, 1920, es la diferencia

entre la energía media de las moléculas que reaccionan y la energía media del total de moléculas).

El *factor estérico*, factor "ad hoc" para corregir los valores de la teoría, simplemente engloba nuestra ignorancia sobre la reacción (en cuanto a orientación, etc) y sobre los reactivos (no se considera en esta teoría los grados internos de libertad). Esta teoría, a la vista del amplio rango de valores de  $p_e$  ( $10^{-5} < p_e < 1$ ) no posee valor práctico, aunque sí explicativo.

## 2.2 Interludio de los años 20

El interés en la Cinética Química decayó desde comienzos de siglo hasta el fin de la I Guerra Mundial (1914-1918), a pesar del extensivo uso del gas mostaza en las trincheras. El resurgimiento vino al quererse explicar cómo ocurre la activación o energización de moléculas en los procesos unimoleculares en fase gas. El físico Perrin (1919) propuso la teoría de activación por radiación, que fue pronto descartada por los esfuerzos de Langmuir (1920) y otros. En estas fechas muchas reacciones que se creían unimoleculares eran en realidad reacciones por radicales libres. De entre los procesos a primera vista unimoleculares como las descomposiciones térmicas (pirólisis orgánicas) e isomerizaciones, ocurre que, entre las primeras, muchas son de eliminación de radicales (mecanismo complejo de varios pasos) quedando como verdaderas unimoleculares las reacciones de eliminación ( $A \rightarrow B + C$ ). En cuanto a las isomerizaciones, éstas pueden ser de tipo cis-trans, racemizaciones, y de apertura de anillo para dar olefinas, y todas son unimoleculares. Una vez desestimada la activación por radiación (las reacciones ocurrían en la oscuridad) era difícil entender cómo un proceso de primer orden puede resultar de colisiones (procesos siempre de segundo orden). Lindemann (1927) lo explica diciendo que el tiempo entre colisiones es pequeño comparado con la vida media de una molécula energizada y propone con Christiansen (1921) y Christiansen y Kramers (1923) el siguiente mecanismo arquetípico



donde M es el gas inerte, que generalmente es el propio reactivo, y  $A^*$  la molécula energizada, al cual corresponde la velocidad global

$$v = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2 [M] + k_3} = k_{uni}[A]$$

La representación gráfica de  $k_{uni}$  frente a  $[M]$  o la presión  $P$  es una curva con límites asintóticos:

A presiones altas ( $k_2[M] \gg k_3$ ),  $k_{uni} = \frac{k_1 k_3}{k_2} = k_\infty$  (primer orden)

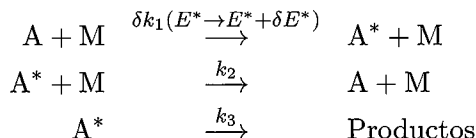
y a presiones bajas ( $k_2[M] \ll k_3$ ),  $k_{uni} = k_1[M]$  (segundo orden).

La razón de este cambio de segundo a primer orden al aumentar la presión, es la siguiente: A bajas presiones, el tiempo entre colisiones es tan largo que la molécula tiene tiempo de reaccionar antes de desactivarse por colisión, siendo la excitación por colisión, que es de segundo orden, el paso determinante. Por el contrario, a presiones altas, el tiempo entre colisiones es más corto y muchas moléculas excitadas se desactivan por colisión, por lo cual el número de las que reaccionan es proporcional al número total de moléculas del reactivo. La caída (fall-off) de  $k_{uni}$  frente a la presión, varía con el tipo de molécula, pero se suele caracterizar por una presión,  $p_{1/2}$ , *presión de transición*, a la cual  $k_3 = k_2[M]$ , es decir,  $k_{uni}/k_\infty = 1/2$ , con lo cual  $p_{1/2} = k_\infty/k_1$ . El valor experimental de  $p_{1/2}$  (en general unos pocos torr) es mucho menor que el predicho por la teoría de Lindemann y éste es el motivo por el que estas reacciones fueron llamadas unimoleculares, dado que a presión ambiente son de primer orden.

La razón de esa discrepancia es que  $k_1$  se evaluaba por la *teoría de colisiones*, la cual considera sólo un grado de libertad (aproximación de línea de los centros) pero la molécula puede tener otros grados de libertad internos (frecuentemente vibracionales) con lo que la energía para reaccionar  $E > E_0$  puede extraerse en parte de ellos y no sólo de la colisión. Hinshelwood (1927) definió la función de distribución de probabilidad  $f(E)$  como

$$f(E) = \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{E}{k_B T} \right)^{s-1} \exp(-E/k_B T)$$

y recordando que, ahora, el mecanismo se escribe



donde  $f(E)dE = \delta k_1/k_2$ , se obtiene finalmente la expresión

$$k_1/k_2 = \frac{1}{(s-1)!} \left( \frac{E_0}{k_B T} \right)^{s-1} \exp(-E_0/k_B T)$$

Aunque ahora se mejoraba considerablemente el valor de  $p_{1/2}$  con el número de grados de libertad, la teoría de Hinshelwood predice una variación demasiado rápida de  $k_{uni}$  frente a la presión. Tampoco se ha considerado que  $k_3$  es también función de la energía, aumentando con ella.

Se necesita almacenar una energía  $E > E_0$  en un enlace específico para que éste se rompa. Esto es lo que calcularon clásicamente Kassel (1927) y cuánticamente Rice y Ramperger (1927) llegando a la expresión

$$k_3(E) = A \left( \frac{E - E_0}{E} \right)^{s-1}$$

donde A, en el tratamiento de Kassel, es el factor preexponencial tipo Arrhenius y, en el cuántico, equivale al productorio de frecuencias de la molécula energizada dividido por el productorio de frecuencias del complejo activado (que tiene una menos),  $A = \prod^s \nu_i / \prod^{s-1} \nu_i^*$ , donde  $s$  es el número de osciladores .

Por primera vez pudieron reproducirse los datos experimentales, si bien  $s$  es un parámetro empírico que no coincidía (suele ser menor) con el número de grados de libertad internos. En la teoría clásica de Kassel,  $s \simeq$  mitad del número de osciladores, aunque en la cuántica puede lograrse que incluya casi todos. Estos estudios quedaron durmientes hasta que en 1952 Marcus y Rice aplicaron la teoría del estado de transición, TST, al último paso del mecanismo.

## 2.3 Teoría del complejo activado o del estado de transición

Después del interludio de los años veinte en el estudio de las reacciones unimoleculares en el que participaron físicos (Kramers, Farkas) y químicos, el siguiente avance espectacular vino de la Química Física. En 1935, Eyring en USA (y también Evans y Polanyi en Europa) haciéndose eco de un trabajo anterior de Polanyi y Wigner (1928), expresó la constante cinética en términos de cantidades obtenidas de la superficie de energía potencial mecanocuántica (aproximación Born-Oppenheimer) e hizo explícito uso de las *funciones de partición mecanocuánticas* (Mecánica Estadística al completo y no solo teoría cinética de gases como en teoría de colisiones) para reactivos y complejo activado. Eyring supuso que la constante cinética era el producto de la concentración del complejo activado por la frecuencia del modo vibracional del complejo activado que está implicado en la reacción (p. e. el modo de vibración que se rompe en una disociación). Para calcular la concentración del complejo activado supuso que existe un equilibrio entre

reactivos y complejo activado. De este modo llegó a la fórmula de la Teoría del Estado de Transición, TST (Transition State Theory), para la constante de velocidad, que es sin duda la más universal y conocida de toda la Cinética Química Molecular

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp(-E^\ddagger/k_B T) = \kappa k_{TST}$$

donde  $E^\ddagger$  es una energía umbral o barrera dinámica (no la barrera topológica, ni la energía de activación estadística) y  $\kappa$  es el *coeficiente de transmisión*, introducido empíricamente ad hoc para corregir los efectos de recruces, no tenidos en cuenta en la teoría, que hacen disminuir el valor de la constante cinética, y por tanto  $0 \leq \kappa \leq 1$ . Las superficies de energía potencial de que disponía eran muy pocas y estaban basadas en tratamientos de Heitler y London (1927) para el  $H_3$ . No vamos a insistir en la importancia de disponer de superficies de potencial, que por otra parte siempre han sido escasas y sometidas a continuos refinamientos (ver la historia de las superficies del  $H_3$  y  $FH_2$ , Truhlar y otros, 1987). Baste decir que el modelo London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS), (Sato, 1995) fue muy usado y explica semicuantitativamente muchas reacciones en que están implicados tres electrones.

La TST está basada en las siguientes suposiciones, en la terminología de la dinámica del espacio fásico:

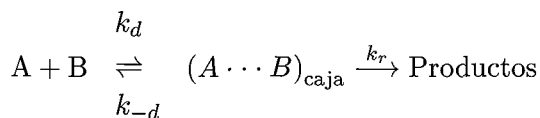
- Existe una hipersuperficie en el espacio fásico con dos propiedades: (a) presencia de una superficie divisoria que separa el espacio fásico en las regiones de reactivos y productos respectivamente; (b) Las trayectorias que pasan la superficie divisoria desde la zona de reactivos a la zona de productos no vuelve hacia atrás.
- Los reactivos están equilibrados en un colectivo canónico ( $T=\text{cte}$ ) o microcanónico ( $E=\text{cte}$ ,  $L=\text{cte}$ ) y en consecuencia debido al teorema de Liouville, el complejo activado estará en equilibrio.
- La reacción es electrónicamente adiabática (aproximación Born - Oppenheimer, 1927) en la zona de vecindad al cuello de botella dinámico.

No decimos nada de efectos dinámicos interesantes como el efecto túnel, el efecto isotópico, ni de los factores estadísticos en moléculas poliatómicas. La formulación más reciente de la TST se debe a Truhlar (1979) que introduce un principio variacional para localizar el complejo activado en la zona donde la densidad de estados cuánticos sea mínima. Periódicamente vienen apareciendo revisiones de la TST, p.e. Truhlar, Hase y Hynes (1983), Truhlar y

otros (1996). Esta teoría ha sido, y sigue siendo, de aplicación universal tanto a reacciones bimoleculares (caso más corriente en la formulación del colectivo canónico) como unimoleculares (teoría RRKM, que veremos enseguida, con formulación de colectivo microcanónico) en fase gas y disolución. Para reacciones bimoleculares en fase gas, la validez predictiva de esta teoría es aceptable, ya que las desviaciones del equilibrio por influencia de recruces (recrossing) por colisiones son relativamente pequeñas.

## 2.4 Reacciones en disolución (tratamiento anterior a Kramers)

Se puede proponer el siguiente mecanismo para reacciones en disolución



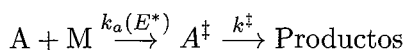
donde  $k_d$  y  $k_{-d}$  son los coeficientes cinéticos de difusión y  $k_r$  el de reacción, con lo que la velocidad global del proceso es

$$v = \frac{k_d \cdot k_r}{k_{-d} + k_r} [A] [B]$$

El razonamiento es similar al del mecanismo de Lindeman, sólo que ahora para altas o bajas fricciones, en vez de presiones. En la región de fricciones bajas (régimen de difusión de la energía), equivalente a bajas presiones de las reacciones unimoleculares, se producen desviaciones del equilibrio como discutimos más adelante. Examinando la ecuación anterior podemos establecer dos situaciones límite. Cuando  $k_r \gg k_{-d}$ , el valor de la constante cinética del proceso es aproximadamente igual a  $k_d$ , es decir, la cinética está controlada por la rapidez con que los reactivos se difunden en el medio. La etapa limitante es el proceso de aproximación de los reactivos, ya que una vez se encuentran en la caja, la reacción se produce rápidamente (Debye, 1942). Por el contrario, si  $k_r \ll k_{-d}$ , estamos en la situación de control químico.

## 2.5 Reacciones unimoleculares. Teoría RRKM (1952)

Marcus y Rice (1952) introducen, en el último paso del mecanismo de Lindemann y Hinshelwood, el equilibrio de la molécula energizada con el complejo activado



En la TST, dentro de la formulación del colectivo microcanónico, se debe cumplir que el flujo reactivo desde la zona de la molécula energizada (densidad de estados por constante cinética) es proporcional al número de estados alcanzado en el complejo activado

$$\rho(E^*) \cdot k_a(E^*) = N^*(E - E_0)/h$$

es decir

$$k_a(E^*) = N^*(E^* - E_0)/h\rho(E^*)$$

donde  $\rho(E^*)$  es la densidad de estados cuánticos en la molécula energizada (en general  $\rho(E) = dN(E)/dE$ , donde  $N(E)$  es el número de estados) y  $N^*(E - E_0)$  es el número de estados en el complejo activado cuya energía disponible es  $(E - E_0)$ , siendo  $E_0$  la energía umbral. Esta fórmula se puede generalizar para introducir rotaciones adiabáticas (en las que sólo cambia el momento de inercia al pasar del reactivo al complejo activado) y también para dar cuenta de la multiplicidad de caminos de reacción (p.e. en la reacción  $CF_3 - CH_3 \rightarrow HF + CF_2 = CH_2$ , hay 9 caminos equivalentes).

El paso a la formulación canónica es muy sencillo:

$$k(T) = \int k(E)f(E)d(E)$$

donde

$$f(E) = \frac{1}{Q(T)}\rho(E)\exp(-E/k_B T)$$

siendo  $Q(T)$  la función de partición.

El cálculo de  $k_{uni}$  se hace a través de la Mecánica Estadística Cuántica

$$\begin{aligned} k_{uni} &= \int_{E^*=E_0}^{\infty} \frac{\delta k_1}{k_2} \frac{k_a(E^*)}{(1 + k_a(E^*)/k_2[M])} \\ &= \frac{Q_1^\ddagger e^{(-E_0/k_B T)}}{hQ_1 Q_2} \cdot \int \delta^* E N(E_{vr}^\ddagger) \frac{e^{(-E^\ddagger/k_B T)}}{1 + k_a(E^*)/k_2[M]} \end{aligned}$$

donde  $N(E_{vr}^\ddagger)$  es el número de estados vibrorrotacionales a una energía  $E_{vr}^\ddagger$  del complejo activado. En el límite de presiones altas,  $k_2[M] > k_a(E^*)$ , se obtiene para  $k_\infty$  una expresión coincidente con la de la TST; sin embargo para bajas presiones, la energía de activación cambia y todas las moléculas energizadas reaccionan, es decir, la velocidad de reacción es igual a la velocidad de activación.

El cálculo de la suma de estados del complejo y de la densidad de estados de la molécula energizada, puede hacerse por varios métodos: Recuento de estados (método exacto pero laborioso); aproximación semiclásica (Marcus y Rice, 1951; Whitten y Rabinovitch, 1963) y portransformada de Laplace (la función de partición es la transformada de Laplace de la densidad de estados). Conviene recordar que en una molécula como el  $CH_3Cl$ , con 12 grados de libertad internos, para una energía total de 2 eV, el número total de estados es  $\sim 10^5$  y la densidad de estados  $\sim 25$  estados por  $cm^{-1}$  con lo cual la densidad de estados puede suponerse continua.

Finalmente debemos recordar que las suposiciones básicas de la teoría RRKM son:

1. Libre intercambio de energía entre osciladores: El espacio fásico de las moléculas energizadas es métricamente indescomponible (Birkhoff, 1927) o ergódico, es decir la velocidad de reacción está determinada únicamente por el exceso total de energía.
2. Hipótesis de colisiones fuertes, de modo que estemos en régimen markoviano (se pierde memoria de pasos anteriores).
3. Hipótesis de equilibrio para calcular  $K^\ddagger$ .
4. Distribución de tiempos de vida al azar.  $P(\tau) = k_a \exp(-k_a \cdot \tau)$ ,
5. Distribución continua de  $\rho(E^*)$ .

La teoría RRKM ha sido considerada como uno de los mayores logros en Cinética Química y como paradigma de la capacidad de predicción de una teoría microscópica y estadística.

## 2.6 Teorías dinámicas del espacio fásico (anteriores a la aparición de la Dinámica Molecular Reactiva)

El primero en describir la reacción química en término del espacio fásico molecular, usando conceptos tales como velocidad del punto fásico (que en realidad es la trayectoria del punto representativo del sistema en el espacio fásico), superficie crítica (hipersuperficie que separa la zona de reactivos de la de los productos), etc, fue el francés Marcelin (1916). Posteriormente, esta idea la resucita Keck (1960) apoyándose en el teorema de Liouville y en ideas anteriores de Wigner (1937). Sin duda la *teoría dinámica* más conocida



es la de Slater (1959) que apareció en el momento adecuado para ser la contrapartida de la teoría estadística más elaborada hasta el momento, que era, sin duda, la teoría RRKM de Marcus. Esta última teoría es vaga respecto al *mecanismo detallado* de cómo se alcanza el estado del complejo activado, y cómo una molécula excitada pasa de complejo activado a producto.

Según Slater, la reacción se producirá cuando la coordenada de reacción, que es una combinación lineal de las coordenadas normales, alcance un valor crítico  $q_0$ . Recordando que las coordenadas internas  $\mathbf{q}$  están relacionadas con las coordenadas normales  $\mathbf{Q}$  a través de la matriz  $\mathbf{L}$  de Wilson, 1955 ( $\mathbf{GFL} = \mathbf{LA}$ , donde  $\mathbf{G}$  y  $\mathbf{F}$  son matrices de energía cinética y potencial respectivamente, y  $\mathbf{A}$  es la matriz diagonal de vectores propios, con valores propios,  $\lambda_k = 4\pi^2\nu_k^2$ , siendo  $\nu_k$  la frecuencia del modo normal)

$$\mathbf{q} = \mathbf{LQ}; \quad q_i = \sum_k l_{ik} Q_k$$

podemos definir, como velocidad de disociación, la frecuencia con que la coordenada de reacción  $q_i$  supera el valor  $q_0$ , y que será la mitad del número de soluciones de la ecuación

$$\sum_k l_{ik} \cdot Q_k - q_0 = 0$$

La solución (Kac, 1943) es complicada, pero finalmente se llega a

$$k_{uni} = \nu \exp(-E_0/K_B T) \cdot I_n$$

donde  $\nu$  es la frecuencia media,  $I_n$  es la integral de Slater, que a altas presiones equivale al cociente  $k_{uni}/k_{\infty}$ , y a bajas presiones devuelve un comportamiento bimolecular.

La teoría de Slater está basada en las siguientes suposiciones:

1. Aproximación armónica. La inclusión de la anarmonicidad puede provocar que aparezcan *resonancias no lineales*, lo cual origina el flujo de energía entre los modos normales.
2. Tratamiento, en principio, clásico (posteriormente Slater desarrolló también el cuántico).
3. Distribución de tiempos de vida al azar.
4. Colisiones fuertes.

Presenta, sin embargo, las siguientes limitaciones:

1. Es necesario calcular los elementos de matriz  $l_{ik}$ , así como  $E_0$  y elegir la coordenada crítica.
2. El número de modos normales, incluye, en principio, sólo los de la misma simetría.
3. No hay intercambio de energía entre los modos de una molécula, lo cual no es cierto si hay anarmonicidad.

La utilidad de esta teoría consistió en que fue el intento más serio de entender directamente la dinámica de las reacciones unimoleculares. Posteriores desarrollos (Bunker 1968, Bunker y Hase 1973) aparecieron en plena era de la Dinámica de Reacciones Químicas, y se caracterizaron por considerar a las moléculas como sistemas constituidos por osciladores anarmónicos acoplados, empleándose el concepto de *configuración crítica* en el espacio configuracional (superficie de energía potencial), que es una entidad dinámica del colectivo microcanónico, lo cual es más intuitivo (para los químicos) que el espacio fásico.

### 3. DINÁMICA MOLECULAR. 1ª ETAPA: DISPERSIÓN REACTIVA (desde 1955)

Cuando hablamos de Cinética Química no-Boltzmann no nos referimos principalmente a comportamientos macroscópicos en situaciones de no equilibrio de los reactivos, sino más bien, a aquella riqueza de detalles microscópicos (secciones eficaces reactivas diferencial y total, distribución espacial y orientación de los productos, distribución de energía traslacional, partición de energía entre los diferentes productos, distribución de energía en los grados internos vibracionales, etc.) que aparecen al estudiar con *nuevas técnicas* (haces moleculares, espectroscopía de fotofragmento, quimiluminiscencia infrarroja, etc) *el comportamiento de reactivos* (en condiciones Boltzmann o generalmente no Boltzmann) *en situaciones de colisión individual*.

La reacción química, a nivel macroscópico, se ha descrito en términos de la constante cinética (que incluye como parámetros, el factor de frecuencia preexponencial y la energía de activación), la cual enmascara la enorme complejidad que representa, ya que es el resultado de  $\approx 10^{26}$  colisiones bimoleculares por  $\text{cm}^3$  y segundo, en fase gas. Ahora estamos interesados en una descripción a nivel molecular con entero detalle.

Podemos distinguir en Química tres niveles de descripción del comportamiento de la materia (Toennies, 1977): microscópico y dinámico; microscópico y estadístico; y macroscópico y cada uno de los cuales con sus aspectos fenomenológico, experimental, teórico y de simulación.

1. El *nivel microscópico y dinámico* del comportamiento individual de átomos y moléculas gobernado por la Mecánica Cuántica, que nos da no solamente la superficie de energía potencial electrónica (aproximación de Born-Oppenheimer a la ecuación de estados estacionarios de Schrödinger), sino también el movimiento de los núcleos en el potencial medio de los electrones y las colisiones atómicas (dispersión cuántica). Existe también un tratamiento del comportamiento a nivel clásico, que con limitaciones (no explica el efecto túnel ni las interferencias, etc.) ha dado resultados muy aceptables para las secciones eficaces diferencial y total. Desde el punto de vista experimental, el *parámetro de impacto*,  $b$ , en una colisión está, en general, fuera de control del experimentador, y el ángulo de deflexión clásico,  $\chi$ , que no tiene una correspondencia unívoca con  $b$ , define *conos de dispersión*, como ocurre en la dispersión reactiva de haces moleculares. Para una reacción  $A+B \rightarrow C+D$  desde estados iniciales  $i$  de reactivos a estados finales  $f$  de productos, definimos las secciones eficaces diferencial,  $\sigma(E, \theta)$ ,  $d\sigma_{fi}(E)/d\Omega$ , y total

$\sigma_{fi}(E)$ ,

$$\sigma_{fi}(E) = \int d\Omega \frac{d\sigma_{fi}(E)}{d\Omega}$$

donde  $\Omega$  es el ángulo sólido. La constante cinética microscópica,  $k_{fi}(E)$ , se define como

$$k_{fi}(E) = v_R \sigma_{fi}(E)$$

donde  $v_R$  es la velocidad relativa de los reactivos.

2. El *nivel microscópico y estadístico* implica estados internos vibrorrotacionales específicos, pero se ha hecho un promedio sobre los grados de libertad traslacionales. Esto es lo que ocurre en Espectroscopía, donde las líneas del espectro (aparte del ensanchamiento homogéneo tipo lorentziano propio del principio de incertidumbre) presentan un ensanchamiento inhomogéneo o gaussiano (efecto Doppler). Las magnitudes de ambos ensanchamientos son muy distintas. Así, por ejemplo, la línea D del espectro del Na a  $17000 \text{ cm}^{-1}$  presenta un ensanchamiento radiativo del orden de  $0,0005 \text{ cm}^{-1} \equiv 16 \text{ MHz}$ , mientras que el efecto Doppler es de  $0,057 \text{ cm}^{-1} \equiv 1700 \text{ MHz}$ . A este nivel se puede definir una *constante cinética detallada*,  $k_{fi}(T)$ , como (Polanyi y Schreiber, 1974),

$$k_{fi}(T) = \int_0^\infty dv_R v_R \sigma_{fi}(v_R) f(v_R)$$

donde  $v_R$  es la velocidad relativa y  $\sigma_{fi}(v_R)$  es una sección eficaz entre estados determinados (no una sección eficaz total).

3. El *nivel macroscópico*, supone una suma promedio sobre todos los estados internos, tal como ocurre en los *procesos de relajación y Cinética Química*, y se puede definir la *constante cinética global*,  $k(T)$ , como

$$k(T) = \sum_i P_i(T) \sum_f k_{fi}(T)$$

donde  $P_i(T) = g_i \exp(-E_i/k_B T) / Q_i$  son los pesos estadísticos.

### 3.1 Tipos de eventos reactivos simples

Las reacciones químicas a estudiar varían grandemente en su comportamiento dinámico. Unas son *directas*, en las que el intercambio de átomos

ocurre en un tiempo muy breve, del orden de un período de vibración. Si la distancia inicial de los reactivos es de  $\approx 10 \text{ \AA}$ , y las velocidades de  $\approx 10^4 - 10^5$  cm/s, el tiempo total del proceso es de  $\approx 2-3$  picosegundos (ps). En otros procesos se detecta la presencia de *complejos de colisión de larga vida* (duración de varios períodos de rotación), con lo que el tiempo de reacción es de decenas de ps. Hay reacciones a energías muy bajas en las que el *efecto túnel* es muy importante, como por ejemplo cuando están implicados átomos de hidrógeno y barreras de potencial altas. Otras veces están implicadas más de una superficie de energía potencial.

Atendiendo al *perfil energético* de la superficie de energía potencial en procesos simples, sólo tenemos tres tipos de reacciones: doble pozo, pozo único con un límite asintótico de disociación, y barrera única. El caso del doble pozo corresponde a reacciones unimoleculares de isomerización  $A \rightleftharpoons B$ ; el de barrera única corresponde a reacciones bimoleculares de transferencia de átomo o grupo atómico,  $A+BC \rightarrow AB+C$ . El caso de pozo único con un límite de disociación puede servir para representar la disociación unimolecular  $AB \rightarrow A+B$ , o la recombinación bimolecular  $A+B \rightarrow AB$ . Las reacciones de eliminación  $A \rightarrow B+C$  (p.e.  $\text{CF}_3\text{-CH}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CF}_2=\text{CH}_2$ ) presentan pozo, barrera y parte plana y son una variante del primer tipo.

### 3.2 Nuevas técnicas experimentales

Toda la nueva información sobre la reacción química es posible gracias a la aparición de nuevas técnicas experimentales: fotólisis de destello (Norrish y Porter, 1949), haces moleculares (Taylor y Datz, 1955; este es el experimento que marca el origen de la Dinámica Molecular de las reacciones químicas), láseres (Maiman, 1960), quimiluminiscencia infrarroja (Polanyi, 1972), espectroscopía de fotofragmento (Wilson, 1972), átomos calientes (Chou y Rowland, 1967), activación química (sustitución o inserción de átomos, Rabinovitch, 1969), etc.

Estos métodos experimentales (Levine y Bernstein, 1974a, 1987) permiten llegar a la riqueza de detalles microscópicos de la reacción química. Como acabamos de recordar, el parámetro de impacto  $b$  no es una variable controlable a voluntad del experimentador y, por tanto, la *sección eficaz diferencial* es la más detallada información que puede obtenerse. A continuación, es preciso integrar sobre los ángulos de dispersión para obtener la sección eficaz total, luego sobre las velocidades para obtener la constante cinética detallada y, finalmente, sobre los estados internos de reactivos y productos para obtener la constante cinética global  $k(T)$ . Por tanto, la ca-

racterización completa de la reacción química requiere no sólo la identificación de reactivos y productos sino (en orden creciente de detalle y complejidad): (1) sección eficaz total a energías específicas (la curva  $\sigma_{fi}(E)$  frente a  $E$  se llama función de excitación), (2) distribución angular de los productos (sección eficaz diferencial), (3) selección de estados internos de los reactivos, (4) especificación de estados internos de los productos, (5) polarización o alineamiento de reactivos (factor estérico, función de opacidad), etc. Ninguno de los métodos es capaz de dar toda la información en un experimento, pero los métodos son complementarios. Como consecuencia, se amplía en detalle el *concepto de reacción química*, que ahora *abarca todos esos detalles que ocurren desde la selección de estados internos de reactivos hasta la aparición de estados específicos de los productos*.

Las técnicas experimentales pueden catalogarse en dos categorías casi excluyentes: aquellas que tratan de descubrir los estados específicos internos de los productos (la quimiluminiscencia infrarroja, los láseres químicos) y aquellas que seleccionan estados de los reactivos mediante perturbación de las distribuciones Boltzmann (átomos calientes, es decir, átomos con gran energía traslacional; la activación química). Las técnicas de *haces moleculares* (cruce de dos haces moleculares en condiciones de muy baja presión para asegurar colisión única), que proporcionan información de la distribución de energía de los productos y de la distribución angular, y la *espectroscopía de fotofragmento* (fotólisis de una molécula con la consiguiente manifestación de la naturaleza direccional de ese proceso) participan de las características de ambos grupos. La técnica de *haz molecular-láser* permite estudiar procesos unimoleculares de fotodisociación multifotónica. La técnica de haces moleculares suministra el *paradigma de experimento* a este nivel. Esta técnica ha evolucionado grandemente con la introducción de haces supersónicos pulsados (Gentry y Giese, 1983) y de detectores universales (espectrómetro de masas) con analizador de tiempo de vuelo (Lee, 1985). La cantidad de reacciones estudiadas ha sido enorme desde la primitiva "era alcali" (p.e.  $\text{Rb} + \text{ICH}_3 \rightarrow \text{RbI} + \text{CH}_3$ ) hasta la actual "era orgánica" pasando por las reacciones de átomos de H, metales alcalinotérreos (Ca, Ba, etc.), oxígeno, radicales metilo, etc. Como consecuencia de estos estudios se ha aprendido muchísimo sobre los mecanismos directos (*forward* o hacia adelante; *backward* o rebote) e indirectos, que se han explicado con diversos modelos sencillos (espectador, arpón, etc.).

A partir del año 1985 se abre un nuevo capítulo en el campo experimental de la Dinámica de las Reacciones Químicas: La aplicación y desarrollo de técnicas espectroscópicas para la detección de los productos de una reacción química en sus estados cuánticos nacientes. Técnicas como la fluorescencia

inducida por láser, Raman estimulado, ionización multifotónica resonante, absorción y emisión IR, marcaje de átomos en estados Rydberg, etc. han permitido determinar secciones eficaces diferenciales e integrales, dando paso a una química *estado a estado*.

### 3.3 Teorías dinámicas y estadísticas

En el origen del desarrollo de la dinámica de las reacciones químicas están el conocimiento de la Teoría de dispersión clásica y el desarrollo de las Teorías cuánticas y semiclásicas para la colisión átomo-diátomo, una vez conocida la superficie de energía potencial Born-Oppenheimer. El tratamiento cuántico de la dispersión, en la aproximación independiente del tiempo, fue abordado por Born (1926) mediante el método de ondas parciales y posteriormente por Möller (1945) y Lippmann y Schwinger (1950). La teoría general de dispersión se discute en los textos de Newton (1966) y Taylor (1972) y a nivel de dispersión reactiva en los libros de Levine y Bernstein (1974a,1987) y Bernstein (1979).

La solución de la ecuación de Schrödinger en el límite asintótico (estado de dispersión asintótico) viene dada por la suma de una onda plana más una onda esférica, modulada esta última por una amplitud de dispersión  $f(\theta, \phi)$ :

$$\Psi_{r \rightarrow \infty}(r, t) \approx e^{ikr} + \frac{e^{ikr}}{r} f(\theta, \phi)$$

siendo la sección eficaz diferencial básicamente el cuadrado de la amplitud de dispersión. En términos de la función de Green (1828),  $G(r - r')$ , se puede demostrar que la amplitud de dispersión está relacionada con la transformada de Fourier del potencial (aproximación de Born). Si desarrollamos la amplitud de dispersión, en el caso del potencial central, sobre la base de polinomios de Legendre,  $P_l(\cos\theta)$ , tenemos el desarrollo de ondas parciales, que da para la sección eficaz total, la expresión

$$\sigma_{fi} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l$$

siendo  $k$  el vector de ondas y  $\delta_l$  el desplazamiento de fase. Generalizando para el caso de colisión entre dos moléculas, se puede definir la sección eficaz en términos de la matriz de dispersión  $S_{fi}^J$ ,

$$\sigma_{fi} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) (S_{fi}^J - \delta_{fi})^2$$

donde  $J$  es el momento angular que se conserva (no así  $l$ ).

Algunas de las dificultades asociadas a la aplicación de la teoría de dispersión en Química son: (1) corta longitud de onda de de Broglie, (2) multitud de estados cuánticos accesibles y (3) fuerte acoplamiento entre estados cuánticos. Los primeros estudios de *dinámica cuántica reactiva*, usando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, fueron realizados por Mortensen y Pitzer (1962). Posteriormente, McCullough y Wyatt (1969) emplearon propagación de paquetes de ondas (ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo) en un caso monodimensional. Los métodos más usados han sido el método de elementos finitos (Truhlar y Kupperman, 1972) y el método del canal acoplado (*close coupling*), que fue desarrollado por Wu, Johnson y Levine (1973) y cuyos primeros estudios en tres dimensiones (3D) fueron realizados por Schatz y Kupperman (1975), y Elkowitz y Wyatt (1975), en todos los casos para la reacción  $H+H_2$ . La *probabilidad acumulativa* de reacción presenta, incluso para  $H+H_2$ , además de la energía umbral, una estructura de picos y pozos debidos a estados metaestables. Estas estructuras se llaman *resonancias Feshbach*, (1958) y son compatibles con barreras simples de potencial.

El desarrollo de métodos cuánticos exactos independientes del tiempo para el tratamiento de reacciones químicas utilizando el método variacional o el del canal acoplado, no tiene lugar hasta finales de los años ochenta (Manolopoulos y Clary, 1989). La eficiencia de estos métodos ha experimentado un desarrollo enorme, hasta el punto de que cualquier reacción elemental que incluya tres átomos es susceptible de ser calculada por métodos cuánticos exactos. En el método del canal acoplado, la función de onda se describe en una base que incluye todos los grados de libertad, excepto uno, y donde los coeficientes del desarrollo son funciones de estas coordenadas. La sustitución por la base de funciones en la ecuación de Schrödinger conduce a *ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas* para los coeficientes del desarrollo. Estas ecuaciones se resuelven numéricamente por varios métodos (Schinke, 1993). En reacciones bimoleculares se suelen emplear coordenadas hiperesféricas, que simplifican los cálculos.

Los métodos dependientes del tiempo, en particular la aproximación de paquetes de onda, ha experimentado un gran desarrollo (Zhang y Zhang 1996). El método implica tres pasos esenciales. Primero, representación inicial de la



función de ondas como un superposición coherente de varios estados propios. En segundo lugar, propagación de la misma en una malla configuracional, lo que exige previamente una representación mediante el método de transformada rápida de Fourier (FFT) o el método de representación de variable discreta (DVR), todo ello antes de propagar a través de los procedimientos de operador desdoblado (split operator Feit y Fleck 1982) o de polinomios ortogonales de Chebishev (Kosloff, 1986). Finalmente se analiza la función de onda final para la obtención de magnitudes de interés.

Los *métodos semiclásicos de dispersión* se utilizan en aquellas condiciones en que las partículas son suficientemente grandes para justificar el límite asintótico a  $\hbar \rightarrow 0$  de la Mecánica Cuántica, en el cálculo de niveles de energía o información de la dispersión. Parten de la idea de Bohr de que la cuantización de la acción clásica puede acomodar una variedad de niveles discretos y fueron desarrollados por Wentzel, Kramers y Brillouin (aproximación WKB, 1926) y van Vleck (1928) a partir de la longitud de onda de de Broglie generalizada  $\lambda(\psi) = p(\psi)/h$ , llegándose a establecer una conexión entre la función de onda y la correspondiente trayectoria clásica.

El movimiento de un estado ligado (p.e. en un oscilador monodimensional) viene descrito por una función de onda armónica en la parte accesible clásicamente, y exponencial en la parte inaccesible, cumpliéndose que la integral de fase entre los puntos de retroceso clásicos vale

$$\int_a^b p(x)dx = (n + \frac{1}{2})\hbar\pi$$

con lo cual en un ciclo completo la integral valdrá el doble, es decir

$$\oint p(x)dx = h(n + \frac{1}{2})$$

Generalizando a más grados de libertad, tenemos la teoría EBK (Einstein, 1917; Brillouin, 1926; Koller, 1958). Más tarde, Pechukas (1963) usa el propagador de Feynman (Feynman, 1948; Feynman y Hibbs, 1965) para llevar a cabo cálculos numéricos. Eastes y Marcus (1974) realizaron un cálculo numérico de la integral de fase a lo largo de la trayectoria con cáusticos o puntos de retroceso, lo que permitió cuantizar niveles distintos para cálculos dinámicos. Conviene recordar que de todas las trayectorias clásicas, solamente aquellas, cuya integral de fase da números semienteros, son las que definen los estados dinámicos cuánticos. Posteriormente, Heller (1976)

ha aplicado métodos de paquetes de ondas en los formalismos de integrales de camino de Feynman y espacio fásico de Wigner.

Existen otras teorías de naturaleza estadística para calcular las secciones eficaces en reacciones de formación de complejos intermedios: La *teoría del espacio fásico* (Light y Pechukas, 1965; Nikitin, 1965), la TST unificada con complejos intermedios (Miller, 1976) y el *modelo del canal adiabático* (Quack y Troe, 1974). La primera se refiere al caso en que el complejo está definido por barreras centrífugas, siendo las rotaciones adiabáticas, con lo cual la probabilidad de un resultado particular ( $J$  específico) es proporcional a la relación entre el volumen del espacio fásico asociado con los productos del estado específico y el de todos los estados que pueden alcanzarse desde el complejo. Por otra parte, el *modelo del canal adiabático* incluye otros términos (además del radial) en el potencial de interacción y da cuenta de complejos más *sueltos* (en oposición a complejos *tensos*) que el anterior.

Otro tratamiento teórico interesante es la aproximación a la teoría de información de Shannon (1948) desarrollada por Levine y Bernstein (1974b). También se han desarrollado modificaciones de la Teoría RRKM para incluir efectos especiales en el canal de salida, con conservación del impulso angular total, llamada teoría RRKM+AM (angular momentum), desarrollada por Tully y Herschbach (1972). Relacionado con ello está el problema del comportamiento de reacciones triatómicas A+BC con diferentes combinaciones de masas (ligero+pesado-pesado; pesado+ligero-pesado, etc.) que conducen en algunos casos (H+Br<sub>2</sub>, ligero+pesado-pesado) a un comportamiento no estadístico.

### 3.4 Métodos de simulación

Los métodos de simulación con ordenador, llamados de *trayectorias de Monte Carlo*, comenzaron a usarse, en su variedad clásica, inmediatamente después de la aparición de los métodos generales de simulación conocidos como Monte Carlo (1952) y Dinámica Molecular (1957). Tras los primeros intentos de integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento del sistema H+H<sub>2</sub> en una superficie de energía potencial con una calculadora manual (Hirschfelder, 1936) se hicieron estudios en 2D para esa reacción a partir del año 1958 (Wall, Hiller y Mazur, 1958-61). Pero fueron fundamentalmente Bunker (1962) en Los Alamos, estudiando reacciones unimoleculares (N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>) y Karplus, Porter y Sharma (1965) en Harvard, tratando tridimensionalmente la reacción H+H<sub>2</sub>, los que establecieron el método de trayectorias. Este método consiste en *mover* los átomos sobre una superficie de energía potencial cono-

cida. Una trayectoria es la evolución del punto representativo del sistema dinámico en el espacio fásico, desde unas condiciones iniciales seleccionadas, por el método de Monte Carlo, a partir de distribuciones estadísticas o seleccionadas, pasando por una integración numérica (métodos de Runge-Kutta autoiniciador, seguido un método predictor-corrector, etc.) de las ecuaciones de movimiento a lo largo del camino de reacción. La visualización configuracional puede hacerse sobre la superficie de energía potencial. El punto final de una trayectoria viene definido según un test de finalización, que nos da los resultados finales (energía de cada fragmento, tiempo de reacción, etc.). Es necesario finalmente realizar *promedios estadísticos* sobre muchas trayectorias para poder calcular las propiedades de reacción, como secciones diferenciales, distribuciones de energía en cada producto, partición de energía externa y de cada producto, etc.

La dinámica molecular de los procesos químicos debería explicarse en principio en términos de la Mecánica Cuántica. A pesar del fuerte contraste entre ambas (desparramo de la función de onda frente al confinamiento de la trayectoria clásica; efectos cuánticos de interferencia y túnel; no aplicabilidad del concepto de espacio fásico en Mecánica Cuántica debido al Principio de incertidumbre) el *principio de correspondencia* asegura que el comportamiento clásico ( $\hbar = 0$ ) coincida con el cuántico en el límite  $\hbar \rightarrow 0$ . Así, frecuentemente se ha conseguido una explicación no sólo cualitativa, sino incluso cuantitativa, del comportamiento químico en términos de la Mecánica Clásica. Por otra parte, la Mecánica Clásica da información sobre muchos detalles dinámicos a los que los métodos variacionales y perturbativos no suelen atender y, además, puede aplicarse fácilmente a sistemas moleculares grandes y a altos niveles de excitación.

Las trayectorias se llaman *cuasiclásicas* si se inician en estados que corresponden a los niveles cuánticos, aunque la integración clásica de las ecuaciones de movimiento lleva a unos estados finales que no corresponden con niveles cuánticos discretos de los productos. Quizás lo más llamativo es que, a pesar de emplear en la integración numérica un paso de tiempo del orden de  $10^{-17}$  segundos, al que correspondería en el mundo real una imprecisión enorme en la energía, este método (donde posiciones e impulsos vienen definidos en cada instante) conduzca a resultados altamente satisfactorios en muchos casos. El método de trayectorias ha sido revisado muchas veces y actualizado continuamente (Bunker, 1971; Porter y Raff, 1976; Truhlar, 1979). Se han estudiado muchísimas reacciones de tres centros, y actualmente se siguen abordando reacciones de cuatro cuerpos tipo  $H+H_2O$ , lo que supone un campo aún mucho más complejo y rico en detalles.

Como consecuencia de estos estudios y de los resultados experimentales,

se han obtenido diversas reglas prácticas que relacionan la topología de la superficie (barreras tempranas y tardías, superficies repulsivas y atractivas, etc.) con la dinámica. Las más conocidas son las *reglas de Polanyi* (1972) que permiten explicar y predecir cualitativamente muchos resultados.

### 3.5 Carrera contra el tiempo

Los experimentos de reacciones químicas en disolución, en condiciones de fase homogénea, realizados en tubos de flujo permitieron una resolución temporal por debajo del segundo (Hartridge, 1923). Posteriormente con la técnica del flujo retenido (B. Chance, 1940) se alcanza la escala del milisegundo. Mediante la técnica de fotólisis de destello, Norrish y Porter (1949), consiguen una resolución de microsegundos. Finalmente Eigen (1954) desarrolla el método de relajación con el que se acerca a la escala del nanosegundo.

Dentro del enfoque microscópico y dinámico de los procesos reactivos se alcanza una resolución mucho mayor y podemos plantearnos en la carrera contra el tiempo tres cuestiones (Baggott, 2000):

- ¿Cuáles son las velocidades que conectan los estados cuánticos individuales desde los estados seleccionados de los reactivos a los estados específicos en los productos? Hemos indicado que una trayectoria reactiva directa dura  $\approx 2\text{-}3$  ps como mínimo. De esta primera etapa nos hemos ocupado en este apartado.
- ¿Cómo y a qué velocidad se redistribuye la energía entre los diferentes modos de libertad de la molécula (relajación vibracional intramolecular, IVR)? Este valor viene a ser del orden de décimas de picosegundo, es decir, entre  $10^{-12}\text{-}10^{-13}$  segundos. Estos procesos constituyen la segunda etapa en la carrera contra el tiempo.
- ¿Cuáles son los movimientos nucleares a través del estado de transición? Este valor viene a ser del orden de  $10^{-14}\text{-}10^{-15}$  segundos. De esta tercera etapa en la carrera contra el tiempo se origina como veremos la *Femtoquímica*.

#### 4. DINÁMICA MOLECULAR. 2ª ETAPA: DINÁMICA INTRAMOLECULAR (desde principios de los años setenta)

Desde comienzos de los años 70, se empezó a detectar la dificultad de las teorías de dispersión para explicar toda la riqueza de detalles de un proceso químico en moléculas poliatómicas de más de tres átomos, donde aparecen implicados, no sólo aquellos modos ligados directamente a la coordenada de reacción, sino todo el conjunto de modos de la molécula. En efecto, los experimentos típicos no son ahora los de haces moleculares, sino, más bien, los procesos consiguientes a una excitación láser (de momento, suponemos, de onda continua). Así un experimento abarcaría, más o menos consecutivamente, los procesos de Absorción por un modo activo (brillante) de una superficie excitada, Dinámica en la zona Frank-Condon, Procesos de relajación vibracional intramolecular hacia otros modos (modos oscuros), Dinámica reactiva final o de Emisión fluorescente.

Así pues, cambia y se amplía el propio concepto de proceso químico reactivo o reacción química, que se considera aquí como incluyendo *las transiciones radiativas y no-radiativas, intra e intermoleculares*, es decir la *Fotokuímica y los procesos fotofísicos moleculares*.

La comprensión en detalle de los procesos de relajación vibracional intramolecular (IVR) es de importancia vital para estudiar la dinámica molecular en sistemas altamente excitados vibracionalmente. En efecto, tanto en procesos reactivos como no reactivos (conversión interna, absorción multifotónica, espectroscopía de sobretonos, etc.) aparece una competición entre las diferentes escalas de tiempo de la cascada de procesos internos implicados (absorción, relajación, desfase, descomposición, etc.). Estos *procesos intramoleculares* compiten con los externos (campo de radiación, colisión, etc.) determinando el resultado del proceso. La evidencia directa acumulada por Dinámica y Espectroscopía de los procesos IVR, fue aumentando rápidamente por los trabajos de Jortner (desde 1968) sobre transiciones no-radiativas; Levy (1980) sobre complejos de van der Waals; Parmenter (1983) sobre relajación colisional (presión del gas como reloj químico); Hochstrasser (1983) sobre fluorescencia; Reddy y Berry (1977), Crim (1984) y Quack (1982) sobre absorción de sobretonos; Kinsey y McDonald (1981) sobre bombeo por emisión estimulada; Lee (1977) sobre excitación multifotónica IR; Bergmann (1980) sobre experimentos con dos láseres (bombeo y emisión). Estos experimentos implican un *nuevo escenario* que abarca: Exploración de amplias regiones de la superficie de potencial de las moléculas lejos de la situación de equilibrio; estudio además (y por ende) de vibraciones molecu-

lares amplias; exploración de regiones del espacio fásico molecular de gran anarmonicidad y de fuertes acoplamientos entre modos; entrada en escena de mecanismos de transferencia intramolecular de energía (resonancias no lineales); interrelación entre Dinámica y Espectroscopía en cuanto a la forma y anchura de líneas espectrales y competición en la escala de tiempo de la excitación y fluorescencia con los procesos IVR, etc. Aunque los procesos de Dinámica Molecular (evolución a Energía total constante) y Espectroscopía (transición vertical) están desligados teóricamente, sin embargo la Espectroscopía Dinámica (regla de oro de Fermi) nos lleva a un proceso único desde unos estadios en que predomina la Espectroscopía, a los posteriores de neto carácter intramolecular dinámico.

#### 4.1 Antecedentes

Debemos destacar los avances que se fueron produciendo en Espectroscopía, Mecánica Cuántica, Dinámica no lineal y Mecánica Estadística de no equilibrio, después de la aparición de la Mecánica Cuántica (1926). En *Espectroscopía* debemos destacar el establecimiento del principio Franck (1926)-Condon (1928) y de la regla de oro de Fermi/Pauli (1949). Asimismo tras el descubrimiento del efecto Raman (1928) y de la espectroscopía de microondas (Cleeton y Williams, 1934) se halla la ley de Kramers-Heisenberg-Dirac (1925-27) para las transiciones de dos fotones en campos débiles (dispersión Raman).

En *Mecánica Cuántica*, aparte de lo indicado en el capítulo anterior, tiene lugar la formulación basada en operadores de densidad (matrices densidad) de von Neumann (1927) que permite estudiar colectivos puros y de mezcla. En este caso, existe un operador mecanocuántico que es la matriz densidad, pero no existe función de onda. A continuación aparece la ecuación de Liouville-von Neumann (1927) que aunque recuerda la ecuación mecanocuántica del movimiento de Heisenberg, sin embargo, la matriz densidad no es un observable dinámico en la representación de Heisenberg, sino más bien está construida a partir de la representación de Schrödinger de bras y kets de estados que obedecen la ecuación de Schrödinger. Posteriormente, para tratar de recuperar, en parte, la vigencia perdida del espacio fásico (el principio de incertidumbre destruye su validez) se define la función de Wigner (1932) que viene a ser la transformada de Fourier de la función de autocorrelación local de la función de onda. Finalmente la ecuación Liouville-von Neumann se generaliza, incluyendo términos disipativos, en las ecuaciones de Bloch (1946), Zwanzig (1960), Abragam (1961) y Redfield (1957,1965).

La *Dinámica No lineal* aparece tras la fundamentación de la Mecánica Estadística (Tolman 1938, Fowler 1936) como teoría ergódica (introducida por Boltzmann 1887) con sus apartados de: problema de analiticidad de integrales de movimiento (Poincaré 1898); ergodicidad y cuasi-ergodicidad (Ehrenfest 1911); teorema de transmitividad métrica (Birkoff 1931); teorema KAM (Kolmogorov, 1954, Arnold, 1963 y Moser 1962); atractores de Lorentz (1963). Reviews interesantes son los de Arnold y Avez (1963) y Lebowitz y Penrose (1973).

En cuanto a la Mecánica Estadística lo más destacado después del teorema de Wiener-Kinchine (1934) es sin duda la formulación del no equilibrio en términos de las funciones de correlación temporal, tarea llevada a cabo por Kubo (1957), Callen y Welton (1951), Mori (1958) y Zwanzig (1960,1965).

## 4.2 Nuevos avances interpretativos

Los cambios de ideas ocurren en diversas áreas: Transiciones no-radiativas, Dinámica no lineal y mecanismos de transferencia de energía, elección del sistema de coordenadas para estudiar la Dinámica de poliatómicas, generalización de teorías de reacción, aparición de nuevas teorías, etc.

### 4.2.1 Estudio de las transiciones no-radiativas

Fue llevado a cabo por Jortner (1968) y su escuela, que crean un nuevo lenguaje a mitad de camino entre Dinámica y Espectroscopía, para discutir las transiciones dinámicas entre estados discretos con aparición de IVR y pulsaciones cuánticas. Se distingue entre estados estacionarios, que no presentan IVR y estados no estacionarios. En vez de describir la absorción como un proceso entre estados estacionarios (estados propios moleculares) que llevarán al sistema desde el estado fundamental  $|g\rangle$  a una distribución gaussiana o lorentziana (libre de efecto Doppler) de estados propios moleculares excitados  $|j\rangle$ , se describe el proceso en forma dinámica. Dado que el dipolo molecular de la transición es local (depende de la polaridad de enlaces de la molécula), se describe la absorción desde el estado  $|g\rangle$  a un estado brillante  $|s\rangle$  que es un modo local de orden cero, generalmente ligado a otros estados oscuros  $\{|l\rangle\}$  locales. A continuación tiene lugar la *dinámica de tiempos cortos o dinámica IVR* de relajación en dos pasos, correspondiente el primero al paso  $|s\rangle \rightarrow \{|l\rangle\}$  y que debido a acoplamientos fuertes  $V_{sl}$  (resonancias de Fermi, etc.) produce un ensanchamiento  $\Gamma_1$

de la línea de absorción. El conjunto de estados  $\{|l\rangle\}$  de una resonancia de Fermi (relación racional de frecuencias, generalmente, 1/2 entre dos modos locales, flexión y tensión) con un número cuántico cromóforo  $N$ , se llama *poliada* (p.e.  $N = v_1 + \frac{1}{2}v_2$  donde  $v_1$  y  $v_2$  son los números cuánticos de los dos modos). Después, a veces tienen lugar las transiciones  $|l\rangle \rightarrow |n\rangle$  de los modos locales a los modos del baño  $\{|n\rangle\}$  debido a acoplamientos más débiles, que dan lugar a un ensanchamiento  $\Gamma_2 < \Gamma_1$ . En conjunto, en esta dinámica de tiempos cortos se cumple

$$\tau_{\text{IVR}} = \frac{1}{2\pi c\Gamma}$$

por lo que, por ejemplo, para  $\Gamma = 50 \text{ cm}^{-1}$  resulta  $\tau = 0.1 \text{ ps}$  y a  $\Gamma = 100 \text{ cm}^{-1}$  corresponde  $\tau = 0.05 \text{ ps}$ .

Ocurre luego la *Dinámica a tiempos largos o Dinámica reactiva* ( $\tau_R > \tau_{\text{IVR}}$ ) debido a que el modo brillante  $|s\rangle$  está acoplado muy débilmente a la coordenada de reacción. La reacción ocurre a través de un subconjunto de estados del baño, llamados *estados de salida* (doorway states).

Siempre se cumple que los estados moleculares  $|j\rangle$  son una combinación lineal del estado brillante y del resto de los estados locales. Normalmente nos conformamos con tomar el grupo local de estados  $|l\rangle$ , resultando

$$|j\rangle = c_{js}|s\rangle + \sum_{\{|l\rangle\}} c_{jl}|l\rangle$$

Podemos distinguir diferentes tipos de tiempos. A escala molecular tenemos: El tiempo de resonancia de Fermi  $\hbar/\Delta E_F$ , donde  $\Delta E_F$  es el espaciado medio entre los niveles de la poliada; tiempo de relajación al baño,  $\hbar/V_{sn}$ , con potencial de acoplamiento  $V_{sn}$  entre  $|s\rangle$  y los modos del baño  $\{|n\rangle\}$ , La interacción con el campo de radiación nos da el tiempo de Rabi,  $\hbar/\mu E$  donde  $\vec{\mu}$  es el momento dipolar y  $\vec{E}$  es el campo del láser. Por otra parte tenemos la duración  $\tau_p$  del pulso láser; cuando el pulso láser es corto ( $\tau_p < 100 \text{ ps}$ ) y  $\Delta E_F < V_{sn}$  se obtiene una excitación local que origina el estado  $|s\rangle$ , pero si el láser es de onda continua, se obtiene un estado propio  $|j\rangle$ .

En realidad, en el tratamiento anterior se pueden distinguir tres situaciones según el tipo de molécula: *Molécula pequeña con pocos niveles*, que da un espectro de absorción con líneas muy separadas, por lo que no sirve el tratamiento anterior; *molécula grande con muchos niveles*, que da un espectro de solapamientos continuos (límite adiabático), y finalmente el caso intermedio de *molécula pequeña con muchos niveles*, que es la situación más interesante. La anchura de línea  $\Gamma_1$  viene dada por la suma de la anchura



de incertidumbre,  $\Delta s$ , más la anchura de la *regla de oro de Fermi* entre  $|s\rangle$  y el conjunto  $\{|l\rangle\}$

$$\Gamma_1 = \Delta s + 2\pi \sum_j |V_{sl}|_j^2 \varrho_{lj}$$

donde  $\varrho_{lj}$  es la densidad de estados para cada  $j$ . Si definimos el estado disipativo  $|s(t)\rangle$  como

$$|s(t)\rangle = \exp(-iE'_s \cdot t/\hbar)|s\rangle$$

donde  $E'_s = E_s - i\hbar\Gamma_1/2$ , siendo  $\Gamma_1$  la anchura IVR, la probabilidad de supervivencia  $P_{ss}(t)$ , viene dada (Miller, 1991) por

$$P_{ss}(t) = |\langle s(0)|s(t)\rangle|^2 = \exp(-\Gamma_1 t/\hbar)$$

Por el contrario, la probabilidad de supervivencia de la molécula como tal,  $P(t)$ , será la suma de la anterior probabilidad de supervivencia del estado  $|s\rangle$ , más las contribuciones de los canales reactivos

$$P(t) = P_{ss}(t) + \sum_r P_{rs}(t) = \exp(-\Gamma_1 \cdot t/\hbar) + \frac{\Gamma_r \cdot t}{\hbar} \exp(-\Gamma_r t/\hbar)$$

donde  $\Gamma_r$  es la anchura de la descomposición unimolecular.

#### 4.2.2 Dinámica no lineal y mecanismos de transferencia de energía

Un sistema es no lineal cuando las frecuencias de sus movimientos periódicos no son constantes, sino que dependen de sus acciones físicas (p.e. el péndulo). Las moléculas son *sistemas hamiltonianos conservativos constituidos por osciladores anarmónicos acoplados*, donde las frecuencias varían con la energía, y por ende, son sistemas no lineales. Cuando estos sistemas tienen más de un grado de libertad,  $N > 1$ , son, en general (hay excepciones) no integrables, es decir, no son separables en  $N$  sistemas de un grado de libertad, con lo cual no puede encontrarse un conjunto completo de  $N$  constantes de movimiento. Sin embargo, para perturbaciones pequeñas (acoplamientos y energía bajos) los sistemas son *cuasiintegrables*, lo que quiere decir, que la mayoría (no todas) de las trayectorias en el espacio fásico realizan movimientos regulares (*régimen cuasiperiódico*) siendo posible, por lo tanto, seguir la evolución en el tiempo del sistema, por desarrollo en serie Fourier de la perturbación, en función de las frecuencias fundamentales, sus sobretonos y sus

combinaciones

$$H = H_o(J) + \lambda \sum_m H_{1m}(J) \exp(-i|m\Theta|)$$

$$p = \sum_m p_m(J) \exp(i|m\Theta|)$$

$$q = \sum_m q_m(J) \exp(i|m\Theta|)$$

donde  $p_m$  y  $q_m$  son momentos y coordenadas de los modos locales y

$$|m\Theta| = \sum_i m_i \Theta_i \quad J \equiv (J_1, J_2 \cdots J_N) \quad \Theta \equiv (\Theta_1, \Theta_2 \cdots \Theta_N)$$

donde  $J$  y  $\Theta$  son las variables acción-ángulo. Al aumentar la perturbación una fracción creciente de trayectorias se hace caótica, es decir el movimiento no queda restringido a hipersuperficies toroidales de dimensión  $N$ , sino que se esparce por toda la capa de energía constante (dimensión  $2N-1$ ) del espacio fásico (dimensión  $2N$ ). La aparición y rápida extensión del caos se produce por solapamiento de resonancias (Chirikov, 1979) al crecer la energía, disminuyendo el número de constantes de movimiento (*régimen caótico*) hasta que, finalmente, la única constante de movimiento es la energía total (*régimen ergódico*). La *transferencia de energía* en el régimen cuasiperiódico se produce por *resonancias de bajo orden* entre frecuencias y es un proceso reversible (caso de dos péndulos iguales suspendidos en una maroma). Para que haya *transferencia irreversible de energía* se necesita, dentro de la *jerarquía del caos* (Arnold y Avez, 1968; Lebowitz y Penrose, 1973) no sólo régimen caótico (número de constantes de movimiento  $< N$ ), o ergódico (la energía es la única constante de movimiento) sino que al menos se requiere *régimen de mezcla* (el sistema barre uniformemente la capa de energía del espacio fásico, es decir, permanece intervalos de tiempo iguales en equivalentes volúmenes del espacio fásico). Desde el punto de vista químico, el interés en la transferencia de energía está relacionado más con los caminos específicos debidos a interacciones entre modos (*condiciones de resonancia* para las transferencias vibración-vibración, vibración-rotación, etc) que con el número y variedad de las integrales del movimiento en los regímenes cuasiperiódico y caótico. Adoptando la *representación de Wigner* (1932) se obtiene el análogo cuántico de las funciones clásicas en el espacio fásico, siendo por tanto de interés conocer la estructura de este último en la profundidad que permite la Dinámica

clásica no lineal. Puede haber, no obstante, propiedades en sistemas cuánticos que no dan el comportamiento clásico en el límite  $\hbar \rightarrow 0$ , y una de ellas es, precisamente, la distinción entre movimientos caótico y regular, siendo la existencia del *caos cuántico* una cuestión a debate en la comunidad científica (Gutzwiller, 1990). Se han propuesto definiciones operativas del caos cuántico (solapamiento de cruces prohibidos, espectros difusos, etc.) que tratan de justificar el hecho de que las funciones de onda moleculares, y sus valores propios, tienen distintas propiedades para energías donde clásicamente predomina el movimiento regular o por el contrario, el irregular. Así a las regiones donde las trayectorias clásicas son cuasiperiódicas, les corresponde funciones de onda regulares en estructura nodal, mientras que funciones de onda irregulares aparecen donde las trayectorias son muy caóticas, si bien la aparición de la irregularidad cuántica tiene lugar a energías más altas que la aparición del caos (Noid, Kozykowsky y Marcus 1981; Stetchel y Heller, 1984). Esto último está relacionado con el hecho de que las *barreras dinámicas* para el flujo de energía (superficies toroidales que se rompen dando lugar a *objetos fractales*; también se llaman *conjuntos de Cantor*) son más fácilmente penetrables clásica ( $\hbar = 0$ ) que cuánticamente ( $\hbar \neq 0$ ); es decir las barreras dinámicas son más eficaces en Mecánica Cuántica que en Mecánica Clásica (Radons, Geisel y Rubner, 1987), lo cual es de gran importancia para justificar el interés de los estudios clásicos de Dinámica no lineal. Una conexión directa entre ambas mecánicas se da en el régimen cuasiperiódico donde el método EBK semiclásico (Einstein, 1917b, Brillouin, 1926b, Keller, 1958) cuantiza estados asociados a buenas variables de acción. Esto, sin embargo, no es posible en el régimen caótico donde no existen tales variables (Ezra, Martens y Fried, 1987).

La teoría de Hamilton-Jacobi (Goldstein 1966) indica que dado un Hamiltoniano  $H(p, q)$  se puede en principio definir una transformación canónica a nuevas variables de acción-ángulo  $(J, \Theta)$  mediante una función generatriz  $S(J, q)$  de tal modo que el Hamiltoniano transformado  $K$ , sea una función exclusivamente de las acciones  $J$ , siendo las ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned} \dot{J}_i &= -\frac{\partial K}{\partial \Theta_i} = 0, \quad J_i = cte (i \neq 1, N) \\ \dot{\Theta}_i &= \frac{\partial K}{\partial J} = w_i(J_i) \end{aligned}$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos, no existen las funciones generatrices que hagan posible la transformación y nos den las  $N$  constantes del movimiento  $J_i$ , con lo cual la trayectoria del movimiento no está restringida a un dominio de  $N$  dimensiones (superficie toroidal o toro), sino que se esparce

en el espacio de  $2N-1$  dimensiones (movimiento caótico). El seguimiento visual del movimiento en casos de más de 2D no es posible en el espacio real 3D, por lo que una representación conveniente consiste en fijar un plano,  $q_i = cte$ , y marcar los valores del resto de parejas  $(q_i, p_j)$  cada vez que se atraviesa dicho plano con  $p_i > 0$ . Cada secuencia de parejas de puntos  $(q_i, p_j)$  constituye una *sección de Poincaré*, donde la *aplicación* que lleva cada punto al siguiente, llamada *aplicación de Poincaré* no tiene, en general, una forma sencilla, aunque conserva el área. Las situaciones más simples que pueden presentarse en cuanto a la estructura de secciones Poincaré son: varios puntos discretos (indica movimiento periódico con resonancias primarias); curvas cerradas (movimiento cuasiperiódico); y nube de puntos (movimiento caótico). También pueden presentarse otras situaciones como: aparición de islas de resonancia secundarias, anillos estocásticos entre curvas cerradas, etc.

El teorema KAM afirma que: "Cuando en el sistema  $H_0(J)$  se introduce una pequeña perturbación  $\lambda H_1(J, \Theta)$ , el espacio fásico puede dividirse en dos regiones de medida no nula. En una de ellas las trayectorias permanecen en los toros (movimiento cuasiperiódico) y es la región más grande. En la otra, que se hace de medida nula cuando  $\lambda \rightarrow 0$ , las trayectorias son erráticas (movimiento caótico)".

Los toros invariantes del movimiento cuasiperiódico pueden venir definidos por un número de rotación irracional ( $w_1/w_2 =$  número irracional) en cuyo caso se conservan en la perturbación (son los conjuntos de Cantor, que se destruyen a perturbaciones altas). Sin embargo aquellos toros definidos por un número de rotación racional, se destruyen al crecer la perturbación (teorema Poincaré-Birkoff), dando un número par de puntos  $2mS$  (donde  $m$  es el orden de la resonancia y  $S$  el número de iteración) de los cuales la mitad son elípticos (estables) y la otra mitad hiperbólicos (inestables). Sucesivamente cada punto elíptico se resuelve en otro número par de puntos (habrá tantos puntos elípticos como hiperbólicos) hasta que el toro desaparece. Dado que el conjunto de números racionales es de medida nula dentro de los reales, el teorema KAM garantiza que la mayoría de los toros del sistema perturbado (llamados KAM-toros) se conserven.

El caos, que aparece por solapamiento de resonancias, puede propagarse fácilmente dado que, para  $N > 2$ , el movimiento no queda atrapado entre dos toros sino que todas las regiones quedan interconectadas, apareciendo la llamada *difusión de Arnold* (1964). Esto, sin embargo, no asegura que se llegue al régimen ergódico (Fermin, Pasta y Ulam 1940) ya que es posible tener caos restringido (que indica que el número de constantes de movimiento está entre 1 y  $N$ ) permaneciendo las trayectorias atrapadas en *toros vagos o difu-*

sas, hasta que por difusión de Arnold escapan a otras regiones, por lo que se habla de diversas subcomponentes caóticas (distintas regiones con distinto número de constantes de movimiento) que se van relajando lentamente.

El comportamiento químico de un sistema multidimensional con  $N \geq 2$  grados de libertad y potencial no separable (caso de una molécula) consiste en tener un régimen cuasiperiódico, con pequeñas zonas de caos a energías bajas donde las anarmonicidades y acoplamientos entre modos son pequeños (sistema cuasiintegrable), mientras que a altas energía el espacio fásico está ocupado principalmente por trayectorias caóticas. La aparición del caos en un sistema molecular tiene lugar, en general, de una manera más bien abrupta al crecer la perturbación. Los criterios de diagnóstico del caos son: (1) Estudio de las *superficies de sección de Poincaré*, el cual no es discriminante respecto a la jerarquía del caos (ergódico, de mezcla, de flujo de Kolmogorov, de Bernoulli, etc), (2) *Espectro de frecuencias* por transformada de Fourier de una variable dinámica (si el espectro es discreto estamos en régimen ergódico, si es borroso, en régimen de mezcla como mínimo), (3) *velocidad de divergencia de las trayectorias o índice de Lyapunov* (la divergencia lineal ocurre en régimen cuasiperiódico) y da un índice nulo de Lyapunov; la divergencia exponencial se da en régimen caótico y conduce a un índice real positivo).

#### 4.2.3 El problema de las coordenadas en moléculas poliatómicas

La principal dificultad que se plantea al estudiar la dinámica de moléculas poliatómicas es la elección de coordenadas apropiadas para simplificar el tratamiento y poder extraer la máxima información de una manera intuitiva. En principio, esas coordenadas serán distintas y complementarias de las *coordenadas naturales de dispersión*, que para el caso de átomo-diátomo son las *coordenadas de Jacobi* ( $R$ , distancia ente centros,  $r$ , coordenada interna del diátomo y  $\gamma$  ángulo entre  $R$  y  $r$ ). Se llama *coordenada de reacción* a aquel grado de libertad que se pierde en el complejo activado (cuya frecuencia describimos como  $k_B T/h$ ) y es, en general, una continuación lineal de los modos internos vibracionales de la molécula. Interesa elegir, como coordenada de reacción, aquella que sea *vibracionalmente adiabática*, de modo que el resto de coordenadas sean ortogonales a ella. Esto es lo que se hace en el tratamiento de la dinámica de reacciones en moléculas poliatómicas conocido como *método del Hamiltoniano del camino de reacción* (Miller, Handy y Adams, 1980). Ahora bien, muchas veces esto no es posible analíticamente y debe hacerse numéricamente, definiendo el camino de reacción como aquel de mínima energía a través del punto de puerto, y proyectando sobre él una

serie de modos (en principio en la aproximación armónica) cuyas energías potenciales salen de la propia superficie *ab initio* de energía potencial.

En reacciones unimoleculares, las coordenadas que tenemos son las internas de vibración. Estas se clasifican en *modos normales*, que a su vez pueden ser *rectilíneos* o *curvilíneos*, y *modos locales*. Los modos normales cartesianos o rectilíneos son *combinaciones lineales en fase* de los movimientos atómicos según los diferentes *tipos de simetría* del *grupo puntual* de la molécula. Estos modos no tienen por qué resultar armónicamente independientes en una molécula real, como puede comprobarse viendo que la suma de las energías de los mismos no coincide con la energía total de la molécula. Ello sólo es cierto a muy bajas energías, incluso por debajo de la energía del punto cero mecanocuántico ( $v_i = 0, i = 1, N$ ) de la molécula. Los modos normales se usan adecuadamente cuando los acoplamientos entre átomos son fuertes (movimiento coherente de los átomos fácil de conseguir) y las anarmonicidades son pequeñas, es decir a energías bajas (Wilson, Decius y Cross, 1955). Actualmente se ha visto que es más conveniente usar, a este nivel, los *modos normales curvilíneos* (Hoy y Mills, 1972) que son más armónicos aún, frente a los movimientos naturales de una molécula, como son la variación independiente de distancias y ángulos. En la aproximación rectilínea, al variar el ángulo, necesariamente varían las distancias entre átomos. Por otra parte, a energías altas y cuando están implicados átomos ligeros, se cumple que estamos en el caso de anarmonicidades grandes (las anarmonicidades son términos diagonales) y acoplamientos pequeños (términos no diagonales). En este caso la mejor descripción viene dada en términos de *modos locales*. En moléculas con enlace tipo XH, (X=C,O,N) el hidrógeno H está fuertemente desacoplado del resto de la molécula, y por tanto a energías altas es muy conveniente usar modos locales (Henry 1977, Child y Halonen 1984).

El acoplamiento entre osciladores es de dos tipos, cinético y potencial. Se llama *acoplamiento cinético* a aquel que incluye alguna variable de impulso, y *acoplamiento potencial* cuando sólo aparecen variables de coordenadas. Por otra parte las energías cinética y potencial tienen distintas coordenadas naturales, desde el punto de vista de diagonalización del Hamiltoniano, es decir, con vista a minimizar los acoplamientos entre ellos, y son las coordenadas cartesianas y las curvilíneas respectivamente. Así en coordenadas curvilíneas y cartesianas el Hamiltoniano clásico tiene respectivamente la forma

$$H(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_{ij}(q) p_i p_j + V(q_1, \dots, q_N)$$

$$H(p_x, x) = \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{p_i^2}{m_i} + k_{ii} x_i^2 \right) + V(x_1, \dots, x_N)$$

En coordenadas curvilíneas, el acoplamiento cinético  $G_{ij}(q)$  es una función complicada de las  $q$ 's (Wilson, 1955) mientras que  $V(q_1, \dots, q_N)$  es más separable en coordenadas de enlaces y ángulos, que en coordenadas cartesianas. Por el contrario, en coordenadas cartesianas no existe acoplamiento cinético, pero los acoplamientos potenciales son tan complicados que nunca se abordan como tales acoplamientos cartesianos, y las constantes de acoplamiento que se usan son las curvilíneas. Así en el desarrollo

$$V(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} K_{ijk} q_i q_j q_k$$

las constantes  $K_{ij}, K_{ijk}$  corresponde a coordenadas curvilíneas. Conviene en este sentido recordar que, por ejemplo, un potencial que es armónico en coordenadas de simetría (distancias y ángulos) no lo es en coordenadas cartesianas, excepto en el límite de pequeños desplazamientos. Por esta razón se trabaja en coordenadas curvilíneas, haciendo un desarrollo para los elementos de matriz de Wilson  $G_{ij}(q)$  de la forma

$$G_{ij}(q) = G_{ij}^o(q_o) + \sum_k \frac{\partial G_{ij}}{\partial q_k} q_k$$

#### 4.2.4 Generalización de la teoría RRKM

En respuesta al creciente número de moléculas con comportamiento dinámico no ergódico (Hase y Bunker 1973) y también para tener en cuenta situaciones flexibles, con estados de transición flexibles, Wardlaw y Marcus (1984, 1987) distinguen entre modos transicionales (que participan en la reacción) y modos conservados, y calculan el número de estados de los modos transicionales  $N^*(E - V(r))$  como un promedio clásico sobre la densidad de estados  $\rho(E)$  de los modos conservados

$$N^*(E - V(r)) = \int_0^{E-V(r)} N(E - V(r) - \varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon$$

donde  $V(r)$  define la barrera en la posición del estado de transición, que no coincide con la cima de la barrera  $E_0$  sino con la situación del mínimo de

densidad de estados, que en complejos sueltos se da a distancias progresivamente menores al crecer la energía total  $E$ .

En trabajos de MacKay, Meiss, Percival (1984) y de Bensimon y Kadaroff (1984) se sugirió la localización universal de cuellos de botella dinámicos (conjuntos de Cantor) para calcular, después, el flujo a través de esas barreras permeables y construir una teoría general de la relajación. Esto permitiría entender *la dinámica a tiempos largos* de moléculas altamente excitadas y proporcionar expresiones simples para describir esa relajación y corregir la teoría RRKM. Davis (1985) y Davis y Gray (1986) desarrollaron la teoría llamada *RRKM intramolecular*, que localiza la barrera dinámica en el toro con el número de rotación más irracional (es decir, más difícil de aproximar por racionales) en la proximidad de la resonancia. El número encontrado, para un modelo de la molécula OCS, fue  $\alpha = (3 + \sqrt{5})/2$ , que tiene la misma parte decimal que la *media áurea* y cuyos convergentes son los cocientes entre números alternos de la serie de Fibonacci. El cálculo del flujo se hace a partir del cambio de área que experimenta la separatriz, generado al propagar por *análisis de estabilidad lineal* la órbita periódica inestable. Esta separatriz es la representación estroboscópica de la trayectoria correspondiente a la órbita inestable (conjunto de Cantor) que intersecta la sección de Poincaré. El cambio de área tiene forma de *puerta giratoria* (turnstile) y se origina por el comportamiento de la dinámica en las proximidades de una órbita periódica inestable (Lichtenberg y Liebermann, 1983). Esta teoría ha sido simplificada por Gray, Rice, y Davis (1986) reemplazando la separatriz por una superficie divisoria aproximada, que evita el cálculo del área de la puerta giratoria, y calcula el flujo de puntos de fase a través de ella. Posteriormente Zhao y Rice (1992,1996) refinan la teoría incorporando efectos debidos al movimiento vibrorrotacional de la molécula.

#### 4.2.5 Teorías basadas en la función de autocorrelación de flujo

El cálculo de la constante cinética de reacciones bimoleculares, a partir de la idea de flujo, sin echar mano de la matriz de dispersión, fue sugerido por Miller (1974,1983), basándose en trabajos anteriores de Callen y Welton (1951) y Yamamoto (1960).

La constante clásica se puede expresar en función de la autocorrelación de flujo-flujo como

$$k_{cc} = \frac{1}{Q_r(T)} \int_0^{\infty} dt C_f(t)$$



$$C_f(t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int dp_1 \int dq_1 e^{-\beta H(p,q)} F(p,q) F(p_1, q_1)$$

donde el flujo  $F$  viene definido como

$$F(p, q) = \delta(s) \nabla S \cdot V$$

siendo  $S$  la superficie divisoria y  $V$  la velocidad. Aplicando las *transformaciones de Weyl* (1931) para pasar a la descripción cuántica (operadores  $p$  y  $q$  mecanocuánticos; flujo simetrizado hermítico; paso de integral de fase a traza mecanocuántica) se obtiene para la función de autocorrelación de flujo-flujo la expresión

$$C_{QM,f}(t) = \text{Tr}(F \exp(iHt_c^*/\hbar) F \exp(-iHt_c^*/\hbar))$$

con  $t_c^* = t - \frac{i\hbar}{2k_B T}$ .

Una versión clásica aún más sencilla, desarrollada por nosotros (Santamaría y col., 1996) consiste en calcular la función de autocorrelación de flujos, entre el que entra en la zona de reacción,  $F_{in}(0)$  y el que sale,  $F_{out}(t)$ , con lo cual la constante cinética resulta

$$k_{cc}(T) = \frac{1}{Q_r} \int_0^\infty dt \langle F_{in}(0) | F_{out}(t) \rangle$$

Este método se ha aplicado con éxito a la simulación de la dinámica de paquetes de onda 2D de las reacciones de isomerización  $CH_3CN \rightarrow CH_3NC$  y de descomposición  $CF_3 - CH_3 \rightarrow HF + CF_2 = CH_2$ , donde el flujo  $F$  se aproxima con la expresión  $F = \frac{k_B T}{\mu} \Psi^* \Psi$ , siendo  $\Psi$  el paquete de ondas. De esta forma propagando un solo paquete de ondas (ver apartado de Femtoquímica) a lo largo del canal de salida, y proyectado el paquete desparramado sobre los niveles cuánticos de la molécula de  $HF$ , se logra reproducir los resultados de un cálculo de trayectorias, que exige realizar al menos unas 25000 trayectorias para obtener la distribución vibracional.

### 4.3 Avances en Química Cuántica

Ante los avances experimentales (estudio de transiciones no radiativas por anchura de líneas en los espectros, determinación de mecanismos de transferencia de energía por resonancias entre frecuencias de modos moleculares, etc.) se han refinado los métodos de Química Cuántica *ab initio* de referencia única para obtener superficies de energía potencial lejos del equilibrio

(Hehre, 1986, Handy 1980, Schlegel, 1994, etc.), así como métodos nuevos de configuración múltiple, tales como el CEPA (Coupled Electron Pair Approximation) de Botschwina (1980) y el MP2 (Handy y Carter, 1988) para incluir la correlación electrónica. Por otra parte, para el movimiento de los núcleos y caracterización de estados vibrorrotacionales de moléculas altamente excitadas, se dispone de tratamientos DVR (Discrete Variable Representation) de Bacic y Light (1986,1989) y el modelo del flexor no rígido (Jensen y Bunker, 1986). Así mismo, en la simulación de Dinámica Molecular *ab initio*, surgió el tratamiento de Car-Parinello (1985) donde el código de programa suministra un acoplamiento entre la evolución temporal de los núcleos y la minimización de la interacción electrónica para cada paso de integración. Finalmente hay que mencionar la teoría de *las funcionales de la densidad* (Kohn y Sham, 1965) que es un formalismo muy potente para abordar el problema electrónico, con aplicaciones directas en Química.

#### 4.4 Problemas a estudiar

En general, ahora puede plantearse el estudiar, por teoría y simulación, los mecanismos de flujo de energía para explicar los espectros de moléculas excitadas, la dinámica de reacciones químicas de moléculas poliatómicas, los procesos de estado a estado y los procesos de relajación en general. Los hechos concretos que hay que explicar en términos de esos mecanismos de transferencia son, entre otros, los siguientes: El éxito de la teoría RRKM en muchos casos; el fracaso, en general, para la obtención de una *química específica de modos* (que no es lo mismo que *química selectiva de enlace*, ya que como veremos ésta es posible, por métodos de control de coherencia del campo láser en Femtoquímica) mediante absorción multifotónica incoherente (Lee y Shen, 1980); el decaimiento de la excitación en sobretonos de *modos locales* (grupos XH, X=C,O,N, en moléculas) tal como se manifiesta en el *ensanchamiento homogéneo* de las líneas del espectro de absorción (Quack, desde 1980), y las condiciones de posibilidad de medidas estado estado en procesos químicos que se hacen hoy día de forma rutinaria (Zewail, 1980). La idea que emerge actualmente del estudio de los procesos de transferencia de energía es la siguiente: En primer lugar, se acepta que la redistribución de energía en una molécula ocurre desde un modo local excitado a los modos vecinos y sólo después al resto de las vibraciones de la molécula (idea de Jortner). En segundo lugar, hay que invocar mecanismos específicos para el flujo de energía, que tengan fundamentalmente en cuenta los acoplamientos cinéticos y potenciales entre modos locales de la moléculas.

La actividad en este campo fue inmensa durante los años finales de los 70 y primeros de los 80. El campo de las transiciones no radiativas se desarrolló plenamente. Sin embargo en la Dinámica no lineal de reacciones unimoleculares surgieron dificultades matemáticas para más de dos grados de libertad (de Leon y Heller, 1983) y no se han desarrollado nuevas ideas, con lo que la actividad del campo disminuyó considerablemente desde finales de los 80, siendo reemplazada por el interés en Femtoquímica y en el control coherente de reacciones químicas.

## 5. DINÁMICA MOLECULAR. 2ª ETAPA: REACCIONES EN FASE CONDENSADA (desde 1980)

### 5.1 Problemática en los líquidos

Después del estudio de la *dinámica intramolecular* en moléculas aisladas, nos queda ahora tratar el caso de los movimientos e interacciones *intermoleculares en un medio condensado*.

La gran mayoría de las reacciones químicas ocurren en fase condensada, que puede ser homogénea (disolución líquida o sólida) o microheterogénea (como en las células vivas donde se dan condiciones de empaquetamiento próximas al colapso dinámico).

Desde hace mucho tiempo se sabe (efecto caja de Franck-Rabinovitch, 1937; cinéticas controladas por difusión de Debye, 1942) que existen diferencias significativas entre las reacciones en disolución homogéneas y en fase gas. Para igualdad de velocidades de las partículas en fases gas y condensada, las frecuencias de colisión son proporcionales a la densidad. Existen por tanto, tres órdenes de magnitud de diferencia (de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  a  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) siendo consiguientemente el tiempo entre colisiones,  $10^{-12} \text{ s}$ , del orden de la duración de una colisión, y por lo tanto no podría hablarse de colisiones aisladas en un líquido, aunque sí de colisiones aisladas entre dos reactivos diluidos en un disolvente. Pero al existir el *efecto caja*, el proceso reactivo no es generalmente markoviano, ya que aunque es muy difícil que dos moléculas específicas choquen una vez, si lo hacen, es probable que lo hagan varias veces seguidas antes de difundirse a otro entorno.

Los efectos de estas interacciones con el disolvente sobre las velocidades de reacción (consideraremos por ejemplo los mismos reactivos que en fase gas, pero ahora en un disolvente no reactivo) pueden clasificarse en *estáticos* y *dinámicos*. Los *estáticos* son termodinámicos en origen y resultan del cambio, generalmente negativo (estabilización) de la superficie de potencial o *potencial de fuerza medio* en que tiene lugar la reacción, debido a la interacción con el disolvente (solvatación) a lo largo del camino de reacción. La solvatación suele estabilizar más el complejo activado que los reactivos (diferencia  $\delta W(r^\ddagger)$ ), en cuyo caso la reacción es más rápida que en fase gas ( $k_{liq} \approx k_{gas} \times \exp(\frac{\delta W(r^\ddagger)}{k_B T})$ ), es decir, la constante cinética en fase líquida es la constante en fase gas multiplicada por el peso Boltzmann de la diferencia de incrementos de energía libre entre complejo activado y reactivo, en las situaciones líquida y gas. Cuando los disolvente son polares y/o las reacciones involucran transferencia de carga, como en las reacciones de sustitución nucleófila ( $S_N1$  y  $S_N2$ ) se pueden dar etapas limitantes debidas a la aparición

de esferas de coordinación en torno a los reactivos.

Los *efectos dinámicos* pueden considerarse como de no equilibrio, bien porque las fluctuaciones del disolvente provocan el proceso reactivo, o bien porque el disolvente no es capaz de seguir la dinámica reactiva. Se pueden clasificar en *locales* o de caja, donde se produce una microsolvatación, o *colectivos*, de más largo alcance y que aparecen por efecto de la polarización electrónica. Los efectos dinámicos tienen en cuenta la dinámica de interacción a lo largo de todo el camino de reacción y por tanto también las colisiones del disolvente con el complejo activado ya de camino hacia los productos, que pueden hacer volver al sistema hacia atrás, hacia los reactivos. En este sentido, los *efectos dinámicos reducen siempre la velocidad de reacción en disolución con respecto a la de fase gas, después, se entiende, de que se hayan descontado los efectos estáticos*. A fricciones bajas (régimen de difusión energético) los recruces disminuyen al aumentar la fricción, mientras que a fricciones altas (régimen de difusión espacial) aumentan con ella, llegándose a una situación de compromiso o inversión (región de turnover), pero siempre la velocidad de reacción es menor que en fase gas, descontados los efectos estáticos. Para discriminar los efectos dinámicos, la constante cinética se escribe como la constante cinética ya corregida por efectos estáticos, multiplicada por un coeficiente de transmisión  $\kappa$  ( $0 \leq \kappa \leq 1$ ) que tiene en cuenta los recruces inducidos por el disolvente.

## 5.2 Antecedentes

Los procesos cinéticos están caracterizados, como se dijo, por ser eventos raros o pocos frecuentes, es decir, que ocurren en escalas de tiempo más largas que los movimientos internos de reactivos o productos. Estos eventos sólo pueden ocurrir por vía de saltos producidos por ruido, es decir, por fluctuaciones. La teoría de fluctuaciones fue desarrollada por Rayleigh (1881), Einstein (1905), Fokker (1913), Planck (1917) y fundamentalmente por Smoluchowski (1908, 1917). Cuando el sistema reactivo incluye el baño o disolvente, el total se describe por un Hamiltoniano (formalismo de Liouville), mientras que la eliminación de los modos del baño (formalismo de Langevin) da origen a la disipación. Este último formalismo consiste en reemplazar el baño por términos de amortiguamiento (damping) y en añadir fuerzas al azar (random) como términos de forzamiento que originan fluctuaciones en el sistema. Con estas ideas el físico Farkas (1927) al tratar el problema de la nucleación homogénea, introdujo la idea clave en todo proceso cinético: *La velocidad de escape de un estado metaestable viene caracterizada*

por el flujo de moléculas que pasan a través de un cuello de botella, que separa reactivos y productos. Este método dará origen al conocido método de flujo sobre la población o de flujo de población por encima de la barrera, cuya idea básica es que el flujo puede calcularse a partir de la probabilidad de no equilibrio, con las condiciones de contorno que imponen que el flujo se mantenga estacionario para los reactivos y la probabilidad se haga cero más allá del cuello de botella.

Dentro de la Química Física, la Teoría del Estado de Transición (TST) ha sido, como se ha dicho, el método que ha prevalecido siempre desde 1935, y los esfuerzos posteriores se han centrado en obtener fórmulas del coeficiente de transmisión y entender su origen. Así en 1940 el físico H. A. Kramers publicó un trabajo clásico ("Brownian Motion in a Field of Force and the Diffusion Model of Chemical Reactions") sobre el coeficiente de transmisión para el cruce de barrera en función de la fricción del disolvente. La teoría parte de la ecuación de Fokker-Planck para el movimiento browniano en el espacio fásico, en presencia de un campo de potencial no lineal, y describe el proceso de escape gobernado por la dinámica del movimiento browniano debido a fuerzas térmicas que, en definitiva, están relacionadas (a través del teorema de fluctuación-disipación) con la temperatura y la fricción. Así, Kramers fue capaz de analizar separadamente los casos de fricción débil y fuerte, obteniendo para el caso de fricciones intermedias y fuertes la expresión del coeficiente de transmisión

$$\kappa = [-\gamma/2 + (\gamma^2/4 + \omega^2)^{1/2}]/\omega$$

donde  $\gamma$  es la fricción macroscópica y  $\omega$  la frecuencia de la barrera (tipo parabólico) que separa reactivos y productos. Kramers derivó su fórmula usando la formulación del flujo de población para la constante cinética y su trabajo se restringió a la fórmula más simple de fricción macroscópica o markoviana.

Sin embargo, el trabajo de Kramers a pesar de llevar el término "reacción química" en su título, no fue aprovechado por los químicos teóricos, que estaban estudiando reacciones en fase gas, donde la descripción en términos de los intercambios de energía discretos era más adecuada que los mecanismos de intercambio continuo de energía propuestos por Kramers, estos últimos más adecuados para reacciones en fase condensada. Hubo que esperar a los progresos experimentales de los últimos años de la década de los setenta (medidas de variación de coeficientes de transmisión en reacciones químicas de isomerización de ciclohexano, estilbena, etc. en función de la presión, etc.).

Resulta, no obstante, sorprendente que los más prestigiosos textos de Química Física, incluso el que procede de la "Escuela de Chicago" (Berry, Rice y Ross, 1980) donde radica la edición de la revista *Journal of Chemical Physics* de la American Institute of Physics (AIP), no discuta los resultados de Kramers como denunciaron Hänggi, Talkner y Berkovec (1990). Por otra parte, en raras ocasiones los libros de Cinética o Mecánica Estadística escritos por físicos presentan la Teoría del Estado de Transición. De hecho, se tardó casi 50 años después de la aparición de la TST en comprobar que la teoría de Kramers, incluso en su generalización no-markoviana (función memoria) llevada a cabo por Grote y Hynes en 1980, es una forma especial de la TST multidimensional en el espacio fásico completo de todos los grados de libertad (Hänggi, 1986; Pollak 1986). En el trabajo de Grote y Hynes se usa la *representación de estados estables*, donde la atención se dirige a flujos dinámicos, saliente de la región de reactivos y entrante en la región de los productos. La constante se determina por la dinámica de una región de intercambio localizada entre ambos estados con el requerimiento de que la función memoria decae exponencialmente a tiempos largos. Por otra parte, Hänggi y Mojtabai (1982) extendieron el resultado de Kramers a una función no-markoviana, sin la restricción de caída exponencial, usando el método de flujo de población de Kramers.

### 5.3 Tratamientos teóricos de las reacciones en disolución

El estudio de la reacción química (proceso irreversible) en fase condensada requiere, por lo tanto, tener en cuenta también al disolvente, de modo que *el movimiento estocástico de la coordenada de reacción en el espacio fásico total es un efecto combinado del acoplamiento con una gran cantidad de grados de libertad del entorno*. En Mecánica Estadística de no equilibrio se habla de irreversibilidad en dos tipos de situaciones: En la aproximación al equilibrio de sistemas aislados (sin disipación) cuando se alcanza el régimen de mezcla (mixing) en la jerarquía del caos, y en entornos disipativos (irreversibilidad disipativa) debido a la dinámica de interacción del sistema con el medio exterior.

Una *primera forma* de tratar la *irreversibilidad disipativa* sería el *método cinético* por medio de una ecuación tipo *ecuación del transporte de Boltzmann* (ver apartado 1.4) o de tipo *markoviano* con una función de distribución apropiada. La validez de esta aproximación se justifica atendiendo sólo al estudio de ciertas variables del sistema bien caracterizadas y la ventaja que tiene es poder ser usada en problemas no lineales, que dan lugar a una proba-

bilidad de no equilibrio estacionaria, gobernada en general por una ecuación maestra (master equation) markoviana o no markoviana. Esta forma dio origen al *Método de flujo de población* de Kramers.

La *otra forma* más extendida se basa en *procesos cercanos al equilibrio* y quedaría englobada en la *Teoría de respuesta lineal* microscópica que relaciona directamente las propiedades de no equilibrio del sistema con las fluctuaciones en el equilibrio. Un punto interesante es que el proceso de estocastización debe ser efectuado tras el de linealización, con lo que ambas formas de tratamiento no se excluyen. La ventaja de la Teoría de respuesta lineal es que llega a problemas complejos, como los que tratamos, englobados en fenómenos de transporte en sistemas desordenados. No obstante, la relación entre el mundo microscópico y el macroscópico viene de un nivel más profundo, del *teorema de fluctuación-disipación*, probado por Callen y Welton (1951) o, en una versión más sencilla, de la *hipótesis de regresión lineal* probada por Onsager (1931), la cual indica que *la relajación de un sistema macroscópico fuera del equilibrio está gobernada por las mismas leyes que la regresión de las fluctuaciones microscópicas espontáneas en el equilibrio*, es decir, el decaimiento de una población, llevada desde fuera del equilibrio al equilibrio, sigue el mismo comportamiento en el tiempo que el decaimiento de las correlaciones de las fluctuaciones espontáneas en las poblaciones de equilibrio. Este planteamiento da lugar al *Método de flujo reactivo* en las reacciones químicas, que incluye teorías tales como la TST, que implica balance detallado y reversibilidad microscópica.

## 5.4 Separación de escalas de tiempo y ecuaciones de movimiento de la coordenada de reacción

Una reacción química, en fase condensada, puede considerarse como el paso entre dos estados de estabilidad local (atractores en el espacio fásico multidimensional) a través de una barrera que puede contener uno o varios puntos silla (posiblemente ciclos límite inestables). Para el caso de único punto silla podemos distinguir varios tiempos:

(a) Tiempo de decaimiento o estabilización dentro del atractor del reactivo,  $\tau_{\text{mol}}$ , que es el inverso de la frecuencia del pozo.

(b) Tiempo de escape o de reacción,  $\tau_{\text{rxn}}$ , que, en una reacción reversible ( $A \rightleftharpoons B$ ) de primer orden en ambos sentidos, es el inverso de la suma de las constantes cinéticas directa e inversa. Este tiempo equivale a  $\tau_{\text{mol}}$ , multiplicado por el factor  $\exp(\frac{E_B}{k_B T})$  siendo  $E_B$  la barrera de energía, tal que



$\tau_{\text{rxn}} > \tau_{\text{mol}}$ . Es decir, la frecuencia de escape es la frecuencia del pozo atractor multiplicada por el factor Boltzmann  $\exp(-\frac{E_B}{k_B T})$ , el cual da la fracción de moléculas con  $E > E_B$ .

(c) Existen otros tiempos, tales como tiempo de cruce de barrera, tiempo de correlación de fluctuaciones, etc.

Estos tiempos no son exactamente los mismos que los que se calculan en la teoría RRKM (TST en el colectivo microcanónico) para el espacio fásico generalmente ergódico de una molécula aislada, donde una trayectoria no puede cruzarse consigo misma y además ese espacio fásico no contiene fuentes ni sumideros (sistema Hamiltoniano conservativo). Cuando tratamos con un sistema que interacciona con un baño, éste produce una fuerza friccional (y consiguientemente fuerzas al azar) que influye en el comportamiento de cada molécula del soluto reaccionante. Entonces el movimiento de cada partícula es browniano y se deben usar ecuaciones estocásticas de movimiento para describir las trayectorias, con lo cual el movimiento de una partícula del soluto ya no es determinístico. Esto significa que la trayectoria de una partícula puede cruzarse consigo misma y, también, que dos partículas que tienen la misma posición y velocidad en un instante inicial (repetición del intento) evolucionan de manera diferente. El caso más simple de fricción es el que representa la interacción entre soluto y disolvente de forma que sus movimientos no están correlacionados en el tiempo (fricción markoviana). La ecuación del movimiento para una trayectoria individual es la ecuación de Langevin (1908)

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{dV}{dq} - m\gamma v + R(t)$$

donde  $V$  es el potencial de fuerza medio,  $\gamma$  es el coeficiente de fricción o amortiguamiento y  $R(t)$  las fuerzas aleatorias. Éstas constituyen un ruido blanco gaussiano y están relacionadas con las fuerzas friccionales por el segundo teorema de fluctuación-disipación

$$\langle R(t) \rangle = 0$$

$$\langle R(0)R(t) \rangle = (k_B T/m)\gamma(t)$$

La evaluación de cualquier variable macroscópica requiere promediar sobre todas las trayectorias estocásticas, que representan, como se ha dicho, diferentes historias de fuerzas aleatorias. En vez de describir trayectorias

individuales y hacer después los promedios sobre todos los resultados posibles, es, a veces, más conveniente describir la evolución de la *probabilidad condicional* de encontrar una partícula en cierta región del espacio, a partir del conocimiento de su posición en un tiempo anterior. Esta función de distribución,  $\rho(q, v, t; q_0, v_0, t_0)$ , corresponde al comportamiento colectivo de un conjunto de trayectorias que empiezan en las mismas condiciones iniciales, pero sufren diferentes historias estocásticas. Para el caso markoviano, la ecuación de movimiento de la función de distribución es la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial \rho}{\partial q} + \frac{1}{m} \frac{\partial V}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial v} + \gamma \frac{\partial(v\rho)}{\partial v} + (\gamma k_B T/m) \frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2}$$

donde los tres primeros términos del segundo miembro son *términos de arrastre* (los dos primeros provienen del potencial y el tercero de la fricción macroscópica) y no permiten que la función se desparrame, al ser completamente determinísticos; el cuarto término es de *difusión* y refleja la acción de fuerzas al azar, lo que provoca que la distribución se desparrame. Puede demostrarse fácilmente que la función de distribución, en el espacio fásico, de un oscilador armónico amortiguado describe una *espiral* hacia el centro (sumidero) como consecuencia de la fricción, a la vez que se ensancha debido a diferentes historias estocásticas del colectivo de trayectorias.

Podemos resumir diciendo que la fricción provoca una *contracción de la dinámica* del espacio fásico completo al reducirse la acción de los grados de libertad que desaparecen, mientras que la difusión (factor entrópico) provoca la *reducción del número de grados de libertad acoplados*, desde la superficie multidimensional de energía potencial hasta un potencial efectivo o potencial de fuerza media.

Volviendo a los fenómenos de cruce de barrera y usando el método de flujo de población, definimos la constante cinética que caracteriza el paso del pozo A al pozo B, como el cociente entre el flujo total  $F$  sobre la barrera y la población en el pozo A, esto es,  $k = F/n_A$ , donde

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} v \cdot \rho(q_B, v) dv$$

$$n_A = \int_A v \cdot \rho(q, v) dq dv$$

La solución de la ecuación de Fokker-Planck, en la vecindad de la barrera, suponiendo una distribución de equilibrio para los pozos, conduce al resultado obtenido por Kramers (1940) para el coeficiente de transmisión, en el caso de fricciones moderadas o fuertes.

El límite de fricción fuerte o límite de Smoluchowski (1915), corresponde a la cinética limitada por difusión espacial, es decir, el límite de colisiones entre soluto y disolvente es tan alto que después de un breve transitorio, las velocidades moleculares se vuelven aleatorias y su distribución se corresponde con una distribución maxwelliana centrada en  $v = 0$ . En este caso, el coeficiente de transmisión vale  $\kappa = \omega/\gamma$ . Para fricciones muy débiles (régimen de difusión de energía), la acción  $I(E)$  es casi constante, mientras que su variable conjugada, el ángulo, cambia muy rápidamente, con lo cual puede definirse una ecuación de difusión para la densidad de probabilidad de la acción ( $v, q \rightarrow I, \phi$ ), que termina dando para el coeficiente de transmisión la expresión:

$$\kappa = \gamma I_B / k_B T$$

Cuando los movimientos del soluto y disolvente no son independientes, sino que existe correlación entre ellos, se dice que hay fricción no markoviana. En este caso, la fuerza friccional sobre una partícula no consiste en oponerse a la velocidad instantánea de ella, sino que aparecen bucles en la trayectoria del espacio fásico, indicativos de que este tipo de fricción tiene memoria de tiempos anteriores, cuando su velocidad era distinta de la actual. Matemáticamente, este efecto memoria se expresa mediante la ecuación generalizada de Langevin (GLE)

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{dV}{dq} - m \int_0^t \gamma(t-\tau)v(\tau)d\tau + R(t)$$

donde  $\gamma(t-\tau)$  es la función memoria, que cumple  $\langle R(t) \cdot v(0) \rangle = 0$ . Usando la función de autocorrelación de velocidad,  $C(t) = \langle v(0) \cdot v(t) \rangle$  y haciendo  $\frac{\partial V}{\partial q} = 0$ , se llega a la ecuación de Volterra

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t \gamma(t-\tau) \cdot C(\tau) d\tau$$

que, una vez resuelta numéricamente, nos permitiría obtener la función memoria. Grote y Hynes resolvieron una GLE para un barrera parabólica

usando una función memoria explícitamente independiente de la coordenada de reacción. Este es el modelo de *Representación de estados estables* (SSP) de Norhrup y Hynes (1978), que acota una zona intermedia entre las superficies divisorias de reactivos  $S_R$  y productos  $S_P$ . Con estas condiciones y basándose en la definición de constante cinética según las funciones de autocorrelación de flujo, se obtiene

$$k_{SSP} = \int_0^{\infty} \langle F_{in}(S_R) \cdot F_{out}(S_P, t) \rangle_R dt$$

donde  $F_{in}(S_R)$  es el flujo incidente desde la superficie divisoria de reactivos  $S_R$ ,  $F_{out}(S_P, t)$  es el flujo saliente a través de la superficie divisoria de productos  $S_P$ , y los símbolos  $\langle \rangle_R$  indican el promedio sobre condiciones iniciales en la zona de reactivos R. Finalmente se llega a la expresión del coeficiente de transmisión

$$\kappa(\lambda) = \frac{\lambda}{\omega_b} = [(\hat{\gamma}^2(\lambda)/4 + \omega_b^2) - \hat{\gamma}^2(\lambda)/2]/\omega_b$$

formalmente idéntica a la expresión de Kramers, siendo  $\lambda$  la frecuencia del modo normal inestable y  $\omega_b$  la frecuencia de la barrera parabólica, mientras que  $\hat{\gamma}(\lambda)$  es la transformada de la Laplace de la función memoria  $\gamma(t)$ , que puede diferir drásticamente del valor macroscópico de la fricción  $\gamma$  de Kramers.

El resultado anterior es totalmente coincidente con el obtenido dos años más tarde por Hänggi y Mortjabai (1982) basándose en el *Método del flujo de población*. También coincide con el obtenido por Pollak (1986) para una partícula que interacciona, por un mecanismo disipativo lineal, con un baño de osciladores armónicos acoplados bilinealmente a la coordenada reactiva Q (este es el formalismo de Liouville que incluye explícitamente el sistema más el baño) y cuyo Hamiltoniano total es

$$H = \frac{P^2}{2m} + U(Q) + H_{baño}$$

donde  $H_{baño}$  viene dado por

$$H_{baño} = \frac{1}{2} \sum [p_i^2 + (\omega_i q_i + c_i Q/\omega_i)^2]$$

En este caso se ha usado la teoría del estado de transición, dentro del *método del flujo reactivo*. La función memoria para el acoplamiento lineal de los osciladores armónicos del baño, no depende de la posición en el camino de reacción, ni de la velocidad. Sin embargo, para acoplamientos no lineales, como los que se dan en reacciones químicas en fase condensada, la función memoria dependerá de la posición y de la velocidad.

## 5.5 Cálculos de simulación

Los primeros cálculos de constantes cinéticas para reacciones químicas, mediante simulación de trayectorias, fueron realizados por químicos, incluso antes de que los esquemas teóricos de la Mecánica Estadística de no equilibrio, como son las dos aproximaciones de *flujo de población* (fuera del equilibrio) y del *flujo de reactivo*, estuvieran bien asimilados. Yamamoto (1960) fue el primero en realizar un análisis de la relajación química, aplicando la hipótesis de Onsager, y derivar una fórmula en términos de la función de correlación, aunque sin preocuparse de la aplicación computacional. El mismo año, Keck (1960) hizo cálculos de trayectorias comenzando en el estado de transición y muestreando, a partir de un colectivo de equilibrio, las condiciones iniciales. Posteriormente Anderson (1973), apoyándose en ideas del espacio fásico de Marcellin (1915), primero computó la probabilidad de encontrar la coordenada de reacción en la región de estado de transición y después lanzó trayectorias con condiciones iniciales generadas por esa probabilidad inicial. Usando ese método para simular eventos poco frecuentes, Bennett (1977) estudió la difusión en sólidos. Casi simultáneamente Nortrup y Hynes (1978) estudiaron la separación de las diferentes escalas de tiempos y la posibilidad de definir adecuadamente las constantes cinéticas en términos de la dinámica molecular, todo ello dentro de ecuaciones cinéticas aproximadas (ecuaciones de Boltzmann y de Fokker-Planck) y sin hacer cálculos de trayectorias. El primero que las realiza y propone el marco de aproximación de flujo reactivo fue Chandler (1978). A continuación, de nuevo Nortrup y Hynes (1980) realizan cálculos basándose en la representación de estados estables (SSP) de Grote-Hynes (1980) antes descrita. Existen algunas diferencias entre ambos tratamientos: el método de Chandler es exacto y puede aplicarse solamente cuando está definida una constante cinética, es decir, cuando el flujo reactivo es constante entre los tiempos  $\tau_{mol}$  y  $\tau_{rxn}$ , definidos en el apartado 5.4, mientras que el método de SSP siempre da flujo reactivo, independientemente de si es constante o no. El flujo constante se produce dinámicamente porque las trayectorias se mueven muy rápida-

mente de la zona del estado de transición, en comparación con los tiempos de estabilización  $\tau_{mol}$  y de reacción  $\tau_{rxn}$ .

En la *aproximación del flujo reactivo*, la constante cinética se calcula muestreando trayectorias con *condiciones iniciales en el complejo activado* y propagándolas por un tiempo generalmente mucho menor que  $\tau_{rxn}$ , pero que permite el recuce. Esto conduce a un gran ahorro de tiempo, pues la gran mayoría de las trayectorias no son reactivas y nos evitamos propagar, desde la zona del reactivo, muchos eventos no exitosos. Sin embargo, en la *aproximación del flujo de población*, que es una formulación de no equilibrio, cualquier método numérico requiere la evaluación de trayectorias desde la zona de reactivos a la zona de productos, lo que ocurre aproximadamente en el tiempo de reacción  $\tau_{rxn}$ .

Se han realizado numerosos estudios de simulación sobre el comportamiento unimolecular (isomerizaciones) de muchas moléculas con torsiones internas como el trans-estilbeno, ciclohexano, etc. usando la dinámica de la ecuación generalizada de Langevin. Ello exige calcular en primer lugar una función memoria  $\gamma(t)$  que cumpla el segundo teorema de fluctuación-disipación

$$\langle R(0) \cdot R(t) \rangle = mk_B T \gamma(t)$$

Esto se hace en dos pasos. Primero se calcula la función de autocorrelación de fuerzas sobre cada átomo,  $\langle F(0)F(t) \rangle$ , promediando sobre un conjunto (entre cuarenta y sesenta) de simulaciones de Dinámica Molecular en el líquido (en condiciones de contorno periódicas). Posteriormente, a través de la relación de Kubo (1966)

$$\frac{1}{\gamma(\omega)} = \frac{1}{\gamma_F(\omega)} - \frac{1}{i\omega}$$

donde  $\gamma(\omega)$  y  $\gamma_F(\omega)$  son las transformadas de Fourier-Laplace de  $\gamma(t)$  y  $\gamma_F(t)$ , se puede obtener  $\gamma(t)$ . El cálculo de las fuerzas aleatorias  $R(t)$  se hace a partir del conocimiento de  $\langle R(0)R(t) \rangle$  dado por la función memoria. En nuestro grupo se ha aplicado este método para obtener la dependencia del coeficiente de transmisión con la presión, en un intervalo muy amplio que incluye la zona de inversión (turnover) para las reacciones de isomerización: nitrilo  $\rightleftharpoons$  isonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NC}$ ) y ciclohexano silla  $\rightleftharpoons$  ciclohexano bote (Santamaría y Muñoz, 1997).

Las simulaciones de Dinámica Molecular y de Dinámica de Langevin presentan dos limitaciones fundamentales: Aproximación adiabática de Born-Oppenheimer y movimiento clásico de los núcleos atómicos. La primera no se puede mantener en situaciones como la *transferencia electrónica* y la *relajación no-radiativa*. El movimiento clásico, a su vez, no se puede aceptar en procesos que impliquen el movimiento de átomos ligeros, como el hidrógeno (*transferencia protónica*).

Por otra parte la Dinámica Cuántica de sistemas en fase condensada es todavía un problema sin resolver a plena satisfacción (Berne y otros, 1998). Dado el elevado número de grados de libertad implicados en esos procesos, se han propuesto varios esquemas: Descripción mixta clásica-cuántica; tratamientos cuánticos de modelos simplificados de pocos grados de libertad e interacciones idealizadas; etc.

La descripción mixta (Rossky, 1991; Coker, 1990) implica un tratamiento cuántico de la molécula estudiada y una descripción clásica del baño y de las interacciones. Esto es particularmente útil en estudios de dinámica de estados excitados en disolución, tales como la relajación electrónica, la fotodisociación de moléculas pequeñas, la transferencia protónica y la propia espectroscopía de estados excitados.

El tratamiento cuántico, mediante transformadas de Fourier para la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, sólo es posible para pocos grados de libertad (Kosloff, 1988). El formalismo de integrales de camino de Feynman permite describir las propiedades de equilibrio para sistemas cuánticos de muchos cuerpos, pero el estudio de la dinámica mediante las versiones de la teoría del centroide (Voth, 1991) y del propagador cuasiadiabático (Makri, 1994), presenta todavía dificultades (problema del signo de Fermi). Por otra parte, el método de Dinámica Molecular extendida de Car-Parrinello (1985) permite manejar explícitamente los grados de libertad electrónicos para resolver numéricamente la dinámica de los núcleos en el estado electrónico fundamental, aunque un tratamiento análogo con los electrones en estados excitados está todavía sin resolver.

## 6. DINÁMICA MOLECULAR. 3ª ETAPA: FEMTOQUIMICA (desde 1987)

### 6.1 Definición y alcance

Nos encontramos ante lo que hemos llamado tercera etapa en el estudio de la Dinámica Molecular de las reacciones químicas, que ocurre en una escala de tiempos aún más pequeña que en el caso de la transferencia intramolecular de energía y de los procesos en fase condensada (relajación intermolecular). Este estudio que abordamos sólo es posible porque *los procesos dinámicos al nivel más detallado* (nivel microscópico cuántico) *son fenómenos de ondas y manifiestan interferencias cuánticas*. Éstas se ponen de manifiesto cuando se trabaja en *condiciones de coherencia*, tanto en las propiedades ópticas de la fuente láser (fase, forma del pulso, secuencia de pulsos, etc.) como en la interacción con la molécula, creando una superposición coherente (paquete de ondas) que evoluciona en el tiempo. Por lo tanto, es preciso abandonar aquí las ideas mecanísticas unidas a una descripción clásica de la reacción química, de la que, con restricciones, podíamos echar mano en las etapas anteriores de dispersión reactiva, relajación IVR, y procesos en disolución.

La *Femtoquímica* trata de la visión y control de movimientos vibrorrotacionales de átomos que ocurren en una escala de femtosegundos como consecuencia de la *interacción coherente* con la luz láser, cuyos parámetros ópticos (duración del pulso, fase, frecuencia de pulsos, etc.) propician esa dinámica temporal. La excitación producida por los pulsos láser ultrarrápidos en la molécula dan origen a un *paquete de ondas cuántico*, localizado en el espacio de coordenadas y cuya evolución en el tiempo suministra la dinámica en tiempo real de los átomos que intervienen en el proceso.

Quince años después de la primera aplicación (Zewail, 1987) de las tecnologías láser ultracortas (láseres de colorante de femtosegundo, CPM) al estudio de la dinámica en tiempo real de procesos químicos y biológicos, hoy día los ejemplos de procesos ultrarrápidos van desde las más simples reacciones bimoleculares en fase gas, pasando por reacciones de transferencia electrónica, protónica y reacciones de química orgánica (Diels-Alder, Norrish), inorgánica (compuestos organometálicos) y reacciones en fase condensada, hasta, ya en el campo de la Bioquímica, las reacciones primarias en la fotosíntesis, mecanismo de la visión y plegamiento de proteínas. Hoy se puede decir que tanto la Femtoquímica como la Femtobiología constituyen nuevos campos de investigación y aplicaciones con un extraordinario desarrollo en Química, Física y Biología. En este contexto se debe mencionar la reciente concesión del Premio Nobel de Química 1999 al Profesor Ahmed H.



Zewail del Instituto Tecnológico de California (CalTech) en Pasadena (California, USA) por sus contribuciones en Femtoquímica.

La Femtoquímica está basada en nuevos conceptos (preparación de paquetes de onda con pulsos láser, control de coherencia de fase, momento dipolar de la transición instantáneo, etc.) y nuevas técnicas experimentales (láseres pulsado de estados sólido, control de la fase y amplitud del pulso, interferometría de paquetes de onda con retardo temporal, etc.) y constituye una nueva ciencia que ayuda a observar, explicar e incluso controlar muchos procesos moleculares. Ilumina también viejos hechos como la velocidad concreta de los eventos reactivos en Química y Biología, y constituye la realización práctica de un viejo sueño de los químicos, como es la identificación de entidades dinámicas un tanto vagas tales como los estados de transición de las reacciones químicas (Bañares, 2000).

## 6.2 Antecedentes

Aunque aquí insistimos fundamentalmente en los antecedentes teóricos, conviene no olvidar los avances espectaculares en el desarrollo de las técnicas de láseres pulsados. Poco después del primer láser de rubí (Maiman, 1960), se hizo posible la generación de pulsos láser de nanosegundos por la técnica Q-switching (Hellwarth, 1961) y de picosegundo por mode-locking (de Maria, 1966). En los años sesenta se obtuvieron pulsos por debajo del picosegundo usando láseres de colorante (Shank, 1974) y en los ochenta pulsos de femtosegundo (Shank, 1987). Posteriormente en los noventa se desarrollaron los primeros pulsos de femtosegundo en láseres de estado sólido de Ti-Zafiro, que son los más usados en la actualidad (Sibbet, 1991).

Los antecedentes de la Femtoquímica, o en general de la *dinámica de paquetes de onda*, se remontan hasta Schrödinger (1926) cuando éste definió paquetes de onda y estados coherentes (estos no son ortogonales entre sí). A continuación, en la teoría de cuantización semiclásica WKB (1926) se abordó el problema de la fase ( $1/2\pi \oint dxp = (n + 1/2)\hbar$ ). La contribución de Ehrenfest (1927) fue definitiva para establecer *que el objeto central de la Mecánica Cuántica dependiente del tiempo, es decir, el paquete de ondas, se comporta mayormente como una trayectoria clásica: Su centro, tanto en posición como en momento, está bien descrito por una trayectoria clásica "guía", mientras que su anchura espacial es, simplemente, una manifestación del principio de incertidumbre de Heisenberg*; es decir, su ecuación de movimiento es

$$m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = \frac{d \langle p \rangle}{dt} = - \left\langle \frac{dV}{dx} \right\rangle \neq \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=\langle x \rangle}$$

donde  $\langle x \rangle$  y  $\langle p \rangle$  son valores medios de coordenada e impulso.

Heisenberg (1927) descubrió las pulsaciones cuánticas (*quantum beats*) en un par de osciladores acoplados, que fueron popularizadas por el libro de Pauling y Wilson (1935) como población oscilatoria en el tiempo de estados de orden cero. Hemos indicado en el apartado de Dinámica Intramolecular los siguientes pasos de esta evolución: Ecuación de Liouville-von Neumann para la matriz densidad (von Neumann, 1927); función de Wigner (1932) donde la densidad es la transformada de Fourier de una especie de función de autocorrelación local de la función de onda ( $\rho(x, q) = \int dx \psi^*(q + x/2) \psi(q - x/2) e^{ipx/\hbar}$ ); función de autocorrelación del operador momento dipolar frente a densidad espectral (Wiener-Khintchine, 1934); desarrollo de la teoría de funciones de correlación temporal para Mecánica Estadística de no equilibrio (Kubo, 1957); formulación cuántica de la *master equation* (Pauli, 1928); frecuencia de Rabi (1937) para describir el comportamiento de un espín sometido a un campo magnético; la representación geométrica de Feynman, Vernon y Hellworth (1957) de la analogía entre espín y experimento de coherencia óptica; método cuántico de las integrales de camino de Feynman (1942, 1948, 1965); ecuaciones tipo Liouville-von Neumann con términos disipativos: ecuación para RMN de Bloch (1946), Zwanzig (1960), Abragam (1961) y Redfield (1957, 1965).

Como *antecedentes inmediatos* están:

- Teoría de transiciones no radiativas (Jortner y Berry, 1968) que incluye numerosos fenómenos dinámicos como las pulsaciones entre dos estados disipativos  $|\phi_1 \rangle$  y  $|\phi_2 \rangle$ , dando un estado superposición  $\psi(t)$  definido como

$$\psi(t) = [c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} |\phi_1 \rangle + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} |\phi_2 \rangle] e^{-\Gamma t/2}$$

donde  $\Gamma$  es la anchura IVR.

- Los primeros cálculos dinámicos con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para la evolución del paquete de ondas y cálculo del flujo cuántico, llevados a cabo por Wyatt (1969) y Zulicke (1975).

- Heller (1975, 1981) desarrolló la idea de relacionar la dinámica molecular en la escala del femtosegundo con la espectroscopía electrónica (saltos entre dos superficies Born-Oppenheimer) de campo débil y onda continua, encontrando que el espectro de una molécula

$$I(\omega) = \sum_n |c_n|^2 \delta(\omega - \omega_n)$$

donde  $\omega_n = E_n/\hbar$ , es la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del estado cuántico fundamental  $|\phi_0\rangle$  promocionado a un nivel superior  $\Phi(0)$  ( $\Phi(0) = \mu|\phi_0\rangle$ ,  $\mu$ , momento de transición), y que, por tanto,  $\Phi(0)$  no es un estado propio del nivel superior, sino un *estado ficticio* (es decir, un paquete de ondas), el cual se deja evolucionar en la superficie electrónica superior. Resulta, por tanto que,

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega + E_0/\hbar)t} \langle \Phi(0) | \Phi(t) \rangle$$

siendo  $E_0$  la energía umbral del salto.

- Determinación experimental de tiempos de desfase en procesos vibrorrotacionales de la dinámica de picosegundos en líquidos (Lauberau y Kaiser, 1978; Hochstrasser, 1989).
- Trabajos en espectroscopía láser llevados a cabo por Letokhov (1977) y de disociación multifotónica de Bloembergen (1975).
- Teoría de Quack (1978) para reacciones unimoleculares inducidas por radiación IR monocromática, resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en Espectroscopía.
- Brumer y Shapiro (1986) son tal vez los que más partido sacan al tema de la coherencia y difracción. Frente a la visión espacio-temporal de Zewail, y a la idea del control basado en paquetes de onda localizados, ellos logran ese control mediante la difracción (en vez de rendijas, son estados moleculares los que difractan las trayectorias, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas en el estado final).

No podemos tampoco olvidar que gran parte del interés en Dinámica Cuántica proviene de los avances espectaculares llevados a cabo por los físicos

en la interpretación de la Mecánica Cuántica, todo ello en el contexto de las paradojas del gato de Schrödinger (1935) y de Einstein, Podolsky y Rosen (paradoja EPR, 1935).

Experimentos para medir la polarización de fotones (Aspect, 1981) y la interferencia del fotón consigo mismo y, en general, todos los experimentos "welcher weg" (Scully y otros, 1991) y de decoherencia (Caldeira y Leggett, 1983; Zurek, 1991; Haroche, 1996) ponen de manifiesto el carácter lineal y no local de la Mecánica Cuántica. La partícula (electrón, fotón, átomo) sale como tal del emisor e impacta como tal en el detector de la pantalla, pero en el camino ve toda la red de difracción (carácter no local), prueba todas las historias (en el sentido de Feynman) y, en consecuencia, evita impactar en ciertas zonas de la pantalla. La repetición del experimento hace aparecer la imagen de difracción. La realización de los experimentos de Aspect supone poner en práctica y confirmar el experimento "gedanken" de la paradoja EPR con dos fotones de polarizaciones opuestas (o dos electrones separados, provenientes de un estado total de espín cero) que estarán enredados (*entanglement*, *Verschränkung* de Schrödinger) aunque la distancia de separación sea inmensa.

Desde el punto de vista teórico fueron interesantes las ideas de Bohm (1957) sobre ondas piloto (teoría descartada pues éstas serían ondas reales, no sólo matemáticas, aunque no observables), así como la teoría de ondas retardadas y avanzadas de Wheeler y Feynman (1945,1949) y la interpretación transaccional de Cramer (1986). La contribución definitiva fue la de Bell (1964) que definió una desigualdad temporal en los errores de medida, que solo puede violarse, y el experimento la viola, si se admite el carácter no local de la Mecánica Cuántica. Estos avances han supuesto una corrección de la interpretación de Copenhague, que admitía la necesidad del colapso de la función de onda en el momento de la medida, mientras que ahora no hay colapso, sino enredo cuántico. La interpretación de Copenhague le debe mucho a von Neumann (1932), que aparentemente había demostrado que si los resultados de la Mecánica Cuántica son correctos, la realidad no puede estar hecha de objetos que tengan atributos innatos (es decir, variables ocultas). Bell, con su teorema de la interconexión, que viola la desigualdad por él establecida para los supuestos de objetividad y localidad, destruye el argumento de von Neumann, y por ello hoy día goza de mucho predicamento la interpretación de múltiples universos, que realizan todos los resultados posibles de cualquier elección, salvando de ese modo la no localidad (Everett, 1957).

### 6.3 Conceptos básicos en Femtoquímica

Antes de entrar en la descripción de los conceptos más fundamentales de la Femtoquímica conviene resaltar que ésta supone un *logro experimental definitivo en la escala espacio-temporal de los procesos naturales atómicos*. En la materia ordinaria donde núcleos y electrones son los constituyentes estables de los átomos, la interacción entre ellos está mediada por fotones. Los movimientos electrónicos ocurren en períodos temporales menores que el femtosegundo (velocidad del electrón en la órbita de Bohr,  $v = Z\alpha c/n$ , siendo  $\alpha$  la constante de estructura fina,  $T = 2\pi a_0/v \approx 0.15$  fs), mientras que los nucleares lo hacen en periodos del orden de 100 fs (a una frecuencia de vibración de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  le corresponde  $T \approx 33$  fs). Por otra parte, los desplazamientos de los núcleos van desde décimas de Angstrom en vibraciones ordinarias, hasta varios Å en fotodisociaciones moleculares, es decir, nos movemos en el rango de los nanómetros. Por tanto, estamos en el régimen natural del femto-nano (Femtoquímica, nanoestructuras).

Los concepto básicos que vamos a recordar son: paquetes de onda, pulsos láser, coherencia en fase, y espectro de absorción.

#### 6.3.1 Paquetes de ondas

Un paquete de ondas representa un *estado cuántico coherente, no estacionario y generalmente gaussiano, que está muy localizado en el espacio de coordenadas y evoluciona en el tiempo según la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*. Es un objeto muy intuitivo (aunque no un observable mecanocuántico) en el sentido que los valores medios de los observables coordenada e impulso conjugado siguen el comportamiento Ehrenfest de una trayectoria clásica, y de esta manera se mantiene el principio de correspondencia. Por otra parte, como hemos dichos antes, la anchura espacial del paquete de ondas es una simple manifestación del principio de incertidumbre en el tiempo: la corta interacción entre la radiación (pulso láser) y la materia en estos experimentos, da un ensanchamiento en la energía que es compatible con una incertidumbre muy estrecha en la posición. De las relaciones  $\Delta x \Delta p \approx \hbar$  y  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$  (esta última de muy distinta naturaleza debido a que  $t$  no es un operador) resulta  $\Delta x = p/m\Delta t$ . El empleo de paquetes de ondas, en concreto, en la superficie de potencial de un estado excitado, supone la plasmación teórica de lo que se realiza en el laboratorio experimental con pulsos láser ultracortos, donde el proceso de excitación Franck-Condon, desde el estado fundamental, se puede considerar instantáneo, y la evolución

está asegurada al no ser el paquete (Heller, 1975) una solución estacionaria del estado excitado. En procesos con pulsos más largos o de onda continua, es preciso tener en cuenta el propio proceso de excitación, resultando que la evolución de las funciones de onda en los estados fundamental y excitado están acopladas y hay que acudir a un tratamiento perturbativo en la aproximación del dipolo.

### 6.3.2 Pulsos láser

Los procesos fotoquímicos en Femtoquímica están gobernados por campos débiles o fuertes, en general no excesivamente fuertes ( $10^7$ - $10^9$  W cm<sup>-2</sup>), y pulsos láser ultracortos (del orden de 100 fs; el límite actual es  $\approx 4$  fs). Con un láser de onda continua, la evolución en el tiempo de la probabilidad de que un sistema de dos niveles esté en uno u otro, cuando está guiado por el campo oscilatorio de ese láser a la frecuencia de resonancia, sigue la frecuencia de Rabi,  $\omega_R = \mu E / \hbar$ , donde  $\mu E$  es la interacción dipolar. Las frecuencias ópticas están en el intervalo  $10^{13}$ - $10^{15}$  s<sup>-1</sup>, mientras que la frecuencia de Rabi es típicamente del orden de  $10^8$  s<sup>-1</sup> para los campos arriba indicados. Usando una secuencia de pulsos láser (de femtosegundo) de gran intensidad (p.e. del orden de  $10^{12}$  W cm<sup>-2</sup>) con una frecuencia de repetición del orden de unos pocos terahercios (1 THz= $10^{12}$  s<sup>-1</sup>) se pueden estudiar, combinando la teoría de perturbaciones con el concepto de movimiento de paquetes de ondas, los efectos no sólo del retardo entre pulsos sino, de la forma del pulso, y de la fase relativa de los pulsos sobre los observables experimentales en energía (espectro) y tiempo (decaimiento, pulsaciones). En particular, se puede controlar la aparición de productos químicos deseados en estados moleculares específicos. El paquete de ondas preparado en el estado excitado, bajo la influencia de un pulso láser de intensidad débil, viene dado por la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Existe una buena analogía entre los efectos de pares de pulsos y forma del pulso por un lado, y las difracciones de Fresnel y Fraunhofer en óptica por otro. La difracción Fresnel (la observada en la proximidad de un objeto bidimensional iluminado con luz incidente paralela al plano) de dos rendijas es el análogo espacial de la interferencia temporal de dos pulsos. Por el contrario, la difracción Fraunhofer (aquella en que las dimensiones del objeto son menores que las distancias a la fuente y al punto de observación) referida a la interferencia de una anchura finita en la rendija simple, es el análogo de un pulso único con duración finita. Hemos hablado de analogía, no de transformadas de Fourier (ver más adelante el concepto de *espectro de absorción*).

### 6.3.3 Coherencia en fase

Está referida a la interacción entre un campo láser coherente y las moléculas. La *coherencia en fase de la fuente de radiación* indica una distribución muy estrecha de frecuencias de probabilidad de transición en la vecindad de una resonancia, dando una forma lorentziana en caso de ensanchamiento homogéneo. La coherencia indica que la fase de la onda de radiación varía de forma suave, continua y no al azar.

Por otra parte, conviene recordar que los estados coherentes (Schrödinger, 1926b) son estados propios no ortogonales entre sí del operador de aniquilación no hermítico. Un estado puro es una superposición lineal coherente (por ejemplo, para un sistema de espín 1/2,  $|\gamma\rangle = c_1|\alpha\rangle + c_2|\beta\rangle$ , siendo la matriz densidad  $\rho = |\gamma\rangle\langle\gamma|$  no diagonal), mientras que una mezcla incoherente es un *colectivo* mixto definido por matriz densidad  $\rho = w_1|\alpha\rangle\langle\alpha| + w_2|\beta\rangle\langle\beta|$  diagonal, siendo  $w_1$  y  $w_2$  los pesos estadísticos.

Sea un estado inicial de un sistema que, mediante una interacción constante, se acopla a otro estado no degenerado. Si el proceso es incoherente se produce una *saturación* y sólo un 50% se transfiere desde el estado inicial al final. En ese momento, la *probabilidad de absorción* es igual a la de *emisión estimulada* y, en ausencia de emisión espontánea, el sistema alcanza un estado estacionario. En cambio, si el proceso es coherente, las amplitudes de probabilidad de cada transición dependen de la amplitud de probabilidad del estado del sistema en cada instante. La consecuencia en los observables es que la absorción y la emisión estimulada se suceden en el tiempo, esto es, la población se transfiere íntegramente al estado final y sólo después vuelve íntegramente al estado inicial siguiendo un comportamiento periódico (frecuencia de Rabi, 1937). En el primer caso, la evolución del sistema viene determinada por el valor de los *coeficientes de Einstein* y se puede predecir integrando las ecuaciones del balance de flujo de poblaciones (ecuación maestra). En el segundo caso hay que resolver la ecuación de Schrödinger del sistema, donde la amplitud de probabilidad de cada proceso depende linealmente de la amplitud de probabilidad de los estados y los comportamientos varían según la información disponible sobre las fases del sistema y de la interacción. Esto ocurre con un láser de onda continua.

Con pulsos láser ultracortos, la *coherencia en fase* molecular se adquiere más fácilmente, pues la absorción ocurre por mezcla entre los componentes Fourier de la distribución continua de la banda espectral del pulso.

En cada molécula, el movimiento coherente obtenido en la absorción,

puede destruirse por perturbaciones intramoleculares. Por otra parte, la coherencia en el conjunto de moléculas es debida a la pequeña dispersión en la posición entre los paquetes de millones de moléculas excitadas en la muestra. El confinamiento espacial del paquete de ondas inicial asegura que todas las moléculas comienzan un movimiento en un entorno de distancias de enlace mucho más pequeño que la amplitud de vibración (una vibración típica tiene una amplitud de 0.1-0.2 Å, mientras que la dispersión del paquete  $\Delta x = v\Delta t \approx 0.05 \text{ \AA}$ ). La coherencia del conjunto se puede destruir por perturbaciones intermoleculares (colisiones).

El acoplamiento de la molécula con el láser genera *superposiciones coherentes* entre los estados de la molécula, cuya dinámica se sigue, resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Consideramos que el láser es suficientemente intenso y la muestra suficientemente fina, desde el punto de vista óptico, como para poder desprestigiar los efectos dispersivos del medio en la propagación del pulso. El hecho de asumir que el número de fotones a la frecuencia deseada es mayor que el número de moléculas absorbentes, nos permite utilizar la *aproximación semiclásica* para describir el hamiltoniano de interacción del sistema con el láser, pero nos impide, en general, utilizar *aproximaciones perturbativas* para solucionar la ecuación de Schrödinger. Finalmente, consideraremos que el estado inicial del sistema es el fundamental y desprestigiar los procesos físicos que provocan pérdida de coherencia del proceso, bien en el láser (fluctuaciones de fase, etc.), bien en el sistema (fluorescencia, que es incoherente). Esto nos permitirá prescindir de la formulación más general en función de la matriz densidad del sistema (ecuación de Liouville-von Neumann) que es más costosa de tratar numéricamente.

### 6.3.4 Espectro de absorción con pulsos láser

El *espectro de absorción* se obtiene por transformada de Fourier del tren de pulsos al dominio de frecuencias. En el *dominio temporal*, el paquete de ondas es la convolución de la secuencia de pulsos con la dinámica del estado excitado, mientras que en el *dominio de frecuencias*, el paquete en el estado excitado es simplemente el producto de la envolvente de frecuencias con el espectro Franck-Condon (esto es, el solapamiento entre el estado inicial vibracional y el excitado). Con un pulso tipo  $\delta$ -Dirac, la transformada de Fourier (FT) es una excitación constante afectando por igual a todo el espectro Franck-Condon. Con dos pulsos  $\delta$ -Dirac y un retardo  $\tau$  entre ellos, la FT es un espectro de picos espaciados en  $2\pi/\tau$ . Si la frecuencia es resonante



y el desfase nulo entre pulsos, el espectro de frecuencias estará justamente sobre el espectro Franck-Condon reforzándolo. Si, por el contrario, el desfase es de  $\pi$  (oposición de fase), la frecuencia del espectro de pulsos estará sobre el espectro Franck-Condon anulándolo y dando absorción nula. En el caso de un pulso de duración finita, habrá una envolvente menor que el espectro Franck-Condon total y el proceso de absorción dependerá del solapamiento del espectro de frecuencias con el Franck-Condon, y, por tanto, dependerá de la forma del pulso y de la frecuencia del láser.

#### 6.4 Tratamiento teórico

En sistemas cuya evolución dinámica es coherente, su descripción debe hacerse a través del Hamiltoniano correspondiente en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Como hemos comentado anteriormente, se trabaja en las siguientes aproximaciones:

(1) Separación de la dinámica del sistema material de la dinámica del campo externo. Esto significa *usar* la ecuación de Schrödinger *con la aproximación semiclásica a la interacción* que depende de la amplitud del campo, *suponer* que los efectos dispersivos del medio (el campo externo de la ecuación de Maxwell depende de la polarizabilidad del medio, Mukamel, 1995) son despreciables, es decir, que el campo es intenso y la muestra ópticamente fina; y, finalmente, *suponer* que la interacción sistema-campo es pequeña para poder usar la teoría de perturbaciones.

(2) *Sistema molecular aislado*; es decir, asumir que el sistema está inicialmente en el estado fundamental y despreciar los procesos físicos que indiquen pérdida de coherencia (fluorescencia, colisiones).

(3) Validez de la aproximación Born-Oppenheimer,  $\Psi = \Psi_e(r, R)\Psi_N(R)$ , donde  $\Psi_e$  función de onda electrónica, depende paramétricamente de la coordenada nuclear  $R$ ; es decir, existe un potencial electrónico promedio que interacciona con los núcleos en cada instante del tiempo.

En el caso más simple de dos niveles, donde el espectro de un Hamiltoniano consiste únicamente en dos autovalores,  $\hbar\omega_1$  y  $\hbar\omega_2$ , y unas autofunciones  $|1\rangle$  y  $|2\rangle$ , el Hamiltoniano en ausencia de radiación es diagonal y puede escribirse  $H_0 = \hbar\omega_1|1\rangle\langle 1| + \hbar\omega_2|2\rangle\langle 2|$ . Al encender el láser,  $E(t) = A(t)\cos\omega t$ , de frecuencia resonante,  $\omega = \omega_{12} = \omega_2 - \omega_1$ , acoplamos los dos niveles del sistema de forma que en la aproximación semiclásica y de momento dipolar,  $H = H_0 - \mu_{12}E(t)$ , donde  $\mu_{12}$  es el momento dipolar de la transición del sistema orientado en la dirección de cierta polarización del láser. La ecuación de Schrödinger tiene solución analítica, bien conocida para

la función de onda total, en función de la frecuencia de Rabi,  $\Omega_0 = \mu_{12}A_0/\hbar$ , es decir,

$$|\Psi(t)\rangle = \cos\left(\frac{\Omega_0 t}{2}\right)|1\rangle + i\text{sen}\left(\frac{\Omega_0 t}{2}\right)|2\rangle$$

con lo que la probabilidad de encontrar el sistema en el estado final  $|2\rangle$  oscila permanentemente a la mitad de la frecuencia de Rabi.

Para situaciones más complejas, en que la frecuencia del campo cambia con el tiempo,  $\omega(t) = \omega(0) + \chi t/2$ , donde  $\chi$  es la velocidad de barrido, también existe solución analítica y la probabilidad de transición asintótica viene dada por la fórmula de Landau-Zener.

Cuando el tránsito de paquetes se da entre dos estados vibracionales de diferente estado electrónico, la ecuación de Schrödinger en la aproximación Born-Oppenheimer será

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T + V_1(R) & -\mu_{12}(x)E(t) \\ -\mu_{12}(x)E(t) & T + V_2(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

donde  $V_1(R)$  y  $V_2(R)$  son los potenciales adiabáticos. En este caso también puede hallarse una solución en términos de la frecuencia de Rabi. El problema puede simplificarse introduciendo *potenciales adiabáticos vestidos* y transformaciones unitarias de las funciones que anulan los términos no diagonales del Hamiltoniano.

En el caso de tres niveles, como ocurre en los procesos Raman (sistema  $\Lambda$ , *lambda*) con una frecuencia de bombeo,  $\Omega_p$ , desde el estado  $|1\rangle$  al  $|2\rangle$  y otra de sonda,  $\Omega_s$ , que baja el sistema de  $|2\rangle$  a  $|3\rangle$ , el hamiltoniano en la aproximación de onda rotatoria se escribe

$$H(t) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega_p(t) & 0 \\ -\Omega_p(t) & 2\Delta & -\Omega_s(t) \\ 0 & -\Omega_s(t) & 0 \end{pmatrix}$$

donde  $\Delta = \omega_2 - \omega_1 - \omega_p = \omega_2 - \omega_3 - \omega_s$  es la desintonización. El problema consiste, más que en hallar una solución analítica, en cómo llevar la población de un nivel inicial a otro final, poblando mínimamente el estado intermedio  $|2\rangle$ . Dados los diferentes parámetros de que se dispone, tales como fase del láser, frecuencia variable, amplitud, retardo entre pulsos, fase relativa, etc., será necesario propagar numéricamente los paquetes de ondas frente a esos Hamiltonianos variables.

Existen dos tipos de métodos numéricos para resolver la ecuación de Schrödinger, los basados en la *representación de autofunciones* y los de *propagadores*. Los primeros responden al enfoque tradicional de desarrollo en autofunciones del Hamiltoniano en ausencia de perturbación. Estas bases son de dos tipos: Base finita (FBR) y de variable discreta (DVR, Light, 1982). Una vez conocidos los autovalores del Hamiltoniano, la resolución de la parte temporal es inmediata. Existe también otro método, basado en la *representación de la posición* y no de la energía, llamado de *malla de Fourier* (Balint-Kurti, 1990) que hace un uso muy inteligente del hecho que el operador de energía cinética es diagonal en la representación de momentos (y el operador del potencial en la de coordenadas) operando con funciones en la representación de momentos para la parte cinética y realizando luego una transformada de Fourier, FT, a la representación de coordenadas.

Los métodos de propagadores se basan en la solución formal de la ecuación de Schrödinger

$$\psi(x, t + dt) = e^{iH(t)dt/\hbar}\psi(x, t)$$

donde el término exponencial es el operador de evolución temporal o propagador. Dos son los más usados: método del *operador desdoblado* (*split operator*) de Feit y Fleck (1982) y método de *polinomios ortogonales* con FT de Kosloff (1988). El primero consiste en factorizar adecuadamente el propagador dada la no conmutatividad de los operadores cinético y potencial, de manera que el error sea mínimo. Se elige  $\exp(\gamma H) \approx \exp(\gamma \hat{V}/2) \cdot \exp(\gamma \hat{T}) \cdot \exp(\gamma \hat{V}/2)$ . El segundo método desarrolla el propagador en el conjunto de polinomios de Chebyshev, empleando la FT para diagonalizar fácilmente el operador de energía cinética en la representación de momentos.

## 6.5 Experimentos en dinámica reactiva

Los experimentos más famosos que significaron el nacimiento de la Femtoquímica y cuya trascendencia determinó la concesión del Premio Nobel de Química de 1999, fueron realizados por el grupo de A. Zewail, como queda dicho al principio de este capítulo.

Desde comienzos de los 80 hubo un gran desarrollo de las técnicas experimentales láser que posibilitaron la obtención de pulsos estables desde el rango de los picosegundos hasta unos pocos femtosegundos empleando láseres de estado sólido (titanio-zafiro), fundamentalmente gracias al esfuerzo de Shank (1986), Nelson (1989), Fleming (1986), Wiersma (1993), etc.

En opinión del propio Zewail, estos experimentos de Femtoquímica significan entrar de lleno en la Dinámica Cuántica de los procesos reales, ya que no se trata sólo de poblar o despoblar niveles (lo cual sería Cinética más que Dinámica) sino de preparar paquetes de ondas que se mueven en esos niveles.

Tal como se indicó al final del apartado de Dinámica de dispersión, la observación directa del estado de transición (cuyo logro ha constituido el gran hito de la Cinética Química de finales del siglo XX) requiere una resolución temporal de unos pocos femtosegundos. En efecto, para una resolución de  $0,1 \text{ \AA}$ , cuando la velocidad de la partícula es  $\approx 10^5 \text{ cm/s}$ , se requiere a partir de  $\Delta x = v\Delta t$ , un intervalo  $\Delta t$  de 10 femtosegundos. Zewail y colaboradores (1987,1988) utilizaron láseres ultrarrápidos que producían pulsos de fotones de unas decenas de femtosegundos. Para conseguir la película estroboscópica de la reacción química en el espacio real, un primer pulso láser de bombeo excita las moléculas, iniciándose la reacción en ese momento (absorción instantánea) como origen de tiempos; es decir, el paquete de ondas comienza a moverse en la superficie superior. Con un retardo de unos cuantos femtosegundos se dispara un segundo láser de sonda, que baja el paquete a la superficie fundamental en otra posición distinta de la inicial, pulso láser que tiene características de longitud de onda y energía tales que permiten detectar los productos o especies en tránsito (estado de transición). Repitiendo numerosas veces el proceso con los dos pulsos láser a diferentes tiempos de retardo entre ambos (cada vez se obtiene una imagen congelada) se puede obtener la visión estroboscópica de la molécula evolucionando en el estado excitado. La coherencia en fase de cada fuente de radiación y el control del desfase entre ambas, provocan una coherencia en fase en cada molécula ( $\Delta x = 0,05 \text{ \AA}$ ) y también en el conjunto de moléculas.

Esta técnica fue aplicada inicialmente por Zewail y colaboradores (1987) al investigar la ruptura de la molécula de cianuro de yodo (ICN) en sus fragmentos yodo (I) y radical ciano (CN). En este primer estudio se midió no sólo el tiempo total de la reacción (en torno a 200 fs), sino que también se pudo seguir la evolución del complejo activado en el que el enlace químico se está rompiendo. En un segundo experimento, Zewail y col. (1988) estudiaron la fotodisociación del yoduro de sodio (NaI) en una superficie excitada proveniente del cruce prohibido a  $6,9 \text{ \AA}$  de dos superficies, una iónica (muy profunda y estrecha, que a energías bajas es la fundamental) y otra covalente (poco profunda y más ancha). A distancias menores de  $6,9 \text{ \AA}$ , el paquete se mueve en la superficie covalente, pero en torno a ese punto existe una probabilidad de cruce a la otra superficie iónica. Se observa que si los átomos de Na y I se aproximan en la superficie covalente, se repelen entre sí,

en especial a distancias cortas, mientras que sus iones  $I^-$  y  $Na^+$  se atraen mutuamente. En este experimento el láser de bombeo excita la molécula de NaI, propagando un paquete de ondas desde una distancia de  $2,8 \text{ \AA}$  en la superficie covalente. La evolución temporal y espacial del paquete de ondas es sondeada a distintos tiempos por un segundo pulso láser, detectándose la fluorescencia del fragmento Na o de los complejos activados  $NaI^\ddagger$ . No todos los complejos activados se disocian en Na y I, sino que existe una probabilidad finita de que, cuando se alcanza la zona de cruce entre ambas curvas, pasen a la curva iónica. De hecho los complejos sobreviven aproximadamente diez oscilaciones antes de disociarse completamente en sus fragmentos atómicos. Estos experimentos fueron reproducidos por Engel y Metiu (1989) mediante simulación dinámica de paquetes de ondas.

Posteriormente el grupo de Zewail ha estudiado una gran variedad de reacciones químicas, tanto en fase gas como condensada, unimoleculares (disociaciones, isomerizaciones, tautomerizaciones, transferencias de protón y electrón, reacciones retro Diels-Alder, etc.) y bimoleculares ( $H+CO_2 \rightarrow OH+CO$ ,  $Br+I_2 \rightarrow BrI+I$ ), así como procesos más complejos como los involucrados en el mecanismo de la visión. Así, Pedersen, Bañares y Zewail (1992) demostraron que el doble enlace  $C=C$  del cis-estilbeno se debilita cuando el primer láser excita la molécula al primer estado electrónico excitado, permitiendo que el paquete de ondas generado evolucione hacia la rotación sincronizada de ambos anillos bencénicos hasta alcanzar en unos 300 fs un estado de transición a  $90^\circ$  y dar como producto el isómero trans. Este movimiento coherente de torsión del doble enlace está acoplado con movimientos vibracionales en otras coordenadas angulares relevantes de la molécula y ha sido observado también con posterioridad en la molécula retinal, que forma parte del pigmento rodopsina responsable de la visión humana (Shank, 1988).

Otros muchos investigadores en USA (Dantus, Nelson, etc.) y Alemania (Gerber, Manz, etc.) tanto experimentales como teóricos, han llevado a cabo importantes contribuciones en este campo, que actualmente está en fase expansiva (ver *Proceedings* de los congresos bienales de Femtoquímica desde 1993).

## 6.6 Control de la Dinámica Molecular mediante pulsos láser

Uno de los sueños más largamente esperados por los químicos es conseguir romper y formar enlaces selectivamente en una molécula, mediante manipulación de fotones provenientes de un láser. Desde su aparición (1960) los

láseres han sido considerados la herramienta idónea para ello; en definitiva, para controlar las reacciones químicas, es decir, controlar de forma coherente el movimiento de núcleos y electrones mediante fotones.

La ruptura selectiva de enlaces en moléculas poliatómicas fue una búsqueda prolongada y fallida durante 30 años (Zewail, 1980). El esquema básico era simple: elegir la frecuencia de un modo local asociado a un enlace y bombear intensamente con un láser sintonizado a dicha frecuencia hasta que el enlace se rompa. La dificultad del problema estriba en que la energía depositada localmente se puede distribuir más rápidamente en toda la molécula a través de acoplamientos con otros modos, lo que hemos llamado IVR, destruyendo la selectividad del proceso.

Por otra parte, la excitación multifotónica hasta disociación con campos láser intensos en el infrarrojo (IR), que implica la absorción de muchos fotones, se logró experimentalmente en la década de los 70 (Letokhov, 1975). La aplicación de este proceso en moléculas de cuatro y más átomos implica un bombeo coherente de varios fotones (tres o cuatro) simultáneos (proceso no lineal) seguido de un bombeo incoherente de muchos más (desde 10 a varias docenas) pero ahora consecutivos hasta el continuo de disociación. El proceso es muy poco específico en la energía de los productos o fragmentos por la dificultad de controlar el número de fotones absorbidos. En el caso particular de la absorción multifotónica, con fotones del visible o ultravioleta, se obtiene la ionización multifotónica que puede ser resonante o no resonante.

Los procesos dinámicos cuánticos son procesos de ondas, sujetos por tanto a interferencias constructivas y destructivas. La selectividad de una excitación viene asegurada por la coherencia de las ondas que describen el comportamiento de átomos y moléculas. Como hemos comentado anteriormente, cuando se trabaja con pulsos láser ultracortos (del orden de varios femtosegundos) existe una distribución continua y coherente de componentes Fourier de diferente longitud de onda dentro de la anchura espectral del pulso. Cuando una molécula se excita por un pulso láser, se crea un paquete de ondas que da cuenta del movimiento de la molécula en un estado coherente que es una superposición de estados excitados y evoluciona con el tiempo.

El objetivo de un proceso de *control cuántico*, consiste en alterar esa superposición de estados de forma que la interferencia constructiva máxima ocurra a lo largo del camino de reacción deseado, mientras que las destructivas lo hagan en el resto de caminos. De esta forma, se consigue el control selectivo.

Un tren de pulsos desplazados en fase pueden modular una excitación dado que el análisis de Fourier permite descripciones en dominios de fre-

cuencia y tiempo. La combinación de estas dos descripciones proporciona mejor visión del fenómeno que cualquiera de ellos por separado. Scherer y otros (1990) demuestran que la excitación producida en la molécula de  $I_2$  por un par de pulsos, oscila dramáticamente al aumentar el retardo entre los pulsos. En la representación del dominio temporal, el primer pulso prepara un paquete de ondas que evoluciona en el estado excitado hasta que el segundo pulso crea una imagen de interferencia al hacer caer parte de la población al estado fundamental. La representación equivalente, en el dominio en frecuencias, busca los componentes Fourier asociados al par de pulsos separados por un retardo que puede variarse. En esta representación, el experimento del  $I_2$  fue la primera demostración de la espectroscopía por FT de un espectro de absorción. En el apartado sobre *Espectro de absorción* (en conceptos básicos) hemos dado la generalización del comportamiento en función del retardo.

En general, en el control de la dinámica cuántica, lo que se busca son esquemas para optimizar el rendimiento de la transferencia de población entre niveles vibracionales de moléculas, a través de la interacción coherente de esos movimientos vibracionales y las características de modulación de amplitud, frecuencia y fase del campo láser, es decir, a través de efectos de interferencias cuánticas. El control cuántico se puede aplicar a reacciones unimoleculares mediante esquemas de bombeo y sonda (*pump and probe*) de Tannor, Rice y Kosloff (1985-86) también llamados de *control o transferencia de amplitud*, donde esta transferencia no es sensible a si está en fase o fuera de fase con la amplitud preexistente. Estas contribuciones teóricas tuvieron especial relevancia en el nacimiento de la Femtoquímica. También puede emplearse el método de *control de fase y amplitud* de Scherer (1990) que hemos descrito más arriba. Brumer y Shapiro (1986) propusieron el método de *control coherente* a través del uso de dos caminos con frecuencias muy distintas, donde la probabilidad de cada camino es proporcional al cuadrado de la suma de amplitudes de transición desde el estado inicial al final (este método es equivalente a la difracción en doble rendija).

Para preparar moléculas en estados cuánticos específicos se pueden usar métodos tipo Raman estimulado (Bergmann, 1998) llamados STIRAP (*Stimulated Raman via Adiabatic Passage*) que en sistemas de tres niveles tipo  $\Lambda$  (*lambda*) consiguen una gran eficacia lanzando primero el láser de sonda para despoblar el estado intermedio antes del láser de bombeo (método anti-intuitivo). El método APLIP (*Adiabatic Passage via Light Induced Potential*) fue propuesto por Garraway y Suominen en la década de los ochenta como un extensión del método STIRAP para campos intensos y procesos de absorción de dos fotones. Chelkowski, Bandrauk y Corkum (1990) em-

plearon una variante de los métodos ARP (Adiabatic Rapid Passage) que podemos llamar *vibrational ladder climbing* para pasar a niveles altos con campos fuertes.

Se ha ideado además un esquema general variacional especialmente útil que trata de optimizar el rendimiento teniendo en cuenta una serie de restricciones, llamado *Algoritmo de control óptimo* (Rabitz, 1988). Finalmente, también se han ideado algoritmos evolutivos que van adaptando las características del pulso al efecto deseado (Gerber, 1998).

Los métodos de control se han aplicado no sólo en fase gas sino también en fases condensadas (líquidos, sólidos) y superficies.

Puede darse una clasificación general de los métodos de control descritos, de la forma siguiente (Solá y otros, 2002):

- Métodos a posteriori, basados en principios variacionales como los algoritmos de control óptimo.
- Métodos a priori o físicos, basados en la validez de la descripción suministrada por el hamiltoniano molecular.
  - Modelos impulsivo y perturbativo en representación de coordenadas, para estudiar la dinámica a tiempos cortos.
  - Modelos adiabático y perturbativo en representación de energía, para estudiar la dinámica a tiempos largos.
    - \* Esquema perturbativo con control de amplitud y fase: control coherente
    - \* Esquemas adiabáticos: (i) control de amplitud y frecuencia de barrido para tres estados del sistema Raman: CARP (*Chirped Adiabatic Rapid Passage*); (ii) control de amplitud y retardo: STIRAP y APLIP.

## 6.7 Femtoquímica y Attofísica

El desarrollo de fuentes láser de femtosegundo permite estudiar la dinámica en moléculas, sólidos y en fenómenos de catálisis (superficies). Se espera que el desarrollo de fuentes de attosegundo permitirá estudiar el movimiento de los electrones. Las oscilaciones en attosegundos caen en la zona de los Rayos X, y, empleando fuentes de haces de luz láser de 1,2 fs de periodo sobre gas Argon, se ha conseguido obtener fotones de Rayos X a diferentes frecuencias. La mayoría de estas frecuencias se cancelan entre sí por interferencias destructivas, pero se obtiene un pico único (en vez de varios como sería lo normal) de frecuencias cuya duración de pulso no es fácil de determinar (Krausz



y otros, 2001, 2002). Lanzando este pulso, juntamente con el del láser empujado para crearlo, sobre un gas de kripton, se consigue probar (midiendo la energía cinética de los fotoelectrones del kripton que viene modulada por la combinación específica de ambos haces) que la duración del pulso de Rayos X es menor de la mitad del ciclo del láser inicial, es decir, 650 attosegundos, y que el tiempo de emisión de los fotoelectrones del kripton es menor de 150 attosegundos.

Por otra parte, recordando que la localización espacial del paquete de ondas es compatible con el desparramo de la energía, es decir, por una parte  $\Delta x = v\Delta t$  y por otra  $\Delta E\Delta t = \hbar$ , observamos que a  $\Delta t = 1$  fs le corresponde una imprecisión en la energía de 4 eV, equivalente a la energía de un enlace químico fuerte. Por tanto, existe un *límite natural temporal para la Química, y la Biología* y es el *femtosegundo*. La Química trata de romper y formar enlaces y hemos visto cómo se puede incluso detectar el Estado de transición. Si los puntos estroboscópicos en el camino de reacción están espaciados  $0,1 \text{ \AA}$ , a una velocidad de partícula de  $v \approx 10^5 \text{ cm s}^{-1}$  le corresponde un tiempo de  $10^{-14} \text{ s} = 10 \text{ fs}$ . En efecto, las frecuencias de vibración más rápidas en Química corresponden a 10 fs de período. En Biología, los movimientos torsionales son más lentos, y más lento aún es el plegamiento de proteínas y otras reorientaciones a gran escala. Sin embargo, aún en este caso, no se pueden despreciar detalles dinámicos que ocurren en la escala del femtosegundo como ocurre con los procesos primarios de la Fotosíntesis y en los mecanismos de la visión, que condicionan la evolución posterior en el tiempo.

Por todo ello, y sin olvidarnos de la famosa frase de Dirac (1929) de que toda la Química y gran parte de la Física están contenidas en la ecuación de Schrödinger, es decir, que toda la Química es Mecánica Cuántica, podemos ahora decir que toda la Química puede explicarse desde la Femtoquímica o mejor desde la Femtodinámica Cuántica, en cuanto que la escala temporal de los movimientos de los núcleos en la molécula es del orden de unos pocos femtosegundos.

El entronque con la Física es claro: de la Femtoquímica pasamos a la Attofísica sin solución de continuidad. No hay Attoquímica. Los electrones se mueven en las órbitas de Bohr de hidrogenoides con una velocidad  $v = (Z/n)\alpha c$ , a la que corresponde un periodo de  $\approx 150$  attosegundos en la primera órbita que es la más rápida. Esto sin duda permitirá seguir al electrón en órbitas muy alejadas y también en estados Rydberg de moléculas.

Por otra parte, los químicos siguen persiguiendo al electrón, pero no en órbitas atómicas físicas, sino solvatado, en disolución. La *cuasiespecie electrón solvatado* se estudia en experimentos de tres pulsos (ionización, bombeo

y sonda) excitando de un estado  $s$  a un estado  $p$  (estos estados no son atómicos, sino de cavidad, donde la función de onda radial estacionaria es una función combinación lineal de funciones de Bessel y el número cuántico  $l$  no tiene la restricción superior de  $l_{max} = n - 1$ , sino que a  $n = 1, l = 0, 1, 2, \dots$ ) y siguiendo la dinámica de solvatación al cambiar la forma y orientación de la cavidad. Por otra parte, aún no se ha observado el espectro vibracional del electrón solvatado en un estado excitado.

También se puede estudiar la Dinámica del electrón en superficies metálicas, comprobándose que los tiempos de vida de los huecos electrónicos (*electron holes*) en las bandas electrónicas de superficies de metales nobles son del orden de decenas de femtosegundos (Kliwer y otros, 2001).

## 6.8 Recapitulación

La Cinética Química comenzó con los olores de las corrupciones orgánicas y los sabores de los destilados de las fermentaciones (olfato y gusto son los sentidos químicos por excelencia).

La *Cinética fenomenológica cuantitativa* va desde Wilhelmy (1850) a Arrhenius (1889) y define el concepto de *constante cinética*. En una reacción unimolecular, la constante cinética mide la desaparición relativa de población en la unidad de tiempo, desaparición que es constante en el tiempo y compatible con el hecho de que la variación absoluta sea proporcional al número de moléculas que quedan en cada instante por reaccionar.

La *Cinética Boltzmann molecular* (1889-1955) define la constante cinética como función de la temperatura en el caso del *ensemble* canónico  $k = A(T) \exp(-E_a/RT)$ . Para reacciones bimoleculares, la teoría de colisiones identifica el *factor preexponencial* de la velocidad de reacción con el *volumen del cilindro de colisión* multiplicado por el número de choques, y el *factor exponencial* con la fracción de moléculas que poseen una energía superior a cierta energía umbral dinámica  $E^0$ . En la teoría del estado de transición (TST), la constante cinética es la constante de equilibrio entre los reactivos y el complejo activado multiplicada por la frecuencia de paso en la dirección de los productos,  $k_B T/h$ . Los valores obtenidos para la expresión de la velocidad de reacción en teoría de colisiones son, por tanto, menores que la frecuencia de colisión por molécula ( $\approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) multiplicada por la densidad en número, en, al menos, el factor  $\exp(-E_0/k_B T)$  (sin tener en cuenta el factor estérico).

La *Dinámica Molecular de las reacciones químicas* (1<sup>a</sup> etapa, desde 1955) abandona la idea del colectivo canónico y se centra en la teoría cuántica

o clásica de *dispersión*. En la teoría cuántica se resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y se obtienen las secciones eficaces diferenciales y totales. La estructura del *espacio fásico* es muy sencilla con órbitas en torno a puntos fijos estables (elípticos), e inestables (hiperbólicos),  $p = \pm[2m(E - V(r))]^{1/2}$ . La irreversibilidad del proceso reactivo viene explicada por la inestabilidad del movimiento en torno a los puntos de silla (puntos hiperbólicos). Los tiempos de estos eventos reactivos de colisión única son del orden del  $10^{-12}$  s o menores.

La *Dinámica Intramolecular* (IVR, 2ª etapa, desde 1970s) introduce la teoría cuántica de transiciones no radiativas y la teoría clásica de la dinámica no lineal. El concepto de espacio fásico en sistemas conservativos (o el equivalente en la función de Wigner o de Husimi en cuántica) es ahora fundamental. El sistema visita en *un vuelo sin motor* (energía constante) todas las celdillas de dimensión  $\hbar^f$  ( $f$  es en número de grados de libertad) si es ergódico. La irreversibilidad se alcanza si, dentro de la jerarquía del caos, el sistema es un sistema de mezcla. Los tiempos de estos procesos caen por debajo del picosegundo, es decir son del orden de  $10^{-13}$  s.

La *Dinámica Intermolecular en fases condensadas* emplea las dinámicas de Liouville (sistema conservativo de molécula más baño) o de Langevin (molécula con fricción y fuerzas al azar). En Mecánica Estadística se trabaja con las ecuaciones de Fokker-Planck o similares para seguir la evolución de la función de distribución. Ambas formulaciones (dinámica de Langevin y estadística de Fokker-Planck) son equivalentes. El espacio fásico de este sistema no conservativo presenta manantiales y sumideros, y las trayectorias tienen forma de espirales, ciclos límites, etc. Los tiempos de estos procesos son siempre mayores que los que da la TST (sólo efectos estáticos), ya que los efectos dinámicos producen recruces, y son del orden de  $10^{-11}$  s en procesos de isomerización.

Finalmente, la *Femtoquímica* usa la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para propagar paquetes de onda coherentes. La irreversibilidad en Mecánica Estadística se debe a lo altamente improbables que son las condiciones iniciales del sistema que evoluciona a visitar todo el espacio fásico compatible con la ecuación de la energía. En Femtoquímica hay una *selección directa del estado final* por interferencia constructiva ente varios caminos. No se visitan todos los estados compatibles con la ecuación de la energía, a lo que corresponde (ver Cinética Boltzmann) una probabilidad de reacción  $P(t)$  exponencial,  $P(t) = k(E) \exp[-k(E)t]$ , sino que ahora la probabilidad de reacción es el cuadrado de la amplitud de transición entre los estados inicial  $\varphi_i$  y final, que es el paquete  $\psi_f(t)$ ,  $P(t) = |\langle \varphi_i | \psi(t) \rangle|^2$  (recordar, p.e. las pulsaciones cuánticas), donde la anchura espectral del

paquete viene condicionada por la anchura temporal del pulso láser. Los tiempos que se pueden discriminar están en la zona de  $10^{-14}$  s, es decir, 10 fs.

## 7. QUÍMICA BUSCANDO LA BIOLOGÍA

Establecido el engarce entre los procesos físicos y químicos, queda sin duda la otra parte, que es la conexión con la Biología y, en general con la complejidad.

Aunque los paradigmas y leyes de la Biología son independientes de la Química y no pueden reducirse a ella (piénsese por ejemplo en las leyes de Mendel), sin embargo, en primer lugar, tienen un fundamento en la Física y en la Química (en frase de R. Feynman: no hay nada que hagan los seres vivos, que no pueda entenderse desde el punto de vista de estar constituidos por átomos y moléculas que actúan según las leyes de la Física), y en segundo lugar, la materia viva representa un campo de aplicación muy fértil para la Química en el sentido de que puede aprenderse mucha química estudiando biología, ya que ésta saca partido al máximo de las leyes de aquella. No es poco por otra parte el servicio que la Química puede hacer a la Biología.

En Biología y en Bioquímica hay que combinar la Dinámica Química con la Estadística. En primer lugar los movimientos atómicos de las moléculas siguen ocurriendo en la escala de tiempo de los femtosegundos. Esto es especialmente evidente en las reacciones en disolución acuosa y en los movimientos conformacionales de moléculas individuales, como vamos a ver. Por otra parte, la estadística juega un papel importantísimo dada la complejidad de la estructura de las moléculas biológicas. No basta con un tratamiento de los colectivos clásicos de la Mecánica Estadística, debemos introducir conceptos nuevos como el desorden estático y el dinámico.

No vamos a hablar de reacciones oscilantes (Belusov-Zhabotinsky, 1958) ni de la combustión (Hidrodinámica y Cinética Química), ni de la catálisis en todas sus variantes. Dejamos también aparte el complejo mundo de las reacciones orgánicas (nucleófilas, electrófilas; sustitución, adición, eliminación), reacciones que, en su mayor parte, a diferencia de las reacciones bioquímicas, transcurren en medios no acuosos.

Las reacciones de la Bioquímica son, en general, *reacciones nucleófilas en medio acuoso casi neutro*, y aunque son de una gran complejidad debido a la estructura y al elevado peso molecular de los reactivos (proteínas, nucleótidos), los tipos son sólo unos pocos, en comparación con la variedad de la Química Orgánica. Sin embargo, como vamos a mostrar en el ejemplo de la fotosíntesis, la Química debe mucho a la Biología y no sólo al revés.

Dada la complejidad de los procesos bioquímicos, aunque el paradigma estructura-función debería evolucionar, hoy en día, hacia el de estructura-dinámica-función, muchas veces, cuando en Bioquímica se habla de Dinámica, se está uno refiriendo a los *mecanismos cinéticos de un metabolismo*, ya que

pensar en una verdadera *Dinámica Molecular* incluyendo todos los átomos (o incluso sólo aquellos que participan en el centro reactivo) es una tarea formidable, todavía fuera del alcance de un tratamiento por los ordenadores más potentes.

Ejemplos de la complejidad de la *Bioquímica Estructural* están en la mente de todos (genoma humano), pero no son quizás los más complicados que se hayan resuelto o que queden por resolver. La determinación de la estructura de un ribosoma, con sus dos unidades (grande y pequeña) lograda recientemente (Steitz y Moore, 2000) por difracción de rayos X, se une a una larga historia de éxitos de esa técnica: Ahora la masa molecular es  $2,6 \cdot 10^6$  daltons, en la que aparecen implicados 3043 nucleótidos.

Vamos a presentar algunos de los ejemplos donde se pone de manifiesto la complejidad de las reacciones químicas en la interfase de la Química y la Biología.

## 7.1 Ideas dinámicas sobre el agua líquida

La mayoría de las reacciones bioquímicas (no así las de la Química Orgánica) tienen lugar en disolución acuosa; la vida, tal y como la conocemos, es impensable sin el agua. Sin embargo, el agua no es un disolvente inerte, sino muy polar y casi toda la Electroquímica está fundada en fenómenos que ocurren en ella.

En primer lugar están los problemas de *autoionización del agua*  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  y de la *elevada movilidad* de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hidronio) y  $\text{OH}^-$  (oxhidrilo). En el agua neutra sólo una de cada  $10^7$  moléculas está dissociada (pH=7). La disociación iónica de una molécula de agua hay que explicarla en *un primer paso*, por fluctuaciones raras de la energía de solvatación o fluctuaciones poco probables del campo eléctrico que da lugar a la disociación del enlace oxígeno-hidrógeno. Una vez formados protón e hidroxilo, ocurre una transferencia de protones a lo largo del *hilo o cable quebrado de enlaces de hidrógeno* (estructura cuasicristalina del agua) y ambos iones se separan por tres o más moléculas de vecinas. Desde Grotthuss (1806) se admite que *el transporte de iones en el agua ocurre más por transferencia protónica que por traslación molecular*, lo cual se exige para poder explicar la excepcional movilidad de los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A continuación tiene que ocurrir *un segundo evento*, y es que el hilo o cable quebrado en zig-zag de enlaces de hidrógeno, que conecta los dos iones de signo opuesto, se rompa (proceso este que ocurre una vez cada picosegundo,  $10^{-12}$  s) para que haya una recombinación rápida. Con esta coincidencia de eventos, el sistema cruza el estado

de transición y se produce la reacción de *autoionización inducida*. Todavía no se ha logrado observar el decaimiento de esta población transitoria, pero se supone que es de unos 100 femtosegundos.

En segundo lugar, el comportamiento de otros iones heterogéneos en agua se ha estudiado por espectroscopía de pulsos láser IR de femtosegundos, encontrándose que el movimiento de la capa de solvatación de los iones es lento comparado con la dinámica del enlace de hidrógeno en agua pura. Estudios teóricos con el modelo del oscilador browniano (Mukamel 1995) llevan a la conclusión de que el *tiempo de correlación* en el que el enlace de hidrógeno se modula estocásticamente es del orden de 500 fs para el oscilador O-H...O y entre 20 y 50 veces mayor para el oscilador O-H...Y, correspondiente a cualquier otro ion distinto del protón.

## 7.2 Estudio de moléculas individuales

Existen numerosas técnicas tanto para la *detección* de moléculas individuales, tales como los métodos de barrido sobre superficies (basados en el microscopio de efecto túnel) y los métodos ópticos de campo cercano (Duffieux, 1946) en disolución, como para su *manipulación*, destacando entre estos últimos las trampas ópticas, trampas eléctricas y técnicas de flujo (Orrit, 1999).

Así se ha podido medir, en un experimento de estiramiento la fuerza de la cadena de la enzima ARN-polimerasa. También se ha medido la fuerza de torsión para desenrollar el ADN. Así mismo se ha estirado la cadena de un polisacárido unido en un extremo a un *anclaje covalente* y en el otro a la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM), obteniéndose que la fuerza de los enlaces covalentes carbono-silicio es de 2 nanonewtons y la del enlace azufre-oro de 1.4 nanonewtons.

Las pinzas o trampas ópticas explotan el hecho de que la luz ejerce una fuerza sobre la materia. Partículas dieléctricas, como las bacterias, son atraídas y atrapadas cerca del centro del haz láser que se ha enfocado con la lente objetivo de un microscopio (Zare, 1997). El enfoque que se consigue es del orden del femtolitro (un cubo de  $1\mu\text{m}$  de arista). Así se ha observado, con ayuda de un microscopio de fluorescencia, la rotación de flagelos bacteriales, donde la subunidad  $F_0$  hidrofóbica de la  $F_0F_1$ -ATP sintasa está embebida en la membrana mitocondrial, mientras que la unidad hidrofílica  $F_1$  es la que rota. También se ha seguido el transporte de una *vesícula* por una molécula de *kinesina* a lo largo de un microtúbulo, y se ha visto cómo una molécula individual de *miosina* estira un filamento muscular atado a sus extremos (ver Science 1999, 283, 12 de Marzo).

### 7.3 Motores moleculares y Motilidad

El movimiento de los seres vivos, tanto traslacional como posicional está causado, en último término, por reacciones químicas más o menos rápidas que implican cambios conformacionales producidos por los llamados motores moleculares en moléculas ancladas a partes rígidas del organismo.

Mediante técnicas, unas veces de *espectroscopía de absorción* resuelta en el tiempo y de *fluorescencia* en otras, se puede obtener información de procesos dinámicos en que actúan *motores moleculares*. El combustible de estos motores puede ser químico (como en la miosina y kinesina), fotoquímico (como en rotaxanos), electroquímico, etc. Los motores moleculares son de varios tipos: a) *lineales o lanzaderas*, como la actina-miosina, que provocan contracciones y estiramientos de músculos; b) *Rotatorios* como la ATP-asa y similares; c) *Muelles biológicos*, que resultan de la hidrólisis de nucleótidos o del enlace de un ligando; d) Tornos dentados con escape (*ratchets*) biológicos, alimentados por movimientos brownianos de filamentos que se polimerizan (adicionando subunidades de ATP-actina al extremo del filamento) realizando el cambio conformacional asociado a la hidrólisis del nucleótido.

Los *movimientos de los músculos* están guiados por *motores moleculares lanzaderas* que se mueven unidireccionalmente a lo largo de polímeros de proteína (actina o microtúbulos). La *miosina* del músculo, descubierta en 1864, ha servido de modelo para entender la motilidad durante décadas, mientras que la *kinesina*, descubierta en 1985, es en comparación relativamente nueva.

La *kinesina* es un motor que puede realizar varios cientos de pasos sobre un microtúbulo sin desatarse, mientras que la *miosina* del músculo sólo ejecuta un simple golpe y, a continuación, se disocia. La *miosina* forma un complejo con la actina, el cual es disociado por el ATP, y el golpe de fuerza está asociado a la cesión de fosfato después del paso hidrolítico. La *kinesina*, por el contrario, camina a saltos (de unos 80 Å) sobre el filamento de un microtúbulo, ayudada por un cambio configuracional en el puente (neck-linker) de la misma. Para que los motores produzcan movimientos hacia adelante, el ciclo de hidrólisis del ATP debe estar conectado a un ciclo de cambio conformacional (Vale y Milligan, 2000).

En los *ratchets*, al contrario que en los muelles biológicos y lanzaderas, el movimiento, *v.g.* motilidad en una célula, se produce simplemente por crecimiento, y el papel de los cambios conformacionales es más sutil, y está asociado a cambios en la cinética de polimerización. La dinámica browniana



de estos sistemas está gobernada por una ecuación tipo Fokker-Planck (arrastré y difusión) que contiene, además, un término cinético de crecimiento del polímero (Peskin, 1993).

## 7.4 Paradigma Estructura-Dinámica-Función

La *dinámica macromolecular* es esencial para captar y soltar ligandos por los receptores moleculares, así como para explicar la actividad catalítica de las enzimas, etc.

Los *movimientos* de una proteína en general (enzimas, hormonas, etc.) están determinados por su estructura, y, generalmente, las acciones de una proteína se discuten en términos de estructuras estáticas, pero es obvio que la *función* requiere movimiento, por lo cual el *paradigma "Estructura-Función"* sería incompleto sin la Dinámica. No obstante, confirmar las *interrelaciones entre movimientos, actividad biológica y estructura* es muy problemático en general, porque es difícil muchas veces observar las tres características simultáneamente. La velocidad de interconversión de una proteína entre diferentes estados es difícil de manipular experimentalmente de forma que no se afecte su actividad. Estas complejidades significan que sólo puede hablarse de *correlaciones entre dinámica y actividad de una proteína*.

El cambio de actividad de una proteína puede explicarse por dos modelos: a) Cambio rápido inducido y b) Desplazamiento de población o de activación alostérica (Monod, 1963, 1965). La resonancia magnética nuclear (RMN) puede discriminar entre ambos, pues es una herramienta poderosa para detectar la dinámica conformacional de proteínas con resolución atómica, y, en particular, los equilibrios conformacionales. Sin embargo, identificar movimientos funcionalmente importantes requiere combinar las informaciones estructural, dinámica y funcional.

La dinámica de reacciones de proteínas está siendo estudiada profusamente (Karplus, 2000), tanto en reacciones de formación y ruptura de enlaces, como de cambios conformacionales (plegamientos, etc.) Recientemente se ha visto (Baker, 2000) que la estructura de una proteína y su plegamiento están en gran medida determinados por la *topología del estado plegado nativo*, en el sentido que proteínas con muchos contactos directos entre grupos atómicos de zonas próximas de la cadena tiendan a plegarse mucho más rápidamente que aquellas con muchos contactos no locales entre grupos atómicos de zonas alejadas de la cadena.

Un tratamiento estadístico especialmente útil en la cinética de las reacciones bioquímicas, por ejemplo, en la recombinación de ligandos en la

mioglobina (Agmon y Hopfield, 1983), es el que resume el físico Zwanzig (1990), que distingue entre *desorden estático* (diferentes moléculas del conjunto poseen diferentes barreras de activación) y *desorden dinámico* (el valor de la barrera de activación de una molécula varía con el tiempo). En el primer caso, para una cinética de primer orden, tenemos

$$\frac{dc}{dt} = k(B)c,$$

donde  $k(B)$  depende de la barrera según  $k(B) = k_0 \exp(-B/k_B T)$ . La dependencia temporal media de la concentración será función de  $\rho(B)$ , función de distribución de las barreras, según:

$$\langle c(t) \rangle = c_0 \int dB \rho(B) e^{-k(B)t}$$

que no es da una dependencia exponencial como sería en el caso más simple de barrera única,  $c(t) = c_0 \exp(-kt)$ . Sin embargo, en la situación de *desorden dinámico* la expresión resulta ser:

$$c(t) = c_0 \exp\left\{-\int_0^t ds k[B(s)]\right\}$$

donde, si  $B$  fluctúa rápidamente, se puede definir una constante temporal promedio  $\langle k \rangle$ , con lo que se recupera la caída exponencial  $c(t) = c_0 \exp(-\langle k \rangle t)$ . Si en cambio  $B$  fluctúa lentamente, se obtiene la misma expresión que en el caso del desorden estático  $\langle c(t) \rangle = c_0 \langle \exp[-k(B)t] \rangle$ . La dificultad se plantea en los casos intermedios, ni rápidos ni lentos. Entonces, si el desorden es discreto, hay que acudir a la ecuación maestra (*master equation*) y, si es continuo, a las ecuaciones de Langevin o Liouville que hemos tratado en el caso de reacciones en fase condensada.

## 7.5 Fotosíntesis o la Biología buscando la Química

En el apartado de Femtoquímica, veíamos cómo *manipulando fotones*, que son partículas elementales que median en las interacciones electromagnéticas entre núcleos y electrones, *lográbamos mover los núcleos (paquetes de ondas) a nuestro antojo* en el campo de potencial medio de los electrones (conservando aún la aproximación de Born-Oppenheimer). Ahora estamos en el proceso inverso, que la Naturaleza, la vida, la estructura nos devuelve con un grado de complejidad inusual. Son ciertas estructuras (sistema doble de antenas colectoras de luz con un centro de reacción) en los cloroplastos de

células eucariotas de plantas verdes, y en células procariotas fotosintéticas (algas y bacterias) las que atrapan fotones de luz solar (en un cierto intervalo de longitudes de onda) en forma de excitación electrónica en moléculas de clorofila, que luego se traduce en una transferencia de electrones en el centro de reacción, lo que da lugar a una diferencia de potencial que dirige las reacciones bioquímicas subsiguientes que conducen a almacenar energía química en forma de carbohidratos. En todo este proceso es la Biología, la estructura la que condiciona la dinámica química del proceso de fotosíntesis.

La estructura de los sistemas de antenas colectoras de luz de distintos tipos de bacterias ha sido varias veces portada de revistas como Nature (6 abril 1995), Physics Today (agosto 1997) y otras, en la pasada década.

La fotosíntesis produce  $10^9$  toneladas de carbohidratos, equivalentes a cinco veces el consumo humano anual de energía. La fotosíntesis proporciona el alimento de los seres vivos, nos ha dejado los combustibles fósiles, ha cambiado la composición de la atmósfera terrestre y, como consecuencia, ha condicionado toda la evolución biológica posterior a ese cambio.

No nos vamos a referir al proceso global de fotosíntesis (reducción del  $\text{CO}_2$  y oxidación del  $\text{H}_2\text{O}$  para dar carbohidratos desprendiendo  $\text{O}_2$ ) sino sólo a los procesos iniciales de la misma. Los dos procesos iniciales de la fotosíntesis (transferencia de energía y transferencia electrónica) consisten en que : (1) Moléculas de las antenas recolectoras de luz transfieren energía de excitación electrónica a moléculas de clorofila especiales, cuyo papel es iniciar la transferencia direccional de electrones a través de una membrana biológica (lamela);(2) La transferencia de electrones que tiene lugar en el complejo central o *centro de reacción* crea una diferencia de potencial que, como hemos dicho, dirige el proceso posterior. Estos dos procesos son ultrarrápidos ( $10^{-13} - 10^{-12}$  s) conduciendo al atrapamiento de la energía de excitación en el centro de reacción en 100 ps y la transferencia electrónica en 3 ps con un 95% de eficiencia.

La estructura cristalina de la *antena recolectora exterior* (LH2, *light harvesting antenna*) consiste en dos cilindros concéntricos de subunidades de proteína helicoidal que rodean las moléculas de pigmentos (clorofilas, carotenoides) que forman un anillo discreto, más un segundo anillo exterior de otras moléculas de pigmento. La estructura del *sistema primario de LH1*, consiste en una estructura similar a la de LH2, pero aproximadamente dos veces su tamaño, que abraza al centro de reacción (RC). Éste contiene el par especial de clorofilas, dos clorofilas accesorias, dos quinonas, y dos feofitinas, rodeadas todas por subunidades de proteínas.

La energía se canaliza de LH2 a LH1, recordando que los pigmentos exteriores absorben energías más altas que los interiores. La canalización

requiere, en general, cuatro pasos secuenciales: B800(LH2) → B850(LH2) → B875(LH2) → LH1 → RC, donde la clorofila B800 toma fotones de 800 nm y transfiere energía a la clorofila B850, etc.

El estudio de la fotosíntesis es extremadamente complejo y está siendo abordado por partes y desde diferentes ángulos, sin que aún de disponga de una visión completa del fenómeno, uno de los más complejos de la Naturaleza. Así, se ha simulado por dinámica molecular clásica (Warshel, 1991, Chandler 1993) el funcionamiento del centro de reacción y se ha aplicado la teoría de Marcus de transferencia electrónica a proteínas rígidas no polares. Por otra parte, se han aplicado técnicas de Femtoquímica al centro de reacción, obteniéndose por primera vez un movimiento nuclear coherente (Martn y otros, 1993) de un sistema tan grande. Otros grupos (Fleming y van Grondelle, 1994, etc.) han estudiado los tiempos de transferencia y atrapamiento en distintos pasos de la canalización de la energía, etc.

En este Apartado se ha dado una visión descriptiva y a vuelo de pájaro de algunos de los problemas con lo que tenemos que enfrentarnos en un próximo futuro, dado que el reto actual de la Química es el estudio de la complejidad (Bioquímica, Química Supramolecular, Química del Estado Sólido, etc.).

## 8. REFLEXIONES FINALES

1. Los químicos graban en una serie de *Reglas o Principios*, más o menos generales, de la *Reactividad Química*, su experiencia de las reacciones químicas en distintos campos. Así en una enumeración no exhaustiva, aparecen principios clásicos (principio de Hammond, 1955, Reglas de Woodward y Hoffmann, 1965) con otros de cocina más reciente, como las reglas topológicas de Polanyi (1972), el principio Le Chatelier mecanocuántico (Mezey, 1984), el principio de máxima valencia molecular (Chattaraj, 1993) y otros basados en la teoría de funcionales de la densidad (Hohenberg y Kohn, 1964). Todos ellos fallan en ocasiones, todos presentan excepciones. Esto produce la consiguiente frustración en muchas personas. En la exposición que hemos hecho nos hemos basado en fundamentos físico-matemáticos a priori, en concreto de las Dinámicas clásica y cuántica y de la Mecánica Estadística con los conceptos matemáticos de espacio fásico y funciones de distribución. La Química, ciertamente da mucho juego a la *inducción y la sorpresa* y, si como dijo Wittgenstein, " *el mundo es el conjunto de hechos y no de cosas* ", entonces el mundo de la Química está muy poblado; en efecto, en Química suceden muchas cosas. La Química trata de explicar los fenómenos, en la misma complejidad que revelan los experimentos, a partir de principios bien conocidos, y, por tanto, no es suficiente emplear conceptos difusos para explicar hechos ciertos y precisos.
2. En el estudio de la reacción química, las épocas más fértiles han sido aquellas en las que ha existido colaboración entre físicos y químicos, como lo fueron los años 20 y 30 del siglo pasado, en que junto a los químicos, aparecen físicos como Farkas, Kramers, Wigner, M. Polanyi, etc. Esta colaboración se ha reanudado desde los años 80, en el tratamiento de la Dinámica no lineal y caos, reacciones en fase condensada, femtoquímica y control, desarrollo de la técnica de RMN, etc. lo que ha dado lugar a un nuevo renacimiento del campo de la Dinámica de las Reacciones Químicas. En este mismo sentido, también se ha observado una creciente participación de físicos y químicos en problemas de la Biología (fotosíntesis, cerebro, etc.)
3. A veces en épocas pasadas, debido a un epigonismo o manierismo de escuela, se ha sacralizado en exceso la división de la Química en sus diferentes ramas: Inorgánica, Orgánica, Analítica, Bioquímica, Física. Aunque está claro que esa división no fue muy profunda a lo largo del

siglo XIX, cuando se consolidaban las diversas ramas de la Química, sin embargo sería interesante volver a considerar la amplitud de miras, el aliento que latía y la búsqueda de universales que animaba a los pioneros de la Química (Lavoisier, Berzelius, Liebig, van't Hoff, Ostwald, etc.) en sus estudio de los cambios que ocurrían en el mundo material perceptible que les rodeaba. La Química es precisamente eso, el estudio de los cambio y transformaciones del mundo material perceptible de la experiencia de cada día. La superación de esas divisiones, ocurrida en las últimas décadas del siglo XX, ha conducido al florecimiento de las áreas interdisciplinarias, no sólo dentro de la Química sino, en general, dentro de las ciencias experimentales.

4. En el mundo globalizado actual, donde ya se ha dado *la conquista de la simultaneidad y la desaparición de la llamada fricción del espacio o de la distancia*, países como el nuestro han dado por terminado su secular retraso científico. En este sentido, esfuerzos como el que aquí se presenta de mostrar una evolución de las ideas, podría considerarse inútil, toda vez que un investigador normal puede participar en la última versión de cualquier arcano problema científico. Sin embargo, una cosa es eso y otra distinta el cómo dar el próximo paso. Sólo los que saben de dónde vienen, que tienen las claves del pensamiento y no están excesivamente sesgados en una visión particular, podrán avanzar, porque, de acuerdo con la cita inicial de este trabajo, las premoniciones, las anticipaciones, son una forma más segura de avanzar que el mero esperar a que otro Ceylán (*serendipity*) aparezca ante nuestros ojos.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, A., 1961, "The Principles of Nuclear Magnetism", (Clarendon Press, Oxford).
- Agmon, N., Hoppfield, J., 1983, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6947.
- Alder, B. J. y Wainwright, T. E., 1957, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208.
- Alder, B. J. y Wainwright, T. E., 1959, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459.
- Alder, B. J. y Wainwright, T. E., 1960, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1439.
- Anderson, J. B., 1973, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4684.
- Arnold, V. I., 1964, *Russian Math. Surv.*, **18**, 985.
- Arnold, V. I., 1964, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **156**, 9.
- Arnold, V. I. y Avez, A., 1968, "Ergodic Problems of Classical Mechanics", (W. A. Benjamin, N. Y.).
- Arrhenius, S., 1889, *Z. Physik Chem. Phys.* (Leipzig), **4**, 226.
- Aspect, A., Grangier, P. y Roger, G., 1981, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 460.
- Aspect, A. y otros, 1986, *Eutophys. Lett.*, **1**, 173.
- Avogadro, A., 1811, *Journal of Physique*, **73**, 58.
- Bacic, Z. y Light, J. C., 1989, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **40**, 469.
- Baggott, J., 2000, "Chemistry in a New Light", (Cambridge U. P., Cambridge).
- Baker, D., 2000, *Nature*, **405**, 39.
- Balin-Kurti, G. G., Dixon, R. N. y Marston, C. C., 1990, *Faraday Trans.*, **86**, 1741.
- Bañares, L., 1999, *Rev. Esp. Física*, **13**, 6.
- Bell, J. S., 1964, *Physics*, **1**, 195.
- Bell, J. S., 1966, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 447.
- Belousov, B. P., 1958, *Sb. Ref. Radiats. Med.*, (Moscow), **145**.
- Benett, C. H., 1977, "Algorithms for Chemical Computation", Ed. R. E. Christofferson (ACS, Washington).
- Bensimon, D. y Kadanoff, L. P., 1984, *Physica*, **13D**, 82.
- Bergmann, K., Heffer, U. y Witt, J., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4777.
- Bergmann, K., Thener, H. y Shore, B. W., 1998, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1003.
- Bernard, C., 1853, "Introduction a la Médecine Experimentale", (París), 1865).
- Berne, B. J. y otros, 1998, "Classical and Quantum Dynamics in condensed phase simulations", (World Scientific, Singapore)
- Bernoulli, D., 1738, "Hydrodynamica", (Dulseecker, Argentorati, Strassburg).

- Bernstein, R. B., 1979, "Atom-Molecule Collision Theory. A Guide for the Experimentalist", (Plenum, N. Y.).
- Berry, S., Rice, S. A. y Ross, J., 1980, "Physical Chemistry", (J. Wiley, New York).
- Berthelot, M. y St. Gilles, P., 1862, *Ann. Chim. Phys.* (3), **65**, 385.
- Berzelius, J. J., 1803, 1812, 1835, *Transactions of the Stockholm Academy*, (en sueco).
- Birkhoff, G. D., 1927, "Dynamical Systems", (Am. Math. Society, N. Y.).
- Block, F., 1946, *Phys. Rev.*, **70**, 460.
- Bloembergen, N., 1975, *Opt. Commun.*, **15**, 416.
- Bodenstein, M., 1913, *Z. Physik Chem.*, **85**, 329.
- Bodenstein, M. y Lind, S. C., 1906, *Z. Physik Chem.*, **57**, 1906.
- Bohm, D. y Aharonov, Y., 1957, *Phys. rev.*, **108**, 1070.
- Bohr, N., 1913, *Philosophical Magazine (ser. 6)*, **26**, 1, 476, 857.
- Boltzmann, L., 1872, *Wein Ber.*, **66**, 275.
- Born, M., 1920, *Z. Physik*, **1**, 45.
- Born, M., 1926, *Z. Physik*, **38**, 803.
- Born, M. y Oppenheimer, J. R., 1927, *Ann. Physik*, **84**, 457.
- Botschwina, P., 1988, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **84**, 1263.
- Brillouin, L., 1926, *Comp. Rend. Acad. Sci. (París)*, **183**, 24.
- Brillouin, L., 1926, *J. Phys. (París)*, **7**, 353.
- Brown, R., 1928, *Ann. Phys. Chem.*, **14**, 294; *Phil. Mag.*, **4**, 161.
- Brumer, P. y Shapiro, M., 1986, *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 541; *J. Chem. Phys.*, **84**, 4013.
- Brunnauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E., 1938, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309.
- Büchner, E., 1897, *Berichte Deutsche Chemische Gesellschaft*.
- Bunker, D. L., 1962, *J. Chem. Phys.*, **37**, 393.
- Bunker, D. L. y Pattengill, M., 1968, *J. Chem. Phys.*, **48**, 772.
- Bunker, D. L., 1971, *Meth. Comp. Chemistry*, **10**, 287.
- Bunker, D. L. y Hase, W. H., 1973, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4621.
- Caldeira, A. O. y Leggett, A. J., 1983, *Physica (Amsterdam)*, **121A**, 587.
- Callen, H. B. y Welton, T. A., 1951, *Phys. Rev.*, **83**, 34.
- Car, R. y Parrinello, M., 1985, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471.
- Chandler, D., 1978, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2959.
- Chandler, D. y otros, 1993, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4178.
- Chapman, D. L., 1913, *Phil. Mag.*, **25** (6), 475.
- Chapman, S., 1916, *Phil. Trans. Roy. Soc. London.*, **A216**, 279.
- Chattaraj, P. K., Nath, S. y Sannigrahi, A. B., 1993, *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 223.



- Chelkowski, S., Bandrauk, A. D. y Corkum, P.B., 1990, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 2355.
- Child, M. y Halonen, L., 1984, *Adv. Chem. Phys.*, **57**, 1.
- Chirikov, B. V., 1979, *Phys. Report*, **52**, 263.
- Christiansen, J. A., 1919, *K. Danske Vidensk. Selsk*, **i**, 14.
- Christiansen, J. A., 1921, *Ph. D. Thesis*, Copenhagen.
- Christiansen, J. A. y Kramers, H. A., 1923, *Zeit Phys. Chem.*, **104**, 451.
- Clausius, R., 1854, *Ann. d. Physik*, **93**, 481.
- Clausius, R., 1858, *Ann. d. Physik*, **105**, 239.
- Coker, D. F. y otros, 1991, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1976
- Cole, K. S. y Cole, R. H., 1949, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341.
- Condon, E., 1928, *Phys. Rev.*, **32**, 858.
- Crim, F., 1984, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 657.
- Curier, G., 1822, "Leçon d'anatomie comparée".
- Dalton, J., 1808, "New System of Chemical Philosophy".
- Darwin, C., 1859, "The origin of Species".
- Davis, M. J., 1985, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1016.
- Davis, M. J. y Gray, S. K., 1986, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5389.
- Debye, P., 1912, *Z. Physik*, **13**, 97.
- Debye, P. y Hückel, E. J., 1923, *Z. Physik*, **24**, 305.
- Debye, P., 1942, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265.
- DeLeon, N y Heller, E. J., 1983, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4005.
- Dirac, P. A. M., 1927, *Proc. Roy. Soc. London*, **A114**, 710.
- Dirac, P. A. M., 1929, *Proc. Roy. Soc. London*, **A123**, 714.
- Deuffieux, P. M., 1946, "L'intégrale de Fourier et ses Applications a l'optique", (Private publ., Rennes).
- Ehrenfest, P., 1927, *Z. Physik*, **45**, 455.
- Eigen, M., 1954, *Discuss Faraday Soc.*, **17**, 194.
- Einstein, A., 1905, *Ann. Phys.*, **17**, 549.
- Einstein, A., 1917, *Phys. Z.*, **18**, 121.
- Einstein, A., 1917, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **19**, 82.
- Einstein, A., Podolsky, B. y Rosen, N., 1935, *Phys. Rev.*, **47**, 777.
- Elkowitz, A. B. y Wyatt, R. E., 1975, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2504.
- Engel, V. y Metiu, H., 1989, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1596.
- Enskog, D., 1917, "Kinetische Theorie der Vorgänge in Mässig verdünnten Gasen", (Almqvist@Wiksell, Uppsala).
- Evans, M. G. y Polanyi, M., 1935, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875.
- Everett III, H., 1957, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 454.
- Eyring, H., 1935, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107; *Chem. Rev.*, **17**, 65.
- Eyring, H. y Polanyi, M., 1931, *Z. Physik Chem. B*, **12**, 279.

- Farkas, L., 1927, *Z. Phys. Chem.*, (Leipzig) **125**, 236.
- Fechner, G. T., 1860, "Elemente der Psychophysik".
- Feit, M. D. y Fleck, J., 1982, *J. Comput. Phys.*, **47**, 412.
- Fermi E., 1949, "Nuclear Physic", (The University of Chicago Press).
- Feshbach, H., 1958, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **5**, 357.
- Feynman, R. P., 1948, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367.
- Feynman, R. P., Vernon, F. L. y Hellwarth, R. W., 1957, *J. appl. Phys.*, **28**, 49.
- Feynman, R. P. y Hibbs, A. P., 1965, "Quantum Mechanics and Path Integrals", (McGraw-Hill, N. Y.).
- Fleming, G. R., 1986, "Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy.", (Clarendon Press, Oxford).
- Fleming, G. R. y Grondelle, V. R., 1994, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367.
- Fokker, A. D., 1913, *Ph. D. Thesis*, (Univ. Leyden, Holanda).
- Fokker, A. D., 1914, *Ann. Physik*, **43**, 810.
- Fourier, L. B. J., 1807, "Theorie de la propagation de la chaleur dans les solides" (Manuscrito enviado al Instituto de Francia).
- Fourier, L. B. J., 1822, "Theorie Analitique de la chaleur", ( Didot, Paris).
- Franck, J. y Hertz, G., 1914, *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, **16**, 512.
- Franck, J., 1926, *Trans. Faraday. Soc*, **21**, 536.
- Fraunhofer, J., 1817, *Ann. d. Physik*, **56**, 264.
- Fraunhofer, J., 1823, *Ann. d. Physik*, **74**, 337.
- Freundlich, H. M. F., 1909, "Kappilarchemie", (Leipzig).
- Galilei, G., 1609, "Sidereus Nuncius", (Informe a la corte Toscana).
- Gentry, W. R. y Giese, C. F., 1977, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5389.
- Gerber, G. y otros, 1998, *Science*, **282**, 919.
- Gibbs, J. W., 1902, "Elementary Principles in Statistical Mechanics", (Yale U. P., New Haven).
- Goldstein, H., 1966, "Mecánica Clásica", (Aguilar, 2<sup>a</sup> ed, Madrid).
- Gray, S. K., Rice, S. A. y Davis, M. J., 1986, *J. Phys. Chem*, **90**, 3470.
- Green, G., 1828, en "Foundations of Quantum Dynamics", Blinder, S. M., (Academic Press, NY 1974).
- Grote, R. F. y Hynes, J. T., 1980, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2715.
- Grotthus, C. J. T., 1806, *Ann. Chim.*, **58**, 54.
- Gutzwiller, M. C., 1990, "Chaos in Classical and Quantum Mechanics", (Springer Verlag, NY).
- Hamilton, W. R., 1834, *Phil. Trans. Roy. Soc*, **307**.
- Hamilton, W. R., 1834, *Phil. Trans. Roy. Soc*, **95**.
- Hammond, G. S., 1955, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334.
- Handy, N. C., Miller, W. H. y Adams, J. E., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 99.

- Handy, N. C., Carter, S., 1988, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 1247.
- Hänggi, P. y Mojtabai, F., 1982, *Phys. Rev. A*, **26**, 1186.
- Hänggi, P., 1986, *J. Stat. Phys.*, **42**, 105.
- Hänggi, P., Talkner, P. y Borkovec, M., 1990, *Rev. Mod. Phys.*, **62**, 251.
- Harcourt, A. V. y Essen, W., 1865, *Proc. Roy. Soc.*, **14**, 470.
- Harcourt, A. V. y Essen, W., 1866, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **156**, 193.
- Harcourt, A. V. y Essen, W., 1867, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **157**, 117.
- Haroche, S., Brune, M. y otros, W., 1996, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4887.
- Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V. R. y Pople, J. A., 1986, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", (Wiley, New York).
- Heisenberg, W., 1927, *Z. Physik*, **41**, 239.
- Heitler, H. y London, F., 1927, *Z. Physik*, **44**, 445.
- Heller, E. J., 1975, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1544.
- Heller, E. J., 1976, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4989.
- Heller, E. J., 1981, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 368.
- Helmholtz, H., 1847, "Über die Erhaltung der Kraft".
- Henry, B. R., 1977, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 207.
- Henry, B. R., 1977, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 207.
- Herzfeld, K. F., 1919, *Z. Elektrochem*, **25**, 301.
- Hinshelwood, C. N., 1927, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **113**, 230.
- Hirschfelder, J. O., Eyring, H. y Topley, B., 1936, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170.
- Hochstrasser, R. M., Hansen, P. A. y Moore, J. N., 1989, *Chem. Phys.*, **131**, 49.
- Hohenberg, P., Kohn, W., 1964, *Phys. Rev. B*, **136**, 864.
- Hooke, R., 1665, "Micrographia".
- Hoy, A. R., Mills, I. M. y Strey, G., 1972, *Mol. Phys.*, **55**, 1287.
- Huygens, C., 1673, "Horologium Oscillatorium", (Muguet, París).
- Jensen, P. y Bunker, P. R., 1986, *J. Mol. Spectroscopy*, **118**, 18.
- Jortner, J. y Bixon, M., 1968, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715.
- Jortner, J. y Berry, R. S., 1968, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2757.
- Joule, J. P., 1843, *Phil. Magazine, Ser. 3*, **23**, 263, 347 y 435.
- Kac, M., 1943, *Am. J. Math.*, **65**, 609.
- Karplus, M., Porter, R. N. y Sharma, R. D., 1965, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3529.
- Karplus, M., 2000, *J. phys. Chem.*, **104**, 11.
- Kassel, L. S., 1928, *J. Phys. Chem.*, **32**, 225; **32**, 1065.
- Keck, J., 1960, *J. Chem. Phys.*, **32**, 1035.
- Kekulé, A., 1857, *Ann. Chem.*, **104**, 129; **106**, 129.
- Kekulé, A., 1865, "The Nature of Chemical Bond", (Linus Pauling, 1939).

- Keller, J. B., 1958, *Ann. Phys.*, **4**, 180.
- Khintchine, A., 1934, *Ann. Math.*, **109**, 604.
- Kinsey, J. L., McDonald, y otros, 1981, *J. Chem. Phys.*, **75**, 2056.
- Kliwer, J. y otros, 2000, *Science*, **288**, 1399.
- Kohn, N. y Sham, L. J., 1965, *Phys. Rev. A*, **140**, 133.
- Kolmogorov, A. N., 1954, *Dokl. Akad. Nauk.*, **98**, 527.
- Kosloff, R., 1988, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2087.
- Kramers, H. A. y Heisenberg, W., 1925, *Z. Phys.*, **31**, 681.
- Kramers, H. A., 1926, *Z. Phys.*, **39**, 828.
- Krausz, F. y otros, 2001, *Nature*, 29 Noviembre.
- Krausz, F. y otros, 2002, *Nature*, **419**, 803.
- Kubo, R., 1957, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 570.
- Kubo, R., 1966, *Rep. Prog. Phys.*, **29**, 255.
- Lagrange, J. L., 1788, "Mecanique Analitique", Desaint, París.
- Lamarck, J. B., 1815, "Historie Naturelle des Animaux sans Vertebres", Desray, París 1815-22.
- Langevin, P., 1908, *C. R. Acad. Sci. (París)*, **146**, 530.
- Langevin, P., 1913, "La Physique de Discontinuu en Les Progres de la Physique Moleculaire 1 (París)".
- Langmuir, I., 1916, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221.
- Langmuir, I., 1920, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 2190.
- Langmuir, I., 1922, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 600.
- Laubereau, A. y Kaiser, W., 1978, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 607.
- Lavoisier, A. L., 1789, "Traité Elementaire de Chemie".
- Le Bel, J. A., 1874, *Bull. Chim. Soc.*, (París), pág. 337.
- Lebowitz, J. L. y Penrose, O., 1973, *Physics Today*, Febrero.
- Lee, Y. T. y Shen, Y. R., 1980, *Physics Today*, Noviembre, pág 52.
- Letokhov, V. S. y otros, 1975, *JETP. Letters*, **21**, 171.
- Letokhov, V. S. y Ambartzumian, R. V., 1977, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 61.
- Levine, R. D. Bernstein, R. B., 1974a, "Molecular Reaction Dynamics", (Clarendon Press, Oxford).
- Levine, R. D. Bernstein, R. B., 1974b, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 393.
- Levine, R. D. Bernstein, R. B., 1987, "Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity", (Oxford University Press, New York).
- Levy, D. H., 1980, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31**, 197.
- Lewis, G. N., 1916, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762.
- Lichtenberg, A. J. y Lieberman, M. A., 1983, "Regular and Stochastic Motion", (Springer Verlag, New York).
- Liebig, J., 1842, "Chemie Organique Applique'e ala Physiologie et a la Pathologie", (París).

- Light, J. C., Lill, J. V. y Parker, G. A., 1982, *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 483.
- Lindemann, F. A., 1922, *Trans. Faraday Soc.*, **17**, 598.
- Lioville, J., 1837, *J. Math. Pures. Appl.*, **2**, 16.
- Lippmann, B. A. y Schwinger, J., 1950, *Phys. Rev.*, **79**, 469.
- Lyell, C., 1830, "Principles of Geology", 1st Vol., (Londres).
- MacKay, R. S., Meis, J. D. y Percival, I. C., 1984, *Physica*, **13D**, 55.
- Maiman, T. N., 1984, *Nature*, **187**, 493; *Br. Commun. Electron*, **7**, 674.
- Makri, N y otros, 1994, *J. Chem. Phys.*, **101**, 7500.
- Manolopoulos, D. E. y Clary, D. C., 1989, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **86**, 95.
- Marcelin, R., 1915, *Ann. Phys. (París)*, **3**, 120.
- Marcus, R. y Rice, O. K., 1951, *J. Phys. and Colloid. Chem.*, **55**, 894.
- Marcus, R., 1952, *J. Chem. Phys.*, **20**, 359.
- Martin, J. L. y otros, 1993, *Nature*, **363**, 220.
- Maxwell, J. C., 1860, *Phil. Mag.*, **19**, 31.
- Maxwell, J. C., 1867, *Trans. Roy. Soc. London*, **157**, 49.
- McCullough, E. A. y Wyatt, R. E., 1969, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1253.
- Mendel, G., 1869, "Versuche über Pflanzen-Hybriden", (Report a la Sociedad de Brno de Ciencias Naturales).
- Mezey, P. G., 1984, *Int. J. Quantum Chem.*, **25**, 853.
- Michaelis, L y Menten, M. L., 1913, *Biochem. Z.*, **49**, 333.
- Miller, W. H., 1974, *J. Chem. Phys.*, **61**, 1823.
- Miller, W. H., 1976, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2216.
- Miller, W. H., Handy, N. C. y Adams, J. E., 1980, *J. Chem. Phys.*, **72**, 99.
- Miller, W. H., Schwartz, S. D. y Tromp, J. W., 1983, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4889.
- Miller, W. H., 1991, *Phys. Reports*, **199**, 124.
- Möller, C, 1945, *Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, **23**, 1.
- Monod, J., Changeux, J. P. y Jacob, F., 1963, *J. Mol. Biology*, **6**, 306.
- Monod, J., Changeux, J. P. y Jacob, F., 1965, *J. Mol. Biology*, **12**, 88.
- Moore, W. J., 1972, *Physical Chemistry*, (Longman Prentice Hall, New York).
- Mori, H., 1958, *Phys. Rev.*, **111**, 6694; **112**, 1829.
- Mortensen, E. M. y Pitzer, K. S., 1962, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, **16**, 57.
- Moser, J., 1962, *Nachr. Akad. Wis. Göttingen II, Math. Physik K1*, 1.
- Mukamel, S., 1995, "Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy", (Oxford University Press, New York).
- Nelson, K. A. y Ippen, E. P., 1989, *Adv. Chem. Phys.*, **75**, 1.
- Neumark, D. M., Wodtke, A. M., Robinson, G. N., Hayden, C. C. y Lee Y. T., 1985, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3945.
- Newton, I., 1687, "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica" (1 Ed., Londres).

- Newton, R. G., 1966, "Scattering Theory of Waves and Particles" (McGraw-Hill, N.Y.)
- Nikitin, E. E., 1965, *Theor. Exp. Chem. (URSS)*, **1**, 5.
- Noid, D. W., Koszykowski, M. L. y Marcus, R. A., 1981, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 267.
- Norrish, R. G. W. y Porter, G., 1949, *Nature*, **164**, 658.
- Northrup, S. H. y Hynes, J. T., 1978, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3203; *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 248.
- Northrup, S. H. y Hynes, J. T., 1980, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2700.
- Onsager, L., 1936, *Z. Physik*, **28**, 277.
- Onsager, L., 1936, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486.
- Orrit, M., Tamarat, P., Maali, A. y Lewis, B., 1999, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1.
- Ostwald, W., 1877 en "Grundriss der Allgemeinen Chemie" (Leipzig, 1909).
- Ostwald, W., 1887, "Zeitschrift für Physikalische Chemie" (Leipzig).
- Paneth, F. y Hofeditz, W., 1929, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **B62**, 1335.
- Parmenter, C. S., 1983, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 7.
- Pasteur, L., 1848, "Report a la Academie des Sciences", (Paris).
- Pasteur, L., 1860, Aforismo "Omne vivum ex vivo" en *Oeuvres Completes de Pasteur.*, Vol. 6 (Paris, 1933).
- Pauli, W., 1928 en "Probleme der modernen Physik" (P. Debye Editor; Hirzel Verlag, Leipzig), pag. 30.
- Pauling, L. y Wilson, E. B., 1935, "Introduction to Quantum Mechanics" (McGraw-Hill, N. Y.).
- Pechukas, P. y Light, J., 1965, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3281.
- Pedersen, S., Bañares, L. y Zewail, A. H., 1992, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8801.
- Perrin, J., 1908, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **147**, 475, 530.
- Perrin, J., 1909, *Ann. de Chim. et de Phys.*, **18**, 1.
- Perrin, J., 1919, *Ann. Phys.*, **11**, 1.
- Peskin, C. S., Odell, G. M. y Oster, G., 1993, *Biophys. J.*, **65**, 316.
- Planck, M., 1882, "Verdampfen", pag. 474.
- Planck, M., 1917, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wissens.*, pag. 324.
- Polanyi, J. C., 1972, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 161.
- Polanyi, J. C. y Schreiber, J. L., 1974 en "Kinetics of Gas Reactions", ed. H. Eyring y otros (Academic, N.Y.).
- Polanyi, J. C., 1920, *Z. Electrochem.*, **26**, 50.
- Pollak, E., 1986, *J. Chem. Phys.*, **85**, 865.
- Porter, R. N. y Raff, L. M., 1976 en "Dynamics of Molecular Collisions", Part B, ed. W. H. Miller (Plenum, N.Y.).
- Quack, M. y Troe, J., 1974, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78**, 240.

- Quack, M., 1978, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1282.
- Quack, M. y Dübal, N. R., 1980, *Chem. Phys. Lett.*, **72**, 342.
- Quack, M., 1982, *Adv. Chem. Phys.*, **50**, 395.
- Quack, M. y Dübal, N. R., 1990, *Ann. Rev. Chem. Phys.*, **41**, 839.
- Rabi, I., 1937, *Phys. rev.*, **51**, 652.
- Rabinowitsch, E. y Wood, W. C., 1936, *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1381.
- Rabinowitsch, E., 1937, *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 4950.
- Rabitz, H. y otros, 1988, *Phys. Rev. A*, **37**, 4950.
- Radons, G., Geisel, T. y Rubner, R., 1988, *Adv. Chem. Phys.*, **70**, 365.
- Rayleigh, L., 1874, *Phil. Mag.*, **47**, 81, 193.
- Rayleigh, L., 1881, *Phil. Mag.*, **12**, 81.
- Reddy, K. V. y Berry, M. J., 1977, *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 111.
- Redfield, A. G., 1957, *IBM J. Res. Devel.*, pag. 19.
- Redfield, A. G., 1965, *Adv. Mag. Reson.*, **1**, 1.
- Rice, F. O. y Herzfeld, K. F., 1934, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284.
- Rice, O. K. y Ramsperger, H. C., 1927, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1617.
- Rice, O. K. y Ramsperger, H. C., 1928, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 617.
- Rosky, P.J. y otros, 1991, *Comp. Phys. Comm.*, **63**, 494.
- Sánchez del Río, C., 1986, "Los Principios de la Física en su evolución histórica" (Ed. UCM, Madrid).
- Santamaría, J. y Muñoz, 1997, en "Femtochemistry" (Ed. M. Chergui, World Scientific, Singapore).
- Sato, S., 1955, *J. Chem. Phys.*, **23**, 592, 2465.
- Schatz, G. C. y Kuppermann, A., 1975, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2502.
- Scherer, N. F. y otros, 1990, *J. Chem. Phys.*, **93**, 856.
- Schinke, R., 1993, "Photodissociation Dynamics" (Cambridge UP, Cambridge).
- Schlegel, H. B., 1994, en "Modern Electronic Structure Theory", ed. D. R. Yarkony (World Scientific, Singapore).
- Schleiden, M. J., 1838, "Beiträge zur Phytogenesis", (Archivo de Muller).
- Schrödinger, E., 1926, *Ann. der Physik, Ser 4*, **79**, 361, 489; **80**, 437; **81**, 109.
- Schrödinger, E., 1926, *Naturwissenschaften*, **14**, 664.
- Schrödinger, E., 1935, *Naturwissenschaften*, **23**, 807, 823, 844.
- Schuler, H., 1968, en "Chemische Elementarprozesse", ed. H. Hartmann (Springer Verlag, Berlin).
- Schwann, T., 1839, "Mikroskopische Untersuchungen über die übereinstimmung in dem Struktur und dem Wachtume der Tiere und Pflanzen".
- Scully, M. D., Englert, B. G. y Walther, H., 1991, *Nature*, **351**, 111.

- Semenov, N. N., 1927, en "Chemical Kinetics and Chain Reactions" (Oxford UP, 1935).
- Schank, C. V., 1986, *Science*, **233**, 1276.
- Schank, C. V., Mathies, R. A., Brito Cruz, C. H. y Pollard, W. T., 1988, *Science*, **240**, 777.
- Shannon, C., 1949, "The Mathematical Theory of Communications" en Bell. Syst. Tech. J. **27**, 379.
- Slater, N. B., 1939, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **35**, 56.
- Slater, N. B., 1959, "Theory of Unimolecular Reactions" (Methuen, Londres).
- Smoluchowski, M., 1908, *Ann. Physik*, **25**, 205.
- Smoluchowski, M., 1915, *Ann. Physik*, **48**, 1103.
- Smoluchowski, M., 1917, *Zeit. für Phys. Chem.* **92**, 129.
- Solá, I., Santamaría, J. y otros, 2002, en "Femtochemistry and Femtobiology", eds. A. Douhal y J. Santamaría (World Scientific, Singapore).
- Sommerfeld, A., 1916, *Ann. Physik*, **57**, 1.
- Steitz, T. A. y Moore, P. B., 2000, *Science*, **289**, 905.
- Stechel, E. B. y Heller, E. J., 1984, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 563.
- Stern, O., 1924, *Z. Elektrochem.*, **30**, 508.
- Tafel, J., 1905, *Z. Physik. Chem.*, **50**, 641.
- Tannor, D. J. y Rice S. A., 1985, *J. Chem. Phys.*, **83**, 5013.
- Tannor, D. J., Kosloff, R. y Rice, S. A., 1986, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5805.
- Taylor, J. R., 1972, "Scattering Theory. The Quantum Theory of non-relativistic collision" (J. Wiley and sons, N.Y.).
- Toennies, J. P. y Faubel, M., 1977, *Adv. At. Mol. Phys.*, **13**, 229.
- Tolman, R. C., 1924, *Phys. Rev.*, **23**, 699.
- Tolman, R. C., 1938, "Principles of Statistical Mechanics" (Oxford UP, Oxford).
- Trautz, M., 1916, *Z. Anorg. Chem.*, **96**, 1.
- Truhlar, D. G. y Kuppermann, A., 1972, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2232.
- Truhlar, D. G. y Muckerman, J. T., 1979, "Atom-Molecule Collision Theory", ed. R. B. Bernstein (Plenum, N. Y.), p. 505.
- Truhlar, D. G., Hase, W. L. y Hynes, J. T., 1983, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2664.
- Truhlar, D. G. y otros, 1987, *J. Chem. Phys.*, **86**, 6258.
- Truhlar, D. G. y otros, 1996, *J. Phys. Chem.* **100**, 12771.
- Tully, J. C., Herschbach, D. y otros, 1972, *Chem. Phys. Lett.*, **12**, 564.
- Vale, R. D. y Milligan, R. A., 2000, *Science*, **288**, 88.
- van't Hoff, J. H., 1874, "La Chimie dans l'Espace".
- van't Hoff, 1884, "Estudes de Dynamiques Chimiques".
- van Vleck, J. H., 1928, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 178.



- Virchow, R. C., 1855, Aforismo "Omnia Cellula e Cellula"; 1858, "Die Cellular Pathologie" (Berlin).
- Volmer, y Erdey-Gruz, T., 1930, *Z. Phys. Chem.*, **150**, 203.
- von Neumann, J., 1927, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.*, págs. 245 y 273.
- Voth, G. A. y otros, 1991, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10425.
- Wall, F. T., Hiller, L. A. y Mazur, J., 1958, *J. Chem. Phys.*, **29**, 255.
- Wardlaw, D. M. y Marcus, R. A., 1984, *Chem. Phys. Lett.*, **110**, 230.
- Wardlaw, D. M. y Marcus, R. A., 1987, *Adv. Chem. Phys.*, **70**, 231.
- Warshel, A. y Parson, W. W., 1991, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 279.
- Wentzel, G., 1926, *Z. Phys.*, **38**, 518.
- Weyl, H., 1931, "Gruppentheorie und Quantum Mechanik" (Hirzel, Leipzig).
- Wheeler, J. A. y Feynman, R., 1945, *Rev. Mod. Phys.*
- Wheeler, J. A. y Feynman, R., 1949, *Rev. Mod. Phys.*
- Whitten, G. Z. y Rabinovitch, B. S., 1963, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2466.
- Wiener, N., 1949, "The extrapolation, interpolation and smoothing of stationary time series" (Technology Press and Wiley, N.Y.).
- Wiersma, D. A., 1993, "Femtosecond Reaction Dynamics", ed. D. A. Wiersma (North Holland, Amsterdam).
- Wigner, E., 1932, *Phys. Rev.*, **40**, 749.
- Wigner, E., 1937, *J. Chem. Phys.*, **5**, 720.
- Wilhelmy, L., 1850, *Poggendorff Ann.*, **81**, 422.
- Wilson, E. B., Decius, J. C. y Cross, P. C., 1955, "Molecular Vibrations" (McGraw-Hill, N.Y.).
- Woodward, R. B. y Hoffman, R., 1965, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2046.
- Wu, S. F., Johnson, B. R. y Levine, R. D., 1973, *Mol. Phys.*, **25**, 609.
- Wyatt, R. E. y McCullough, E. A., 1969, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1253.
- Yamamoto, T., 1960, *J. Chem. Phys.*, **33**, 281.
- Zhang, D. H. y Zhang, J. Z. H., 1996, "Theory and application of Quantum Molecular Dynamics" (World Scientific, Singapore).
- Zare, R. N. y Chiu, D. T., 1997, *Chem. Eur. J.*, **3**, 335.
- Zewail, A. H., 1980, *Phys. Today*, Noviembre, p. 27.
- Zewail, A. H., Dantus, M. y Rosker, M. J., *J. Chem. Phys.*, **87**, 2395.
- Zewail, A. H., Rose, T. S. y Rosker, M. J., 1988, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6672.
- Zhabotinski, A., 1964, *Biofizika*, **9**, 306; *Dokl. Akad. Nauk URSS*, **157**, 392.
- Zülicke, L., Zuhr, C. y Kamal, T., 1975, *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 396.
- Zurek, W. H., 1991, *Phys. Today*, **44**, 36.
- Zwanzig, R., 1960, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1338.
- Zwanzig, R., 1965, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 67.
- Zwanzig, R., 1990, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 148.

**CONTESTACIÓN  
DEL  
EXCMO. SR. D. MIGUEL A. ALARIO Y FRANCO**

Excmo. Sr. Presidente, Excmos. Sres. Académicos, Señoras y Señores, me cabe el honor del recibir en vuestro nombre y el de esta Real Casa al nuevo académico, y esa agradable labor consiste esencialmente en presentar a la audiencia los amplios méritos de nuestro nuevo compañero, entendiéndose algunos de los méritos, para que esta intervención no salga de los límites temporales de lo razonable.

El encargo hecho por el Presidente de realizar esta contestación se debe más que a mi conocimiento de la Ciencia que desarrolla el nuevo académico a mi antigua y gran amistad con el mismo, al que conocí en los primeros años setenta y cuya carrera científico docente he tenido la ocasión de conocer desde cerca. En el caso académico, incluso, estuvimos una cierta temporada en el mismo barco decanal...

Nació Jesús Santamaría Antonio en Igúzquiza, partido judicial de Estella, en Navarra. Realizó sus estudios de licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Complutense de Madrid entre 1966 y 1971, obteniendo el Premio Extraordinario en la licenciatura y sobresaliente en el grado de licenciado, que obtuvo con una memoria titulada "*Fenómenos de Transporte en Gases de Moléculas Cuasiesféricas*" dirigida por el investigador del CSIC Don Manuel Lombardero.

El Dr. Lombardero fue también el director de su tesis doctoral que titulada: *Teoría Molecular de Mezclas Líquidas*, fue defendida en Noviembre de 1974 en la misma Universidad Complutense y calificada con Sobresaliente *cum laude* y Premio Extraordinario.

Cabe señalar en este momento la interesante labor de formación de científicos que ha realizado el Dr. Lombardero, investigador del CSIC en el Instituto de Química-Física Rocasolano, pero que habitualmente ha

estado vinculado al departamento de Química-Física de la Facultad de Química de la UCM. Y ya de paso señalar lo fructífera que ha sido la relación Consejo-Universidad allí donde se ha producido. Para un país como España, con sus siempre insuficientes medios científicos, la asociación de científicos de ambas instituciones, Universidad y Consejo, Consejo y Universidad incrementa decididamente la Energía libre...

Volviendo, tras este inciso que, por mi propia trayectoria, no podía obviar, a nuestro nuevo académico, hay que señalar que tras su brillante trabajo de tesis y becado por la fundación Fulbright y la National Science Foundation, trabajó en la Universidad de California en Irvine, con el Profesor D.L. Bunker durante dos años en el periodo 1975-1977. A partir de ahí desarrolla una interesante carrera universitaria, que en realidad había comenzado bastante antes cuando se inició como alumno monitor de clases prácticas en el Departamento de Química-Física. Adjunto numerario en 1978, Profesor Agregado en la Universidad de Sevilla en 1982 y 1983 accede a la Cátedra de dicha universidad en Septiembre de ese último año para, en Febrero de 1984, acceder a la de la misma denominación de la UCM donde continúa en activo. Este periodo académico, no ha supuesto sin embargo menoscabo de su importante labor científica, que es la que en mayor medida le ha traído a estos nuestros pagos.

En efecto, desde finales de los años 70, Jesús Santamaría fue uno de los introductores en las Facultades de Química de los métodos de *Simulación Computacional* aplicados al estudio tanto de la Dinámica de Reacciones Químicas (métodos de Trayectorias Clásicas) como del comportamiento de los líquidos poliatómicos (métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular). Ha destacado en el estudio teórico y computacional de la dinámica en fase gas de las reacciones unimoleculares en especies halogenadas con interés en Química Atmosférica. Por otra parte, sus análisis del comportamiento y estructura de líquidos como benceno, n-butano y derivados fueron un paradigma en la primera mitad de los años 80. Ha sido pionero en España en la aplicación de las técnicas de Dinámica no-lineal al estudio de la transferencia inter e intramolecular de energía y sus efectos espectroscópicos sobre el perfil de la estructura de las bandas de sobretonos en moléculas como haloformos, pirroles, etc., muy excitados vibracionalmente en modos locales. También ha dirigido su esfuerzo al estudio de reacciones químicas en fase condensada, tales como isomerizaciones y descomposiciones de moléculas en disolu-

ción, mediante el uso de métodos de la Dinámica de Langevin. Desde los años 90 está empleando las técnicas de una verdadera Dinámica Cuántica, mediante la propagación de paquetes de ondas por integración numérica de la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo, pudiendo simular procesos ultrarrápidos y coherentes como los que dominan en Femtoquímica y Femtobiología y en el control mediante pulsos láser de la dinámica de moléculas excitadas.

Además de dirigir un interesante grupo de investigación, ha utilizado muchos periodos estivales para volver a trabajar en prestigiosas universidades norteamericanas U. California en Irvine nuevamente y luego Cornell para, en última instancia, desarrollar un año sabático, en el curso 1990-1991 en Irvine gracias a una beca de la Fundación de Amo y la UCM. Jesús Santamaría ha dirigido diez tesis doctorales y una veintena de Tesinas y ha sido el autor principal de una larga serie de publicaciones de artículos científicos y capítulos de libros en diferentes áreas de la Química- Física, a saber:

- \* Mecánica Estadística de Líquidos poliatómicos
- \* Dinámica Molecular de Reacciones Químicas
- \* Dinámica no-lineal y Espectroscopía
- \* Reacciones Químicas en fase condensada y
- \* Dinámica Cuántica, Femtoquímica y Control

Jesús Santamaría ha participado asiduamente en Proyectos e Intercambios Internacionales: Codirector del Proyecto *Classical and Quantal Dynamics of Molecules* del Comité Conjunto USA-España entre Cornell y la UCM (1985-88), Becario de la NATO para Investigación Colaborativa en Cornell (1984), Responsable de varias Acciones Integradas Europeas (1989, 1994, 1996), etc.. Actualmente es el representante español y miembro del steering committee de la red europea *Femtochemistry and Femtobiology* de la ESF y es también miembro del Consejo Directivo del Laboratorio Europeo de Espectroscopia Nolineal LENS de Florencia. Ha participado como conferenciante en numerosos congresos nacionales e internacionales y por su grupo de investigación han pasado más numerosos visitantes extranjeros.

El Profesor Santamaría ha desempeñado así mismo una amplia labor de gestión, en la que ha sido Secretario del Comité Editorial de la revista *Anales de Química* (1977-82), Secretario general de la Real So-

ciudad Española de Química (1983-86), Vicedecano de Investigación en dos periodos y Director del Centro CAI de Espectroscopía de la UCM (1995-98). Desde 1998 es Decano de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM.

La segunda parte de mi intervención, debe ser más científica que biográfica, y cuando en esta casa se me da la palabra en público tengo por costumbre hablar de materiales superconductores, que es una de las principales razones por las que me encuentro en ella...Superada inmediatamente esa tentación, incluso sin caer en ella, lo que como nos enseñaba Jardiel es la mejor manera de vencerlas, voy a hablar brevemente de la materia objeto del discurso de ingreso de nuestro nuevo compañero. Y ello más que del discurso en sí por cuanto su exposición ha sido suficientemente ilustrativa de lo que en él se contiene.

Me gustaría pues decir unas palabras acerca de algo que puede quizás denominarse *la Química en movimiento*.

Si hubiera que destacar una característica específica de la Química, a pesar de las abundantes opciones que la llamada *Ciencia Central* posee en ese terreno, es probable que esa fuera el *cambio*. La Química es, efectivamente la Ciencia que estudia el cambio que las sustancias, lo que los químicos llamamos las *especies químicas*, experimentan en razón a sus circunstancias o, abandonando el *motto* orteguiano, en función de las condiciones termodinámicas. De ahí que, si bien la Química se manifiesta en diferentes aspectos, la manera en que tiene lugar dicho cambio, lo que se conoce como la dinámica de la reacción, (el ¿como?) y la velocidad con que se produce, lo que constituye la cinética -de kinos, movimiento- constituyen dos de las facetas más interesantes dentro del estudio de nuestra ciencia. A pesar de ello, el estudio del movimiento en la Química es de progreso relativamente reciente y los estudios iniciales en este sentido se ocupaban de medir esencialmente las velocidades con que transcurrían las reacciones, sin intentar, o sin poder realmente, entrar en el detalle de cómo se producen. Ello no obstante, la introducción del tiempo en el estudio de las reacciones permitió desarrollar interesantes ideas dentro de lo que se denomina la cinética formal y eventualmente desarrollar modelos mecanísticos que con tratamientos matemáticos mas o menos sofisticados permitían llegar a las denominadas ecuaciones formales, a través de conceptos como el orden de la reacción. Si bien esta es una magnitud interesante en fase gaseosa, es

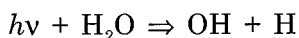
mucho menos obvia en el caso de, por ejemplo, las reacciones en estado sólido donde frecuentemente aparecen ordenes fraccionarios...

En principio, una reacción química se produce sin más que conseguir que las moléculas del o los reaccionantes reciban energía suficiente para *reaccionar* dando lugar al o a los productos de la reacción, y ello es válido, tanto para las simples reacciones entre gases, *e.g.*  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ , para la producción de millones de toneladas de amoniaco o de cemento en procesos industriales continuos, o para los procesos bioquímicos que permiten nuestra existencia. Pero la sencillez del asunto termina al terminar de enunciar esa simple, y obvia, constatación. La realidad profunda de la reacción química es tanto mas compleja cuanto más allá de ese punto queramos mirar: la ruptura y formación de enlaces; los diferentes estados de transición y, correspondientemente; la estructura de las posibles especies intermedias; la distribución de la energía entre ellos y su paso al estado final, por no citar sino alguno de los muchos aspectos, hacen que el estudio de las reacciones químicas siga siendo uno de los más fértiles campos de trabajo de la Química de nuestro tiempo.

La reacción química, hasta la revolución de Lavoisier, se identificaba con un cambio cualitativo en alguna propiedad secundaria (color, olor, sabor, etc.). La aceptación de las hipótesis de Dalton y Avogadro llevó a la idea de que la reacción química implicaba un cambio de ordenación de los átomos de que estaban compuestas todas las sustancias. Al principio, la Termodinámica dirigía el sentido de ese cambio químico entre dos estados estables y bien definidos, lo que la Mecánica Estadística concretaba como el paso de un estado a otro más probable. El descubrimiento de la estructura molecular, mediante Espectroscopia y Difracción, permitió profundizar en la dinámica microscópica, (Dinámica Cuántica), que gobierna los procesos de la reacción química, consiguiendo de esta manera la conexión directa entre la Química y el movimiento físico de los átomos en las moléculas.

La utilización del láser en el estudio de las reacciones químicas, ha supuesto, realmente, la clave de bóveda para entender este tipo de procesos hasta alcanzar prácticamente el límite de tiempo significativo, los femtosegundos. Como ejemplo de la utilización del láser en este terreno, cabe señalar la fotodisociación del agua en fase gaseosa (\*) utilizando radiación ultravioleta. Si esta es de energía próxima a los 157 nm, se

observa que los grupos OH producidos están en estados cuánticos rotacionales “fríos”, esto es de entre los de más bajas energías. Sin embargo, si la radiación utilizada es de mayor energía, , en torno a los 121.6 nm, los fragmentos OH están excitados electrónicamente y rotacionalmente “calientes”, a pesar de que, al aparecer la excitación electrónica, la energía que “queda” para la excitación rotacional es menor en el segundo caso. La explicación de este aparentemente paradójico resultado se puede obtener, sin embargo considerando las configuraciones de la molécula de agua en el proceso de ruptura del enlace:



En el primer caso, Figura 1, la excitación a 157 nm, promociona a las moléculas de agua al primer estado electrónico excitado, estado que se

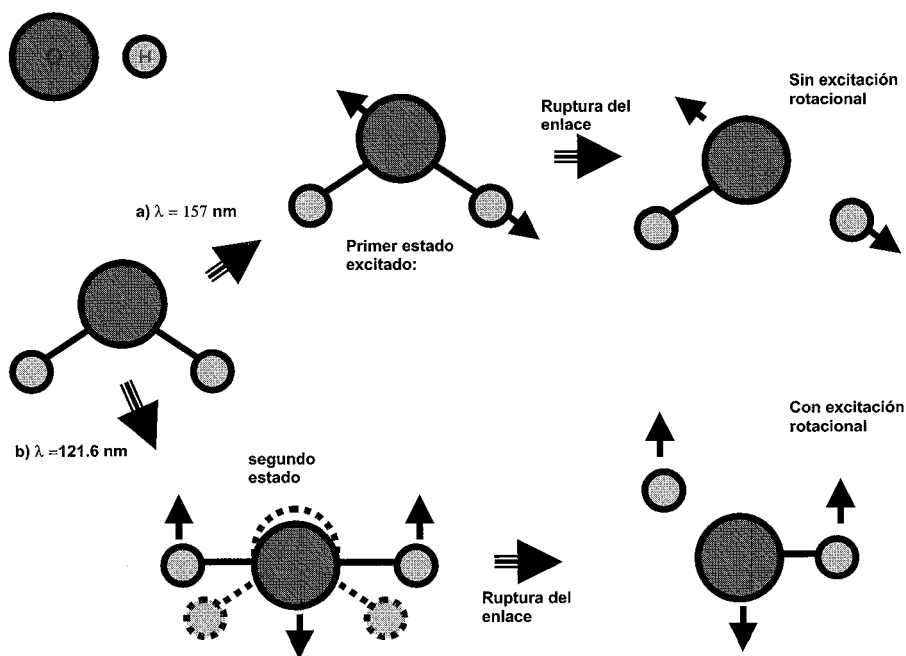


Figura 1: a) La excitación de la molécula de agua con radiación ultravioleta de 157 nm al primer estado electrónico excitado, rompe uno de los enlaces OH y los dos fragmentos se separan sin impulso rotacional. b) Cuando la radiación es de 121.6 nm. Se alcanza el segundo estado excitado y en la ruptura del enlace OH se aplica un par de fuerzas a los fragmentos OH resultantes que, consecuentemente, y contrariamente al caso a), poseen una considerable energía rotacional.



denomina disociativo o repulsivo: El enlace H – OH se rompe “instantáneamente” y los dos fragmentos H y OH se separan sin que ello suponga el que el grupo OH reciba un impulso de rotación. Por ello los grupos OH están en la zona fría de los estados cuánticos rotacionales.

Por el contrario, la excitación a mayores energías, menor longitud de onda, envía las moléculas de agua al segundo estado electrónico excitado que resulta poseer una configuración lineal, contrariamente al primer estado electrónico que es angular, con el ángulo de enlace muy próximo al cuasi-tetraédrico de la propia molécula de agua en el estado fundamental. Al alcanzar ese estado excitado, la molécula se rompe y, como resultado de ello, el grupo OH se ve sometido a un importante par de fuerzas que originan la rotación del mismo y, consecuentemente, este estado es rotacionalmente significativo, por lo que la distribución de los grupos OH en los diferentes estados cuánticos corresponde a los que son conjuntamente electrónica y rotacionalmente calientes.

De la misma forma que es llamativa la magnitud extraordinariamente grande del número de Avogadro (o lo que es equivalente, el tamaño minúsculo de los átomos a nuestra escala), no deja de sorprendernos la rapidez del movimiento de las moléculas en un gas (del orden de mil metros por segundo a temperaturas ordinarias) y de los átomos vibrando en una molécula o en un sólido. La reacción química en un proceso bimolecular simple presenta según la Teoría del Estado de Transición una duración de unos 170 femtosegundos (la frecuencia límite del paso por el estado de transición es  $k_B T/h$ , es decir  $6.10^{12} \text{ s}^{-1}$ , la inversa del tiempo indicado). Pero ese valor proviene de un razonamiento estadístico, que fue confirmado, en primer lugar, por cálculos de trayectorias clásicas (Karpus, Bunker), que dan, para esas reacciones simples, unos valores dentro del intervalo entre los pico y los femtosegundos.

La comprobación experimental de los tiempos de reacción en procesos directos y complejos se ha producido en varias etapas. La conquista de la escala de tiempos de los microsegundos ( $10^{-6} \text{ s.}$ ) se logró en 1949 por los experimentos de fotólisis de destello (flash photolysis) realizados por Norrish y el recientemente fallecido Porter, que luego se rebajó a los nanosegundos mediante las técnicas de relajación (saltos de temperatura y presión, etc.) puestas a punto por Eigen en 1954. Desde los años sesenta, los estudios de haces moleculares (Herschbach, Lee, Bernstein, etc.) y de quimiluminiscencia infrarroja (J. Polanyi), que proporcionaron

información dinámica de las colisiones reactivas (distribución de energía en los productos, distribuciones angulares), llevaron la escala de tiempos hasta el orden de los picosegundos. En esta carrera, parecía imposible avanzar más si no hubieran venido en nuestra ayuda otras consideraciones, como fue la constatación de la naturaleza ondulatoria de los procesos atómicos y, consiguientemente, la importancia que en ellos adquiere la *coherencia*, tanto del paquete de ondas asociado al propio movimiento vibracional de los átomos, como de la fuente excitatriz del láser en forma de pulsos muy estrechos con anchuras del orden de los *femtosegundos*. Las primeras medidas experimentales fueron los desfases ópticos, caracterizados por los tiempos  $T_1$  y  $T_2$  (similares a los que aparecen en RMN) obtenidos en decaimientos incoherentes (procesos de fluorescencia). La coherencia, entendida como superposición coherente de estados cuánticos, se pudo probar en procesos de pulsación (*beating*) en tiempo real, tanto en gases como en sólidos. En los años setenta, el lenguaje de la coherencia no era popular entre los químicos y además no estaba claro si la coherencia iba, realmente, a jugar un papel relevante en la Química. No obstante, pronto se comprobó la importancia de la fase del pulso del láser en los estudios de coherencia. Mediante técnicas de modulación optoacústicas se hizo posible la consecución de secuencias de pulsos con fases bien definidas. De esta forma, se pueden provocar coherencias, o suprimirlas, en estudios de dinámica de reacciones químicas en la escala de los *femtosegundos*. Los conceptos de Óptica Cuántica se generalizaron al dominio de los movimientos nucleares, definiéndose el paquete de ondas de una reacción química como un movimiento coherente con polarización bien definida y resolución temporal.

Los logros más significativos que emergen del desarrollo de la *Femtoquímica* son los siguientes: Resolución a escala atómica; coherencia de las reacciones; tránsito de la Cinética a la Dinámica; identificación del estado de transición en una reacción y, finalmente, control de la reacción química. *La resolución a escala atómica* se logra por el hecho de que, en la escala de los femtosegundos, lo que se propaga es un paquete de ondas con resolución temporal menor que el movimiento vibracional, de forma que ese paquete presenta una forma muy localizada con una longitud de onda de de Broglie del orden de 0.1 Å. *La coherencia de la reacción*, que no está en contradicción con el principio de incertidumbre, se ha comprobado en la rotura de muchas moléculas ( $I_2$ , ICN, etc.) donde el paquete oscila según la variación de las distancias internucleares. La preparación y el sondeo se hace coherentemente mediante pulsos laser

y sólo de esta forma se puede ver cómo el enlace se estira y comprime, o se rompe finalmente en el caso reactivo. *La transición de la Cinética a la Dinámica* se logra cuando se puede seguir la trayectoria de una molécula individual y no sólo el comportamiento promedio de un colectivo de moléculas. La observación experimental requiere obviamente muchas moléculas en condiciones idénticas. En efecto, la observación del movimiento en sistemas reales requiere no solamente la formación de un paquete de ondas localizado en cada molécula, sino también una pequeña dispersión en la posición entre los paquetes de onda formados en los varios millones de moléculas sobre los que típicamente se hace una medida detectable. Esto se consigue cuando la configuración inicial de moléculas antes de la excitación es bien conocida y además la excitación en la molécula es instantánea (debido al pulso láser). El confinamiento espacial del paquete, en general del orden de 0.05 Å, asegura que todas las moléculas, cada una con su propia coherencia de estados que forma su paquete de ondas, comienzan un movimiento dentro de un intervalo de proximidad mucho más pequeño que el que se ejecuta en el movimiento de vibración. Esto asegura una visualización de la dinámica en tiempo real, permitiendo en procesos químicos y biológicos *la identificación de estados de transición* e intermedios de reacción. Finalmente, *el control de los procesos reactivos* puede lograrse mediante manipulación de pulsos láser según diversos esquemas, como ya ha enunciado el nuevo académico.

Los estudios de *Femtoquímica* han crecido exponencialmente en número y diversidad en diferentes laboratorios a lo ancho del mundo. Así, se han estudiado reacciones unimoleculares sencillas (ICN, NaI, etc.) y complejas (isomerizaciones cis-trans del estilbena, etc.) así como reacciones bimoleculares ( $H+CO_2$ ,  $I+CH_3I$ , etc.). Dentro de las reacciones de la Química Orgánica destacan los estudios de reacciones de Diels-Alder y de sustitución nucleófila. En Química Inorgánica, se han realizado estudios de control en compuestos organometálicos ( $Mn(CO)_5$ , etc.). También se han tratado otros tipos generales de reacciones como las de transferencia protónica y electrónica. Se ha abordado reacciones en disolución y procesos en biología (fotosíntesis, etc.). Otros tratamientos incluyen las reacciones gas-superficie así como estudios de la dinámica del electrón en superficies de sólidos.

Mirando a las *aplicaciones*, no cabe duda de que uno de los logros fundamentales de la Femtoquímica ha sido conseguir selectivamente la

rotura y formación de enlaces en una molécula mediante la manipulación de fotones procedentes de un láser, es decir, *el control de las reacciones químicas*. Hasta hace unos pocos años, dados los elevados requerimientos tecnológicos, la mayoría de las reacciones controladas habían sido las unimoleculares en estados excitados. Sin embargo, tres factores han modificado recientemente el panorama: El desarrollo de fuentes láser de femtosegundo estables y sintonizables en un gran abanico de frecuencias, el desarrollo de técnicas para dar forma al pulso en el espacio de frecuencias (pulse shapers) y la implementación en el laboratorio de algoritmos evolutivos que permiten llevar al experimento la ingeniería molecular del control óptimo. Los experimentos más recientes demuestran que es posible mejorar el rendimiento de los procesos de fragmentación en moléculas complejas y también en reacciones en disolución.

Otras aplicaciones importantes se dan en el campo de la *Femtobiología*, en particular para desentrañar los complejísimo mecanismos de la fotosíntesis y de la visión. Actualmente se dispone de un esquema seguro de pasos de esos mecanismos, donde los detalles de la dinámica estructural juegan un papel determinante en los mismos.

Finalmente, *los métodos de imagen* en Biomedicina, basados en el enfoque de un haz láser en una muestra (de un tamaño del orden del micrometro) que presente fluorescencia fuerte, están experimentando grandes avances. La técnica de excitación multifotónica, en particular las que usan láseres de femtosegundo, incrementan la señal de fluorescencia en un factor de hasta  $5 \cdot 10^4$  respecto a la fluorescencia de dos fotones. La excitación multifotónica puede usarse en conjunción con el microscopio óptico de campo cercano para dar imágenes de biomoléculas por debajo del límite de difracción.