

# LASERES, HACES MOLECULARES Y QUIMICA

## RESUMEN

Con motivo del Centenario de la Real Sociedad Española de Química este artículo describe algunos de los trabajos llevados a cabo durante casi tres décadas en el laboratorio del autor usando técnicas de haces moleculares y láseres, si bien la mayor parte se refiere a las investigaciones realizadas durante la última década en la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar de la Universidad Complutense. Los ejemplos seleccionados pertenecen en gran parte al campo de la dinámica molecular de las reacciones químicas así como las aplicaciones de los láseres a la espectroscopia del estado de transición. La última parte presenta algunas recientes aplicaciones de la tecnología láser a la química analítica y medioambiental. El enfoque del artículo es fenomenológico -con un tono más bien divulgativo- resaltando la utilidad de las técnicas diseñadas y puestas a punto en nuestros Laboratorios con el fin de aportar nuestro "grano de arena" a la celebración de la Real Sociedad Española de Química.

## 1. INTRODUCCIÓN

En 1972, unas semanas antes de marcharme a Estados Unidos para aprender la técnica de haces moleculares, un profesor de mi especialidad, que había estado en dicho país, afirmaba que esta técnica no era posible montarla en España. Se sale fuera del objetivo de este artículo el relato del esfuerzo llevado a cabo para el diseño, construcción y puesta a punto de la primera máquina de haces moleculares



**Angel González Ureña**  
Unidad de Láseres y Haces Moleculares  
Instituto Pluridisciplinar  
y  
Departamento de Química Física I  
Facultad de Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
28040-Madrid

cruzados en España y que tuvo lugar en la década de los setenta del siglo pasado en la Facultad de Químicas de la Complutense. Ello fue el embrión de un grupo de investigación y el comienzo, en la Universidad Complutense, de las disciplinas tanto de Cinética Química como de Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas. Mas tarde, a partir de 1992, con la misma -yo diría que incluso mayor- ilusión iniciamos la experiencia del Instituto Pluridisciplinar como Unidad de Láseres y Haces Moleculares, donde continuamos trabajando, tanto en líneas de investigación básica como de interés social. Siempre con técnicas de haces moleculares y láseres, y, en gran parte, dentro del campo de la Química pero con aplicaciones en ciencias y campos limítrofes. Han pasado unos treinta años investigando con técnicas, no solo difíciles de montar, sino de trabajar. Cómo dice la canción [treinta años no es nada! pero al reflexionar para escribir este artículo con motivo del centenario de la Real Sociedad Española de Química (RSEQ), si que se notan. Y ello, no tanto por la suma de tantos cursos académicos, sino porque el

desarrollo y los logros de mi campo de investigación han sido, y continúan siendo, enormes, incesantes y sobre todo maravillosos.

En estos años hemos asistido a un desarrollo sin precedentes en la historia de la Química para descifrar los procesos a nivel molecular. Ello ha sido posible gracias a la combinación de técnicas muy poderosas, como por ejemplo haces moleculares y láseres, por un lado, junto con el desarrollo de métodos teóricos- especialmente ab initio- para calcular estructuras moleculares y después simular la dinámica- incluso temporal- de las reacciones químicas, por el otro lado. Hoy entendemos, al menos en los casos más simples, como ocurre el cambio químico. Gracias a la Femtoquímica podemos "ver" como se rompen o forman los enlaces en dichos procesos. Viejos sueños de los químicos, como por ejemplo medir los factores estéricos -la esterodinámica- de las reacciones químicas se han podido hacer realidad gracias, en este caso, a técnicas ingeniosas para orientar moléculas polares.

Los agregados moleculares y "clusters" -que pudieron formarse mediante expansiones supersónicas en haces moleculares- se han estudiado por técnicas de espectroscopia láser de alta resolución y sus estructuras y propiedades compararse con las calculadas teóricamente, por ejemplo usando la funcional densidad. Todo ello no solo ha revelado los secretos del camino- nunca antes andado- que va desde la molécula aislada hasta la materia condensada, sino que tras el descubrimiento de los fullerenos dio pie al desarrollo de la Nanotecnología. Gracias a técnicas

de ultra-altovacio, que permitieron disponer de superficies limpias, y al desarrollo de modernas espectroscopias, basadas en láseres pulsados ultracortos o en flujo de electrones producidos por efecto túnel, una de las grandes asignaturas pendientes, cual era entender la dinámica a escala molecular de las reacciones catalíticas en una superficie, ha sido finalmente aprobada y con nota. En los últimos años del siglo XX los químicos empezaron a controlar y manipular, usando la tecnología láser, los productos de las reacciones químicas cual si volviéramos, con modesta esperanza y nuevas herramientas al viejo afán de buscar la piedra filosofal que tanto preocupó a nuestros antepasados alquimistas.

Al aceptar la invitación para escribir este artículo -una distinción que agradezco sinceramente al Editor, Profesor N. Martín León- he optado no por una revisión de los avances en mi campo de investigación a lo largo de este centenario, sino por describir algunos de los logros alcanzados con las investigaciones realizadas por mi grupo de trabajo aquí en España, refiriéndolas -en algunos casos- al rico mosaico del contexto general. Ojalá lo haya logrado, pues, sin mucho tiempo disponible, es lo que he intentado.

## 2. DINÁMICA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS MEDIANTE HACES MOLECULARES Y LÁSERES

Uno de los problemas más importantes en Química es comprender como ocurren las reacciones químicas, es decir, comprender el mecanismo por el cual se rompen los enlaces de los reactivos y se forman los de los productos. El oxígeno y nitrógeno de nuestra atmósfera podrían reaccionar con el agua de los océanos según la reacción  $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 4\text{NO}_3\text{H}$  (0.1 M) cuya variación de energía libre de Gibbs vale  $\Delta G_{298}^0 = -85$  kcal/mol, que al ser negativa nos indica que esta reacción podría ocurrir espontáneamente, desde un punto de vista termodinámico. Afortunadamente para nosotros no ocurre así, pues aunque el proce-

so sea termodinámicamente espontáneo, su velocidad es tan lenta que apenas se puede medir. Tradicionalmente los químicos empiezan estudiando la reacción desde un punto de vista termodinámico, pero, como hemos señalado, esto no es suficiente por lo que estudian después su velocidad, su cinética, y, más tarde, postulan su mecanismo, es decir, el conjunto de pasos o etapas a través del cual ocurre la reacción<sup>1</sup>. La importancia del estudio de los mecanismos de las reacciones químicas fue reconocida por la Fundación Nobel otorgando el premio Nóbel de Química en el año 1956 a C.N.Hinshelwood y N.N. Semenov por sus estudios de los mecanismos de las reacciones químicas.

Una de las ecuaciones más importantes que sintetiza una gran cantidad de información sobre la velocidad de la reacción química, y su dependencia con la temperatura, es la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

donde la constante cinética  $k(T)$  se expresa, por una parte, en función de  $E_a$  la energía de activación y, por otra, en función de  $A$ , el factor pre-exponencial. Esta ecuación propuesta en 1889 todavía la usamos para analizar la influencia de la temperatura sobre la constante cinética. Precisamente se cumple este año del centenario de la RSEQ también el centenario de la concesión del Premio Nóbel de Química a Arrhenius, aunque conviene recordar que dicho galardón no se le concedió por su contribución en Cinética Química sino por su teoría de la disociación electrolítica. Los parámetros de la ecuación de Arrhenius representan los requerimientos más básicos para la consecución de la reacción química. Por un lado la necesidad, en una reacción bimolecular, de las colisiones moleculares (factor  $A$ ) y, por otro, la necesidad de que la colisión tenga la suficiente energía (parámetro  $E_a$ ) para originar productos.

A pesar de su gran utilidad, la constante  $k(T)$  no suministra una infor-

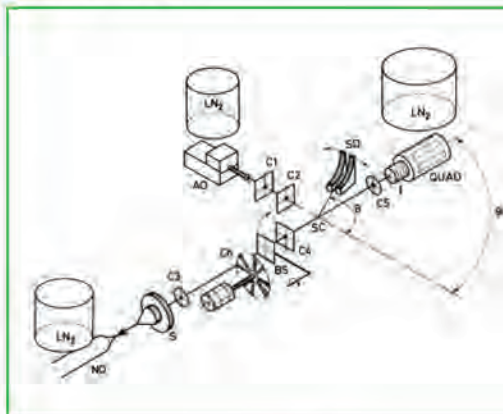
mación detallada o microscópica del cómo y porque ocurre la reacción química. Su carácter de magnitud promedio sobre toda una serie de variables microscópicas hace que, aún conociendo el valor de  $k$  y su variación con la temperatura, nos falte una visión molecular de la propia reacción química. Pensemos en un ejemplo. Como solemos decir en clase: ¡un ejemplo aclara mil discursos! Conociendo  $k(T)$  no sabemos como influye la velocidad con que chocan las moléculas en la reactividad química. Tampoco sabemos que tipo de energía de los reactivos es más eficaz para promover la reacción, si la energía translacional, rotacional o vibracional. El conocimiento de  $k(T)$  poco nos dice acerca de la distribución de la energía liberada de una reacción química exotérmica. Ni mucho menos como influye la orientación relativa de los reactivos en el rendimiento de la propia reacción. Todas estas y otras preguntas similares constituyen el objetivo de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas: un campo que desde hace casi unos cuarenta años se ha consolidado como uno de los más activos dentro de la Química. Desde un punto de vista experimental el gran desarrollo de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas<sup>2,3</sup> se debe a la aplicación de las técnicas de haces moleculares al estudio de las reacciones químicas. Este avance fue reconocido mediante la concesión del Premio Nóbel de Química en el año 1986 a los Profesores D.R. Herschbach, Y.T.Lee y J.C. Polanyi por sus contribuciones al estudio de la dinámica de las reacciones químicas elementales.

### 2.1 ¿Una o muchas colisiones?

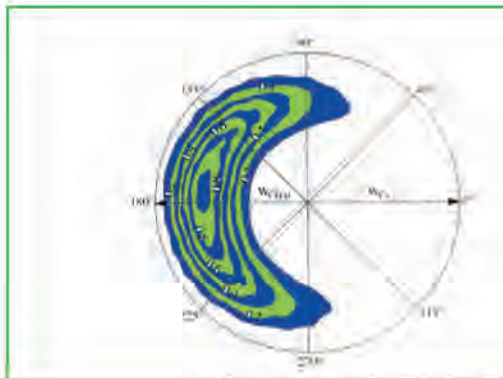
Imaginemos una reacción bimolecular entre los gases A y B. Al mezclarlos en la vasija de reacción, podríamos, usando un método analítico, detectar si se ha producido una nueva sustancia, un producto de la reacción, que llamaríamos C. Cuando mezclamos los dos gases en la vasija se producen un número enorme de colisiones por

segundo. El químico sabe que C se ha formado por la colisión de A con B. ¿Pero en cual de ellas ocurrió la reacción química? Sabemos que para la reacción es necesario ocurrir colisiones, pero en realidad ignoramos la relación inequívoca entre estas y la propia reacción química. Para conocer este aspecto tan importante lo que se necesita es una máquina de colisiones únicas. Es decir, una técnica donde se produzca una sola colisión, tal que si se observa el producto podamos concluir que la reacción ocurrió en una sola etapa, y por tanto se trata de una reacción elemental. Una de las técnicas más importantes de colisiones únicas es la de haces moleculares cruzados<sup>2,4</sup>. Un haz molecular es un conjunto de moléculas que viajan libremente en el espacio sin que haya colisiones entre las partículas que la forman ni con el medio que lo rodea. Sus moléculas solo chocaran con el objeto que pongamos en su trayectoria, ya que dichos haces tienen la particularidad de viajar en línea recta, debido precisamente a la ausencia de colisiones.

Un esquema de nuestra primera máquina de haces moleculares se ilustra en la **Figura 1**.



**FIGURA 1.** Esquema detallado de la primera máquina de haces moleculares diseñada por el autor. Es una máquina diferencial cuyo detector gira en el plano de cruce de los haces y permite medir distribuciones angulares de los productos de reacción. También podía variarse la energía translacional con que chocan los reactivos y medir la sección eficaz reactiva en función de dicha energía. Adaptado de la Ref. 5.



**FIGURA 2.** Mapa de cotas del CsI producto de la reacción  $\text{Cs} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CsI} + \text{CH}_3$  mostrando el carácter backward repulsivo de la reacción (adaptada de L. Bañares y A. González Ureña, *J. Chem. Phys.* 93, 6473 (1990)).

Con esta máquina se pudieron medir distribuciones angulares de los productos de un gran número de reacciones químicas y también su reactividad a escala molecular, la denominada sección eficaz reactiva<sup>5</sup>, en función de la velocidad con que chocan las moléculas o átomos reactivos. ¿Qué se puede aprender sobre la dinámica molecular de una reacción química a partir de la distribución angular de sus productos? Nada mejor que un ejemplo para responder a esta pregunta. El mapa polar con la distribución ángulo-velocidad del CsI formado en la reacción  $\text{Cs} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{Cs} + \text{CH}_3$  se ha representado en la **Figura 2**. En este esquema el centro representa el origen en el sistema del centro de masas y para cada ángulo de dispersión por convenio, el cero siempre es la dirección del átomo atacante, el cesio en este caso- la distancia radial representa la velocidad con la que se ha formado el producto CsI. Los números gruesos, sobre las líneas de contorno, marcan las distintas intensidades del producto.

Puede concluirse que la reacción no ocurre vía un complejo de larga vida pues el CsI sale dispersado preferentemente hacia atrás, como si saliera rebotado tras el encuentro con  $\text{CH}_3\text{I}$ .

La forma anisotrópica de esta distribución corresponde a una reacción ultrarrápida con un complejo de transición de configuración colineal del tipo  $\text{Cs}\cdots\text{I}\cdots\text{CH}_3$  que vive menos que el tiempo que tarda en rotar dicho intermedio. Una de las características más originales y única de esta máquina de haces moleculares es que, una vez calibrada, se podía medir la sección eficaz reactiva,  $\sigma_R$ , de una reacción elemental en valor absoluto. Este parámetro que caracteriza la reactividad química a nivel molecular es de gran importancia pues no solo permite comparar unas reacciones químicas con otras, sino los valores experimentales de  $\sigma_R$  con los teóricos y así comprobar la validez de las modernas teorías sobre la reacción química<sup>6</sup>. En la **Figura 3** se muestra un ejemplo de estos resultados para las reacciones del átomo de K con los reactivos  $\text{ICH}_3$ ,  $\text{ICH}_2\text{CH}_3$  y  $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .



**FIGURA 3.** Uno de los experimentos llevados a cabo con la técnica de haces moleculares descrita en la **Figura 1**, fue la medida en valor absoluto de la sección eficaz reactiva para las reacciones entre el átomo de K e Yoduros de alquilo tipo IR ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ). Nótese el valor decreciente de  $\sigma_R$  a medida que el tamaño R aumenta.

Resulta notorio como la reactividad química disminuye con el tamaño del grupo radical debido primordialmente al efecto estérico, de apantallamiento, que el grupo radical ejerce sobre el ataque del átomo de potasio sobre el yodo. La medida del factor estérico en reacciones químicas elementales, se consiguió por primera vez orientando moléculas tromposimétricas ( $\text{ICH}_3$ ) en la década de los sesenta del siglo pasado<sup>7,8</sup> y, posteriormente, molé-

culas lineales<sup>9,10</sup> a principios de los noventa del mismo siglo.

Para comprender la dinámica de la reacción química no solo necesitamos conocer las distancias entre los átomos y los ángulos de los enlaces del estado de transición sino también es necesario conocer su energía potencial, su estructura y niveles energéticos. En nuestras clases de Licenciatura nos referimos al esquema representado en la **Figura 4** con el paso de reactivos hacia productos a través del intermedio, del estado de transición, generalmente representado por X<sup>‡</sup>.

En la misma figura se ha incluido el potencial del estado de transición en la coordenada normal a la de reacción. Se representa, de manera cualitativa, un espaciado vibracional de dicho intermedio. Una pregunta interesante es como puede medirse esta estructura interna del estado de transición. Hay diversas maneras de investigar la estructura del estado de transición según se utilice un método espectroscópico o no. En nuestro grupo de investigación hemos abordado este estudio tanto desde un punto de vista colisional como espectroscópico. A continuación vamos a describir un ejemplo para cada modalidad.

Abordar el estudio experimental del estado de transición desde un punto de vista colisional, requiere producir una colisión reactiva con gran resolución de energía translacional, tal que pueda resolverse el espaciado vibracional señalado en la parte inferior de la figura anterior. En

nuestro laboratorio de haces moleculares cruzados hemos llevado a cabo este tipo de experimentos para diversa reacciones químicas. De una forma resumida la idea central se puede entender con más facilidad con ayuda del esquema representado en la **Figura 5**.

Una vista real de esta nueva máquina de haces moleculares, desarrollada a finales de los ochenta del siglo pasado, se ilustra en la **Figura 6**.

Imaginemos que sobre un haz de moléculas muy frías (especie BC) y de energía translacional bien definida se lanza un pulso de átomos A. A medida que los átomos van llegando, se forma instantáneamente el producto AB\* excitado electrónicamente. La emisión de la radiación de la molécula recién formada se mide en función del tiempo de llegada de los átomos A.

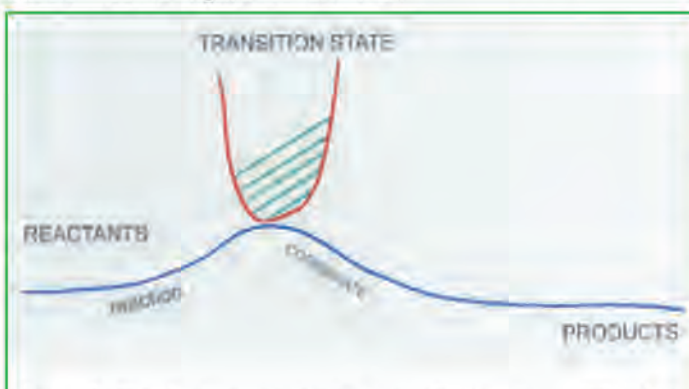
Tal I y como se describe en la **Tabla 1**, como se saben cuantos átomos llegan y cuanto tiempo tardaron en llegar a la zona de choque, se puede medir el rendimiento de la reacción en función del tiempo de llegada -o lo que es lo mismo, de la energía relativa de choque- con gran precisión. En nuestros experimentos<sup>11</sup> hemos conseguido resoluciones de unos milielectron voltios es decir del orden de unos pocos cm<sup>-1</sup>. Si se tiene en cuenta que muchos modos normales de vibración de los intermedios de reacción o estado de transición suelen ser de centenares de cm<sup>-1</sup>



**Figura 5:** Fluorescencia espontánea en condiciones de cruce de haces moleculares. Visión esquemática de la segunda máquina de haces moleculares, desarrollada a partir de la primera, cuyo aspecto puede verse en la Fotografía de la Figura 6. Un haz atómico pulsado choca con un haz supersónico de moléculas muy frías. A medida que los átomos van llegando y reaccionan con las moléculas de reactivo para dar un producto excitado, se mide su fluorescencia espontánea. Esta técnica permite efectuar medidas de la sección eficaz reactiva con gran resolución en la energía translacional ( $\Delta E \sim \text{meV}$ ) y resolver la estructura vibracional del estado de transición. Véase Figura 7.

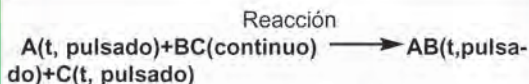


**Figura 6:** Foto 2 Máquina de haces moleculares.



**Figura 4:** Estado de transición. Representación esquemática de la energía potencial a lo largo de la coordenada de una reacción con barrera. Se representa la zona de los reactivos, productos y el (intermedio) estado de transición.

**Tabla 1:** Sección eficaz reactiva en cruce de haces moleculares

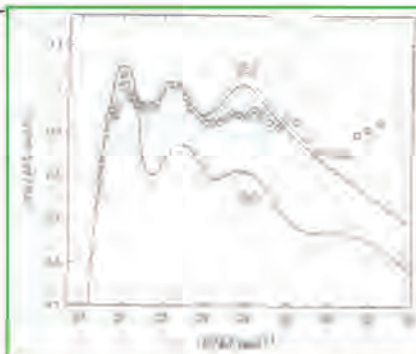


Para una energía translacional E la sección eficaz reactiva  $\sigma(t/E)$  vale:

$$\sigma(t/E) = \frac{F_{AB}(t)}{N_A \cdot N_{BC} \cdot v \cdot \Delta V}$$

Donde  $F_{AB}(t)$  es el flujo de productos AB a un tiempo dado,  $N_A$  y  $N_{BC}$  las densidades de los dos reactivos A y BC, respectivamente;  $v$  la velocidad relativa de choque y  $\Delta V$  el volumen de choque de los dos haces.

**Resolución energética de la técnica**  $\Delta E \sim \text{meV}$



**Figura 7:** Función de excitación de la reacción  $\text{Ca}^* + \text{HBr} \Rightarrow \text{CaBr}^* + \text{H}$  medida en nuestro laboratorio de haces moleculares. La sección eficaz reactiva se mide en función de la energía de colisión observándose unos picos u oscilaciones que pueden asociarse a la estructura vibracional del estado de transición:  $\text{Ca}\dots\text{H}\dots\text{Br}$ . Resultados adaptado de M. Garay et al, *Molecular Physics* **97**,967(1999)

podemos comprender que esta técnica sirva para resolver cuando menos la estructura vibracional del estado de transición de una reacción química con solo ir midiendo -tal y como se mencionó anteriormente- la reactividad en función del tiempo de llegada de los átomos. En la **Figura 7** se muestra un ejemplo de lo que estamos comentado para la reacción bimolecular del  $\text{Ca}^*$  con HB para dar  $\text{CaBr}^* + \text{H}$ .

Se representa la sección eficaz reactiva en función de la energía de translación de los reactivos. Se nota claramente un umbral a partir del cual el canal reactivo queda abierto y después ciertos picos- máximos y mínimos- que se interpretó eran originados por la apertura sucesiva de los distintos canales reactivos correspondiente a niveles de energía vibracional del modo de flexión del complejo activado. Un ejemplo no exacto, pero si ilustrativo, del proceso que estamos considerando sería el llenado de un depósito de agua con diversos agujeros situados a distintas alturas. Al principio, el agua saldría por el orificio más bajo, el umbral de la reacción. Sin embargo, a medida que vamos añadiendo más agua, el nivel sube (es decir la energía) y el líquido -los productos- comienza a salir por los sucesivos orificios situados a alturas crecientes. En este modelo dinámico el espaciado energético, o la separación entre picos sucesivos en la **Figura 7**, equivale a la frecuencia vibracional del modo interno del estado de transición. El orden de magnitud de poco más de un centenar de  $\text{cm}^{-1}$  coincide satisfactoriamente con el valor calculado para el  $\text{Ca}\dots\text{H}\dots\text{Br}$  en el estado excitado a partir de una superficie semiempírica. En la Figura se representan dos modelos

teóricos. En uno de ellos se supone que la energía disponible para el complejo se reparte estadísticamente a todos los niveles vibracionales energéticamente abiertos. En el otro, se supone que la energía permanece localizada adiabáticamente en cada nivel vibracional que se abre a medida que aumentamos la energía. Según se desprende de la comparación, este último modelo parece que describe mejor la conducta experimental observada.

En los últimos años, la técnica de haces moleculares, ha alcanzado una enorme resolución, pudiéndose medir distribuciones angulares de los productos para cada estado cuántico (vibro-rotacional). Ello ha permitido estudiar y resolver efectos cuánticos del tipo señalado anteriormente, y así poder comprobar y mejorar las teorías modernas sobre las reacciones químicas. (Véase, por ejemplo, K. Liu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 139 (2001).

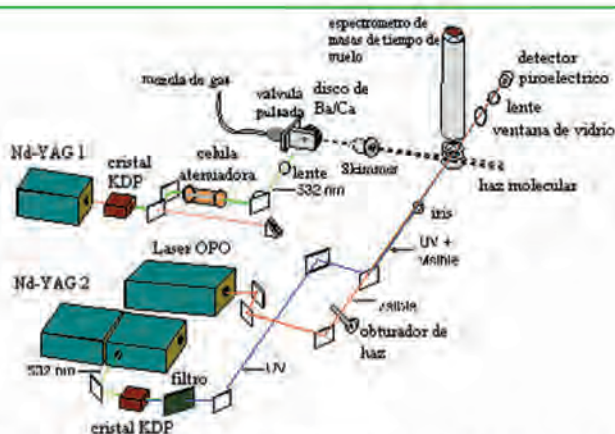
## 2.2 ¿Cuándo comienza una reacción química?

Para muchas reacciones bimoleculares que proceden vía un mecanismo directo, es decir con un estado de transición cuya vida es sólo de decenas de femtosegundos, resulta difícil estudiar la espectroscopia de dicho estado y por tanto conocer y comprender la evolución de los reactivos a través del intermedio de la reacción. Esto es así aunque se disponga de láseres pulsados cuya duración temporal sea del orden de femtosegundos. El problema no es otro sino saber cuando comienza la reacción, incluso si la reacción tuviera lugar mediante el choque de dos haces moleculares,  $\text{A} + \text{BC} \Rightarrow \text{AB} + \text{C}$ . En fase gaseosa el tiempo

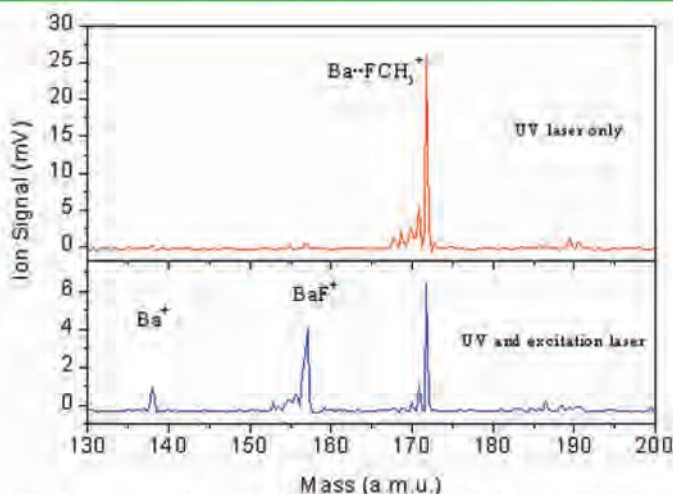
medio entre una colisión y la siguiente es inversamente proporcional a la presión. Aunque la reacción se lleve cabo a muy bajas presiones, como es el caso del cruce de haces moleculares, tendríamos una incertidumbre de al menos unos nanosegundos para definir el tiempo exacto del comienzo de la reacción, el instante en que A choca con BC. Sería como estudiar una cinética que tarda un minuto cuando la imprecisión del momento en que comienza fuese de años!

Una manera ingeniosa de resolver este problema es preparar los reactivos como si estuvieran "congelados" en una configuración muy cercana a la del estado de transición<sup>12</sup>, tal que cuando dicho complejo "precursor" absorba un fotón de un láser la reacción empieza a tener lugar. Este "truco" permite establecer el comienzo de la reacción como el instante cuando se dispara el láser por lo que la única incertidumbre temporal se reduce a la anchura del pulso láser. La técnica de haces moleculares con expansión supersónica permite enfriar las especies que contiene el haz hasta temperaturas de muy pocos grados Kelvin tal que se pueda formar moléculas de van der Waals cuyos enlaces se deben a este tipo de fuerzas. La formación de moléculas de van der Waals y "clusters" (agregados de más de una molécula) mediante la técnica de haces moleculares produjo por primera vez el fullereno ( $\text{C}_{60}$ ). El descubrimiento de los fullerenos<sup>13</sup> fue reconocido por la Academia Sueca otorgando el Premio Nóbel de Química del año 1996 a R.E. Smalley, H.W. Kroto (Conferenciante en este Centenario de la RSEQ) y R.F.Curl, Jr.

Nuestro grupo de investigación viene trabajando en el estudio y espectroscopia de moléculas de van der Waals con átomos metálicos<sup>14</sup> con la finalidad de investigar la dinámica del estado de transición de reacciones ultrarápidas. Concretamente hemos estudiado la formación, espectroscopia y reactividad química del complejo



**Figura 8:** Máquina de haces moleculares y espectroscopia láser para estudiar reacciones químicas inducidas en clusters. Un primer láser vaporiza un metal que tras coexpandirse con un gas, forma el haz molecular conteniendo el cluster metálico. A continuación, en otra cámara, un segundo láser pulsado induce la reacción, generalmente fotodisociando el cluster. Un tercer láser interroga cuánto reactivo queda y qué y cuántos productos se han formado. Tras la ionización del láser de análisis, la detección se hace por espectrometría de masas basada en la técnica del tiempo de vuelo. Una de las características a destacar de esta técnica original es su universalidad y gran resolución energética ( $\Delta E \sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$ ) para medir la espectroscopia del estado de transición. Adaptado de la Ref. 14.



**Figura 9:** Espectros de ionización del  $\text{Ba-CH}_3\text{F}$ . Espectros de ionización, obtenidos con la técnica descrita en la Figura 8, para un haz molecular formado por la vaporización de Ba y expansión supersónica con  $\text{FCH}_3$ . En la parte superior pueden observarse varios picos correspondientes a distintas especies presentes en el haz. En la parte inferior, se representa el mismo tipo de espectro que en la parte superior, pero medido después de que la especie  $\text{Ba...FCH}_3$  haya absorbido un fotón a 618 nm. Nótese como la señal de dicha especie ha disminuido mientras que han aparecido las señales correspondientes a los productos Ba y BaF. Adaptado de las Referencias 14 y 15.

$\text{Ba...FCH}_3$  Esta molécula no es reactiva en su estado electrónico fundamental, pero, por el contrario, sí lo es en su estado excitado. Así, la reacción se inicia por excitación láser lo que ha permitido investigar la espectroscopia y dinámica de la reacción en un entorno especial, cual es en las proximidades del estado de transición.

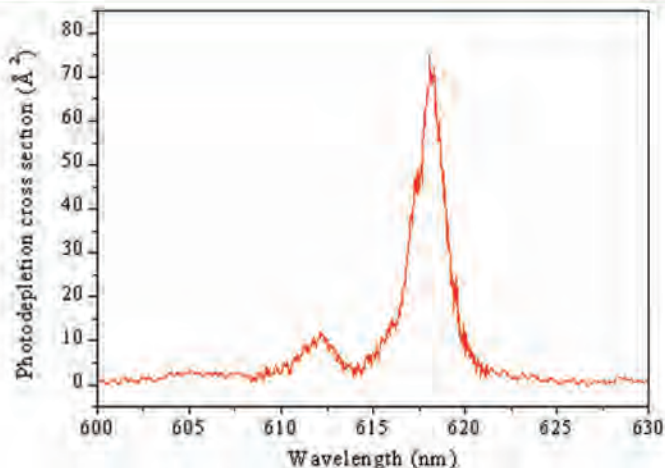
Una visión esquemática de la técnica puesta a punto se ilustra en la **Figura 8**.

Se usa un primer láser para vaporizar una muestra metálica, en este caso un disco de bario, y formar por expansión supersónica con  $\text{FCH}_3$  el haz molecular conteniendo las moléculas de  $\text{Ba...FCH}_3$ . A continuación la estructura y reactividad

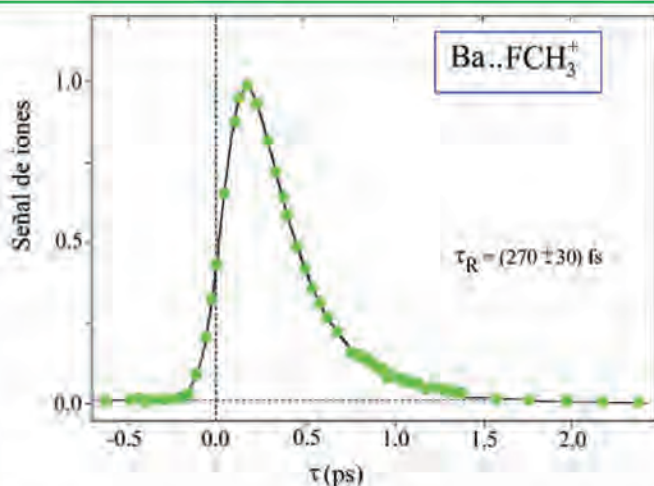
de dichas moléculas se estudia por espectroscopia láser acoplada a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOFMS, del Inglés "time-of-flight mass spectrometry"). ¿Qué se mide y qué se aprende sobre la dinámica de la reacción química, en este caso:  $\text{Ba...FCH}_3 \Rightarrow \text{BaF} + \text{CH}_3$ ?

En primer lugar, se mide el llamado de espectro de fotofragmentación. Consiste en medir la cantidad de  $\text{Ba...FCH}_3$  que se descompone, tras excitarlo mediante un primer pulso láser a una longitud de onda dada. La **Figura 9** muestra dos espectros de ionización medidos tras ionizar con un fotón ultravioleta los distintos componentes que contiene el haz supersónico, formado por la técnica descrita anteriormente.

En el espectro de la parte superior se puede ver la presencia del complejo en cuestión que estamos estudiando. El espectro de la parte inferior es un espectro de ionización en las mismas condiciones del anterior, con la sola diferencia de que ahora, unos nanosegundos antes, el haz se excitó con un láser de una longitud de onda visible, concretamente 618 nm. Al compararlos se observan claramente varias diferencias. En primer lugar el pico correspondiente a la especie  $\text{Ba...FCH}_3$  ha disminuido debido a la disociación tras absorber el fotón visible de 618 nm. También se observa que han aparecido dos picos: uno correspondiente al Ba y el otro al BaF. Este segundo espectro muestra claramente no solo que la señal correspondiente al complejo ha disminuido, sino, además, que aparecen los dos productos de dicha fragmentación: el BaF (canal reactivo) y el Ba (canal no reactivo). Así la medida del espectro de fotofragmentación por esta técnica de "pump and probe", de bombeo y sonda o análisis, consiste en inducir la fotodisociación con un primer pulso láser y luego con un segundo pulso láser interrogar bien cuanto reactivo queda, para deducir lo que se ha gastado, o bien cuanto producto se ha formado. Estas medidas se repiten variando de maneja continua la longitud de onda del



**Figura 10:** Espectro de Fotofragmentación del Ba...FCH<sub>3</sub> en función de la longitud de onda del láser de excitación. Nótese las resonancias en torno a 618 y 612 nm que corresponden a un espacio vibracional de, aproximadamente, 150 cm<sup>-1</sup>. También hay que destacar el ensanchamiento de la banda a 618 nm del orden de unos 50 cm<sup>-1</sup>. Véase texto para comentarios. Adaptado de la Ref. 14



**Figura 11:** Evolución temporal de la señal del complejo (Ba...CH<sub>3</sub>F)\* en función del retraso de los dos pulsos láser. El de bombeo (618 nm) que excita el complejo desde su estado fundamental X al excitado A y el de análisis (400 nm) que sólo ioniza el estado excitado del complejo. Nótese la caída del estado intermedio con un tiempo de 270 femtosegundos.

láser de excitación. En el primer caso el espectro obtenido se denomina *espectro de fotofragmentación* y en el segundo *espectro de acción*.

La **Figura 10** representa el espectro de fotofragmentación<sup>14,15</sup> del complejo Ba...FCH<sub>3</sub> desde su estado electrónico. Se observa una estructura de bandas con una separación energética en torno a 150 cm<sup>-1</sup> que, por cálculos ab initio, se ha identificado con el modo de tensión (del Bario acercándose y alejándose al FCH<sub>3</sub>) del complejo. Resulta interesante destacar que a pesar de que

nuestra técnica dispone de una resolución energética del orden de 0.1 cm<sup>-1</sup>, dada fundamentalmente por la anchura de la línea del láser usado para excitar al complejo, y que permitiría resolver la estructura rotacional, dicha estructura no se observa. Nótese que la anchura de la banda principal es ya de unos 50 cm<sup>-1</sup> debido al corto tiempo de vida -recuérdese el principio de incertidumbre- impide tal resolución. Estamos ante una reacción más rápida que el tiempo que tarda la molécula en rotar. Como es sabido, a partir de este tipo de espectros y mediante la transformada de Fourier de frecuencia a tiempos

puede lograrse una primera estimación del tiempo de reacción, del tiempo de vida de este estado de transición. El resultado obtenido, tras aplicar la transformada de Fourier, fue de unos 270 femtosegundos. Un experimento en tiempo real para estudiar la reacción de fotodescomposición requería, por tanto, el uso de láseres de femtosegundos. Dicho experimento de bombeo y análisis se llevó a cabo en colaboración entre el grupo del Profesor Radloff del Instituto de Max-Born de Berlín y el nuestro<sup>16,17</sup>. De manera resumida, un primer pulso de unos cien femtosegundos, de longitud de onda de 618 nm, excitaba el complejo al estado electrónico. A continuación otro pulso, el de bombeo, también de la misma duración temporal pero de una longitud de onda de unos 400 nm, interrogaba cuanto complejo excitado quedaba. El experimento consistió en ir midiendo la señal del intermedio, Ba...FCH<sub>3</sub><sup>\*</sup>, tras su ionización, en función del retraso entre los dos pulsos. Conviene tener presente que la energía del pulso de análisis no era suficiente para ionizar el complejo desde su estado fundamental. Es decir, solo podía ionizarse el complejo desde su estado excitado tras absorber el primer fotón de bombeo desde el estado fundamental. El resultado se ilustra en la **Figura 11**.

En ella se observa claramente una evolución temporal donde el estado intermedio decae con un tiempo de vida de 270 fs. Los estudios de dinámica molecular en tiempo real usando láseres pulsados de femtosegundos han permitido poder "ver" la formación y ruptura de los enlaces químicos, poder resolver la evolución en tiempo real del estado de transición de una reacción. Este campo de enorme actualidad se conoce hoy día bajo el nombre de *Femtoquímica* y fue iniciado por el Profesor A. H. Zewail en 1986. Dicho investigador recibió por esta contribución el premio Nobel de Química en 1999. Su experimento<sup>18</sup> de la fotodisociación del NaI con láseres de femtosegundos, donde se podía seguir en tiempo real la ruptura del enlace Na..I, y observar como la cantidad de sodio liberado

crece a "saltos" según los "vaivenes", las oscilaciones, del enlace Na — I, fue presentado en España en el Curso de Verano que el autor organizó en el Escorial en 1989. Este experimento figura hoy en muchos libros de Química, Química Física y Cinética Química<sup>1</sup>.

## 2.3 ¿PUEDE EL LÁSER CONTROLAR UNA REACCIÓN QUÍMICA?

Esta es una pregunta importante no sólo desde el punto de vista de la dinámica molecular sino también en el campo de las aplicaciones químicas en síntesis de nuevas sustancias o aplicaciones industriales. Desde los albores de la Química (recuérdese la búsqueda de la piedra filosofal por los alquimistas) los químicos han pretendido manipular a voluntad los procesos químicos, controlar el rendimiento de las reacciones químicas, no sólo para eliminar aquellos productos no deseados, sino también para producir otros nuevos. A lo largo del siglo correspondiente, casi en su totalidad, con el centenario que la RSEQ conmemora con éste volumen, se han conseguido múltiples métodos para controlar la velocidad de una reacción química. Ejemplos tradicionales de dicho control implican la variación de las condiciones externas como la presión o temperatura de la mezcla reactiva o el empleo de un catalizador que reduzca considerablemente la energía de activación aumentando la velocidad de la reacción, cuyo rendimiento se desea aumentar. En los últimos años, se han desarrollado diversos métodos de control basados en la aplicación del láser. Por ejemplo, cuando éste se usa par excitar selectivamente un modo vibracional del reactivo, cuyo enlace se quiere romper dando pie a lo que se ha denominado *química selectiva de enlace* algunos de cuyos ejemplos veremos a continuación.

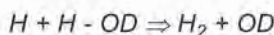
### 2.3.1. Química selectiva de enlace

Hay numerosos estudios que confirman que en determinados casos puede alcanzarse esta *química*

*selectiva*, por ejemplo si la reacción  $A+BC \Rightarrow AB + C$  es endotérmica, se ha podido demostrar que la excitación vibracional del diátomo BC aumenta considerablemente el rendimiento de la reacción. La pregunta que ahora nos hacemos se refiere más al caso de una molécula poliatómica donde en principio hay más de un canal reactivo. Un ejemplo muy bien estudiado lo constituye la reacción:



que puede dar dos tipos de productos, es decir  $H_2 + OD$ , por una parte, y  $HD + OH$ , por otra. Esta reacción ha sido estudiada por Crim y colaboradores<sup>19</sup>. Los átomos de hidrógeno se producen en una descarga de microondas de hidrógeno, por una parte, y el HOD se excita mediante un láser pulsado en el infrarrojo que excita la tensión O - H en el estado  $v = 4$ ; es decir se prepara el estado  $\rightarrow 4, 4$ . Esta excitación es bastante local lo que significa que permanece en el "enlace" O - H durante bastante tiempo. El producto OH u OD se mide por fluorescencia inducida por láser. La selectividad de la reacción a la excitación vibracional es muy grande pues la producción de OD es bastante mayor que la de OH. Esto es lo que cabe esperar pues al haberse excitado el sobretono  $v = 4$  del enlace O - H lógicamente se favorece la reacción:

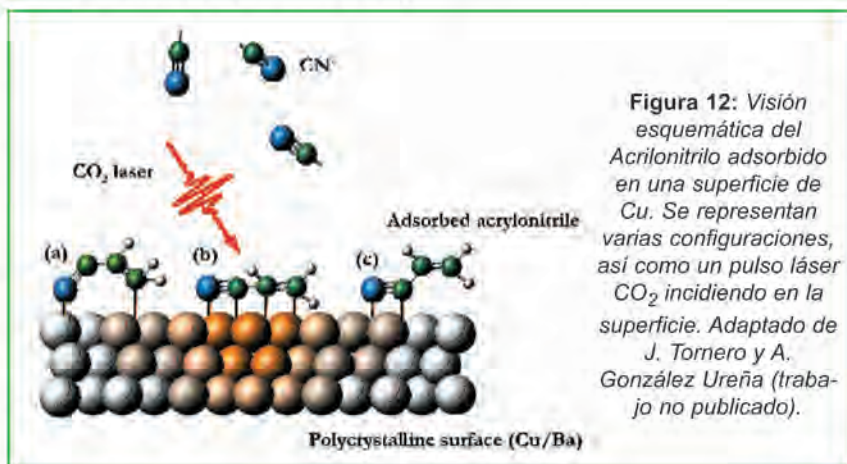


Cuando se excita la tensión O - H,

lógicamente este enlace es más proclive a romperse y la formación de OD se ve más favorecida que la de OH. Así el cociente OD:OH es mayor de 25:1. Por el contrario cuando se excita la tensión O - D el cociente OD:OH de los productos es menor que 1:8. Estos resultados y otros varios en la misma línea representan ejemplos claros de una *química selectiva de enlace* y permite tener fundadas esperanzas en conseguir reacciones químicas controladas con láser, incluso a escala industrial.

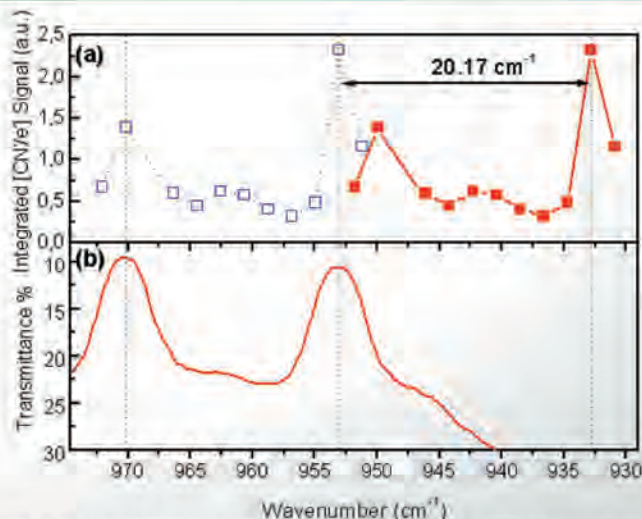
### 2.3.2. Láser y catálisis heterogénea.

En nuestro laboratorio se han desarrollado varias técnicas y estudios para controlar las reacciones químicas. En primer lugar comentaremos los estudios llamados de *catálisis láser*. Uno de los aspectos básicos de esta línea de investigación es la inducción de reacciones químicas heterogéneas por excitación láser. Estos estudios tienen como objetivo investigar la influencia de la excitación vibracional en la dinámica gas-sólido, así como abordar el estudio de procesos catalíticos. Para ello se dispone de una máquina de haces moleculares en donde se miden los productos de la interacción de un gas con una superficie. Tal y como se muestra en la **Figura 12**, en primer lugar, se adsorbe una molécula poliatómica en un metal, en la actualidad se realizan estudios de la molécula de acrilonitrilo (ACN) en una superficie de cobre policristalino.



**Figura 12:** Visión esquemática del Acrilonitrilo adsorbido en una superficie de Cu. Se representan varias configuraciones, así como un pulso láser CO<sub>2</sub> incidiendo en la superficie. Adaptado de J. Tornero y A. González Ureña (trabajo no publicado).





**Figura 13:** En la parte inferior de la Figura, se representa el espectro de absorción lineal del Acrilonitrilo en fase gaseosa. Arriba (dcha), el espectro medido por espectrometría de masas del ión  $CN^-$  producido al irradiar Acrilonitrilo absorbido en cobre con un láser sintonizable en línea de Infrarrojo. A pesar de que la fluencia del láser es la misma, el rendimiento de la reacción para dar  $CN^-$  depende de la longitud de onda. En la parte superior izda, se muestra el mismo espectro de la dcha, pero desplazado unos  $21\text{ cm}^{-1}$ , para una mejor comparación con el de fase gaseosa

El experimento consiste en la medida de la intensidad de iones negativos  $CN^-$ , formados en la descomposición catalítica del acrilonitrilo, en función de la longitud de onda del láser de infrarrojo que incide en la superficie metálica. La **Figura 13** representa un ejemplo típico de resultado experimental en donde puede verse como la intensidad de iones producidos no depende tanto de la intensidad de radiación del láser y sí de la longitud de onda del mismo<sup>20</sup> ya que dichas medidas se llevaron a cabo manteniendo constante la potencia del láser y variando exclusivamente su longitud de onda. En este caso la catálisis en la superficie es un proceso fundamentalmente fotónico y no térmico. Al incidir el fotón infrarrojo en la superficie metálica, el acoplamiento de los electrones con el campo eléctrico del láser induce un aumento considerable de la temperatura electrónica lo que conduce a que una fracción de los mismos pueda salir de la superficie bien por efecto túnel o sobrepasando la barrera energética dada por la función trabajo del metal. Algunos electrones pueden ser capturados por la molécula adsorbida que a su vez se descompone dando el fragmento  $CN^-$ .

Sin embargo, cuando manteniendo

constante el número de fotones que inciden en la superficie se varía su longitud de onda tal que la radiación infrarroja es resonantemente absorbida por la molécula de acrilonitrilo en la superficie metálica, la afinidad electrónica de dicho adsorbato aumenta considerablemente. Ello se debe a que la molécula de acrilonitrilo,  $CH_2=CH-CN$ , tiene una afinidad electrónica menor que la del fragmento  $CN^-$ . Por consiguiente, cuanto mayor energía absorba la molécula, cuanto más vibre y se deforme, mayor preponderancia adquiere el fragmento  $CN^-$ , más se asemeja a la situación en la que dicho fragmento estuviese libre, y, por tanto, mayor es su afinidad electrónica y con mayor facilidad capta el electrón de la superficie aumentando, por tanto, el rendimiento para dar el ión  $CN^-$ . Lo que nos interesa, lo importante, es que se trata de *catálisis fotónica*, *catálisis fría*, que alcanza un gran rendimiento con solo variar ligeramente la longitud de onda del láser, que se convierte así en el parámetro de control de la reacción catalítica.

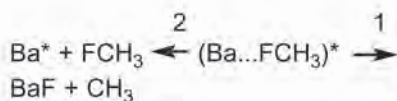
De todas maneras debemos señalar que una condición importante para que se pueda dar esta química selectiva de enlace es que la energía de excitación permanez-

ca localizada durante el tiempo que dura la reacción química. De lo contrario la excitación vibracional se distribuiría entre todos los grados de libertad de vibración disponibles y su efecto no sería más efectivo que el calentamiento térmico de los reactivos.

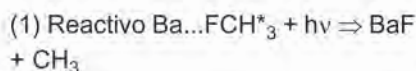
### 2.3.3. Control cuántico de reacciones químicas

Otro tipo de control de las reacciones químicas, especialmente aplicado a reacciones unimoleculares, es de tipo más sofisticado y está basado en interferencias cuánticas<sup>21,22</sup>. En este tipo de procesos, dos modalidades distintas para ejercer el control se han desarrollado hasta la actualidad. A saber, el control por "interferencia de dos haces", y el control por "retraso entre dos pulsos". Mientras que en el primer método el control se alcanza mediante interferencias cuánticas entre los distintos caminos de reacción que conectan los mismos estados finales e iniciales, el último método se basa en ir variando paulatinamente el retraso entre dos pulsos extremadamente cortos. Con el primer pulso se inicia la reacción química produciendo en el instante inicial una configuración molecular determinada que evoluciona en el tiempo y el espacio en las coordenadas moleculares del sistema -de acuerdo con la mecánica cuántica, concretamente con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. El segundo pulso láser, cuya frecuencia, fase, intensidad, tiempo de retraso etc., se pueden variar usando incluso algoritmos optimizados<sup>23</sup>, sirve para "guiar" el sistema en la dirección deseada sobre la superficie de energía potencial bien hacia un canal reactivo u otro.

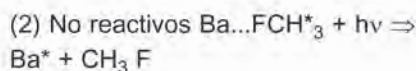
En nuestro laboratorio se han llevado a cabo experimentos de control de reacciones químicas de fotofragmentación de una molécula con solo variar la intensidad del láser de excitación<sup>24</sup>. Como hemos mencionado anteriormente el complejo  $Ba...FCH_3$  presenta los dos canales de fotodescomposición siguientes



Es decir,



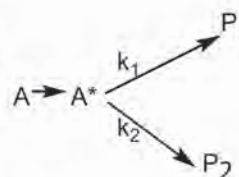
y



El estudio llevado a cabo a cabo ha consistido en medir el rendimiento de cada canal en función de la fluencia (densidad de energía) del láser. Estos resultados se muestran en la **Figura 14**.

Es interesante constatar como ambos productos muestran una conducta distinta, en función de la intensidad del láser. Así, a partir de unos pocos milijulios/cm<sup>2</sup> de fluencia del láser de excitación. la cantidad de Ba\* disminuye, mientras que la del BaF se mantiene constante, con la fluencia del láser. De hecho en la **Figura 15** podemos observar como el cociente [Ba\*]/[BaF] disminuye de manera continua a medida que la fluencia del láser aumenta.

Este resultado es contrario a lo que en principio podría esperarse. Es decir, si suponemos el siguiente esquema cinético para la descomposición del complejo A\*:

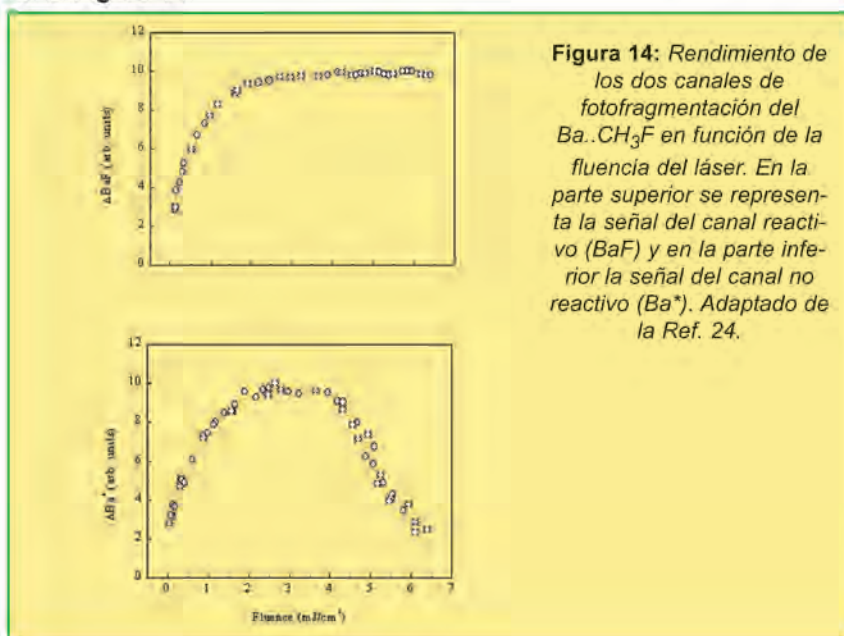


donde P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub> son los productos de descomposición según las reacciones 1 y 2, respectivamente, y k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub> las correspondientes constantes cinéticas, el cociente  $\Gamma = [P_1]/[P_2]$  vendrá dado por:

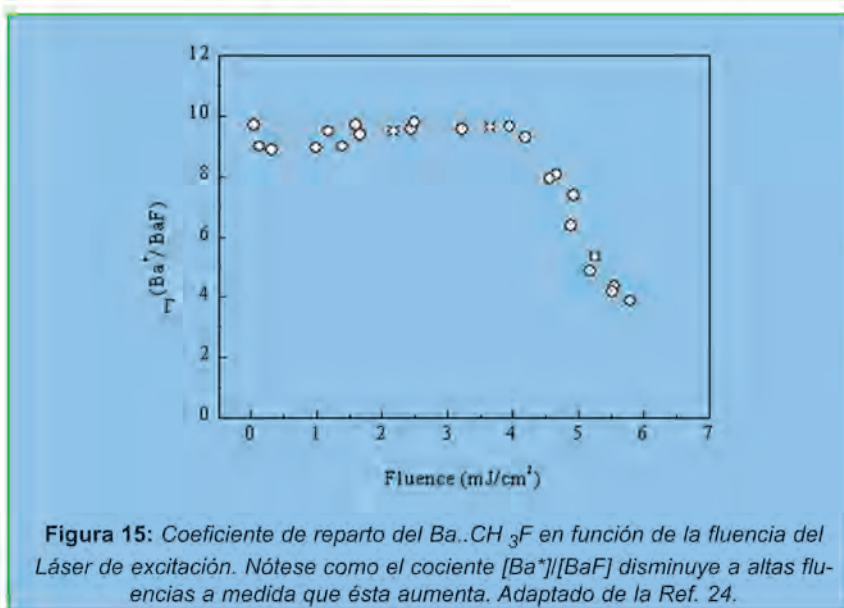
$$\Gamma = \frac{\int_0^\tau \frac{\delta[P_1]}{\delta t} dt}{\int_0^\tau \frac{\delta[P_2]}{\delta t} dt} = \frac{\int_0^\tau k_1[A^*] dt}{\int_0^\tau k_2[A^*] dt} = \frac{k_1}{k_2}$$

donde  $\tau$  es el tiempo de la duración del pulso láser de excitación. Así pues, se desprende de este resultado que  $\Gamma$  debería ser siempre constante y, por tanto, independiente, no solo de la duración del pulso láser, sino también de su fluencia. Sin embargo, ¿por qué el resultado experimental, indica una variación clara con la fluencia del láser?. Para poder interpretar este resultado hay que tener en cuenta la naturaleza física y molecular del sistema, por una parte, y el tipo de perturbación que estamos introduciendo mediante la excitación láser, por la otra.

El esquema clásico de cinética formal que hemos señalado más arriba, correspondiente al de reacciones simultaneas, está basado en la evolución espontánea de la molécula excitada A\* en las dos direcciones que conducen a P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub>, sin que tengamos en cuenta agentes externos- por ejemplo, el campo eléctrico del láser- que pueden afectar la dinámica de las reacciones. Ya hemos mencionado que la reacción química no es otra cosa que el movimiento de los núcleos a través de una curva de energía potencial que conecta reactivos y productos. La energía potencial de un sistema molecular puede modificarse al interactuar con el campo eléctrico de la radiación láser, recuérdese el efecto Stark. Puede darse el caso de que la energía potencial de los dos estados de transición que conducen, respectivamente a los productos 1 y 2 del esquema anterior, se vean modificados de distinta



**Figura 14:** Rendimiento de los dos canales de fotofragmentación del Ba..CH<sub>3</sub>F en función de la fluencia del láser. En la parte superior se representa la señal del canal reactivo (BaF) y en la parte inferior la señal del canal no reactivo (Ba\*). Adaptado de la Ref. 24.



**Figura 15:** Coeficiente de reparto del Ba..CH<sub>3</sub>F en función de la fluencia del Láser de excitación. Nótese como el cociente [Ba\*]/[BaF] disminuye a altas fluencias a medida que ésta aumenta. Adaptado de la Ref. 24.

manera. Por ejemplo, imaginemos que un camino de reacción presentara una barrera de energía potencial y el otro no. La aplicación del campo eléctrico del láser podría reducir dicha barrera- aumentando la velocidad de esta reacción específica- mientras que la energía del segundo camino apenas se viese afectada y por tanto su velocidad de reacción. En estas condiciones, a medida que aumentase la intensidad del láser se favorecería la primera reacción frente a la segunda y el coeficiente de reparto no permanecería constante sino que variaría con la intensidad del láser usado para iniciar la reacción de disociación. En estas condiciones puede alcanzarse un control activo de la fotofragmentación. Basados en cálculos teóricos ab initio pensamos que es este tipo de proceso el que tiene lugar en la reacción de fotodescomposición del complejo  $Ba...FCH_3^*$  y por tanto puede explicar los datos experimentales obtenidos en nuestro estudio.

### 3. LÁSER Y QUÍMICA ANALÍTICA

En la sección anterior hemos descrito algunas aplicaciones de los láseres al estudio de la dinámica y espectroscopia de las reacciones químicas. Básicamente en ellas el láser se usa para inducir procesos químicos e interrogar los productos. En nuestro grupo también se han desarrollado técnicas y aplicaciones del láser como instrumento analítico de alta sensibilidad y resolución. Dentro de esta línea de trabajo vamos a citar dos aplicaciones recientes una en el estudio de tejidos biológicos y mantenimiento de la resistencia natural de las frutas y el otro en el estudio de la fotoquímica urbana de Madrid capital y sus alrededores.

#### 3.1 Máquina universal de análisis.

Uno de los grandes problemas que se presenta en la Agricultura hoy día no es solo el uso de los pesticidas sintéticos durante el cultivo, sino también el mantenimiento de los productos -frutas y plantas- después de la cosecha. Desde que

tiene lugar la recolección de la fruta, por ejemplo, hasta su venta en el mercado pasa un tiempo tal que las pérdidas por almacenaje, maduración e infecciones son considerables y, en algunos casos, incluso superiores al 20%. La estrategia más convencional para resolver estos problemas consiste en el uso de pesticidas químicos y, más recientemente, el desarrollo de productos transgénicos. Una alternativa importante y creciente en los últimos años es el uso de pesticidas naturales<sup>25</sup>, es decir aquellas sustancias que la propia planta genera para su defensa frente ataques de microorganismos. Esta estrategia requiere la identificación de las llamadas *moléculas de defensa* de la planta, lo que a su vez demanda la disponibilidad de técnicas analíticas de alta sensibilidad y resolución. Una de las líneas de trabajo de nuestro grupo de investigación se dedica, desde hace algunos años, a estos problemas para lo cual tuvimos que desarrollar una técnica de análisis universal de sustancias no volátiles aplicando la tecnología láser, todo ello dentro del marco de un programa europeo, coordinado por el autor de este trabajo.

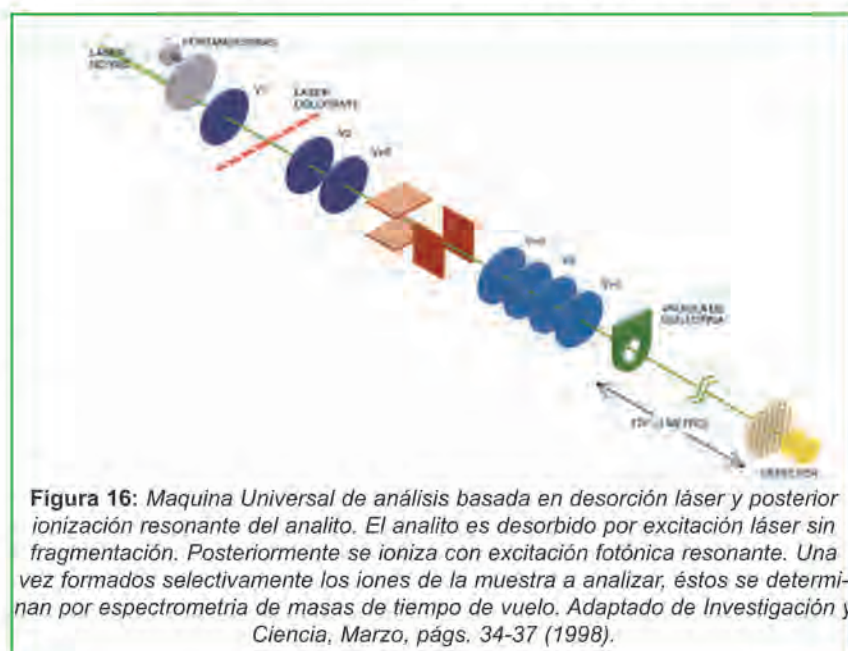
La técnica<sup>26,27</sup>, cuyo esquema simplificado puede verse en la **Figura 16**, usa en primer lugar un láser para la desorción de la muestra que puede ser un trozo de piel de uva o una muestra de tomate o pimiento,

por ejemplo. Una vez desorbida la muestra, apenas sin fragmentación, el análisis se lleva a cabo por Espectrometría de Ionización Resonante, que consiste a su vez en el acoplamiento de dos técnicas: la Ionización Multifotónica Resonante (REMPI) del analito, y su detección por Espectrometría de Masas por Tiempo de Vuelo (TOFMS).

La principal innovación de este sistema es la realización de un análisis directo, ya que no requiere un tratamiento previo de preparación de la muestra. Esto permite aumentar la exactitud y precisión de la técnica. La ausencia de tratamiento previo supone, además, un gran ahorro de tiempo y coste económico, facilitando el análisis, reduciendo el consumo de disolventes. Además la utilización de técnicas láser junto con la espectrometría de masas permite obtener una gran selectividad y resolución, así como muy buena sensibilidad. Habitualmente trabajamos con límites de detección de ppb y se necesitan unos pocos nanogramos para realizar el análisis.

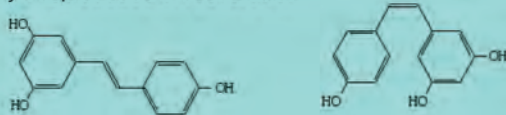
#### 3.2. Fruta fresca sin frigorífico.

Entre las múltiples aplicaciones de esta técnica al análisis químico de alimentos nos hemos centrado en un polifenol presente en las uvas y el vino de gran interés: el trans-



**Figura 16:** Máquina Universal de análisis basada en desorción láser y posterior ionización resonante del analito. El analito es desorbido por excitación láser sin fragmentación. Posteriormente se ioniza con excitación fotónica resonante. Una vez formados selectivamente los iones de la muestra a analizar, éstos se determinan por espectrometría de masas de tiempo de vuelo. Adaptado de *Investigación y Ciencia*, Marzo, págs. 34-37 (1998).

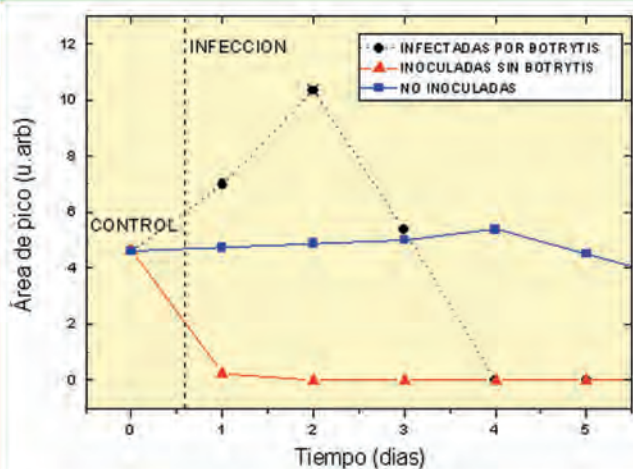
**Tabla 2. Formula y Propiedades el resveratrol**



Trans-resveratrol

Cis-resveratrol

- \* Producción Natural en 72 especies vegetales.
- \* Posee carácter fitoalexínico.
- \* Su síntesis en uvas se produce principalmente en la piel.
- \* Se elicitada mediante irradiación con UV o tratamientos Químicos.
- \* Su concentración depende de múltiples factores.
- \* Remedio antifúngico, antibacteriano y antiinflamatorio.
- \* Su fuerte carácter antioxidante favorece la prevención de enfermedades coronarias y disminuye el riesgo de carcinogénesis.



**Figura 17.** Evolución temporal del contenido de resveratrol en distintos racimos. Se compara el contenido de resveratrol para las uvas inoculadas con *Botrytis cinerea* frente al grupo de control y las inoculadas sin *Botrytis*, es decir, con una disolución tampón. Adaptado de las Referencias 28 y 29.



**Figura 18.** Uvas tratadas con resveratrol comparadas con uvas no tratadas. Durante los diez días se mantuvieron a temperatura ambiente. Nótese la clara diferencia en su aspecto y estado de salud. Adaptado de la Referencia 28.



**Figura 19.** Mismo tipo de aplicación que el de la Figura 18, pero para mandarinas. Adaptado de las Referencias 28 y 29.

resveratrol. Este es un compuesto que actúa como pesticida natural ya que la propia planta lo sintetiza cuando es atacada por microorga-

nismos como veremos a continuación. En la **tabla 2** se muestra la fórmula del resveratrol (con sus dos isómeros trans y cis) y algunas de

sus propiedades más relevantes.

En nuestro laboratorio hemos comprobado este carácter antifúngico, de pesticida natural, del resveratrol<sup>28,29</sup>. Se tomaron una serie de racimos de uvas y se clasificaron en tres grupos. Al primero de ellos no se les aplicó ningún tratamiento, constituyendo el grupo de control. El segundo grupo fue inoculado con una disolución del hongo *Botrytis cinerea* y, por último, el tercer grupo se inoculó con una disolución tampón, sin contenido de *Botrytis cinerea*. Una vez aplicados los diferentes tratamientos, se utilizó la técnica desarrollada en nuestro laboratorio y mencionada anteriormente con el fin de medir el contenido de resveratrol en cada grupo a medida que avanzaba el tratamiento.

La **Figura 17** muestra la evolución temporal del contenido de resveratrol. Resulta significativo que el resveratrol aumente casi un factor de tres en el grupo infectado por *Botrytis*, al cabo de dos días de tratamiento, con relación al grupo de control cuyo contenido se mantiene constante. La elicitación del resveratrol es inequívoca y confirma su carácter de molécula de defensa frente al ataque fúngico.

La comprobación del carácter de pesticida natural de este polifenol, nos sugirió la posibilidad de usarlo externamente para aumentar y/o mantener la resistencia natural de esta y otras frutas. Con este propósito se tomaron diversos racimos de uvas, recién cosechados, y un grupo se sumergió durante 5 segundos en una disolución acuosa de resveratrol y el otro se sumergió durante el mismo tiempo en agua bidestilada. El aspecto de los dos racimos, al cabo de diez días desde el tratamiento, mantenidos en nuestro laboratorio a temperatura ambiente, puede verse en la **Figura 18**.

Mientras que las uvas tratadas mantienen su aspecto original, conservando su estado de salud, glucosa y humedad, las uvas no tratadas muestran claros indicios de deterioro, confirmando su análisis microbiológico un crecimiento muy considerable de hongos y

levaduras. Resultados similares, pero con un periodo de conservación de hasta 73 días a temperatura ambiente, se muestran en la **Figura 19** para manzanas.

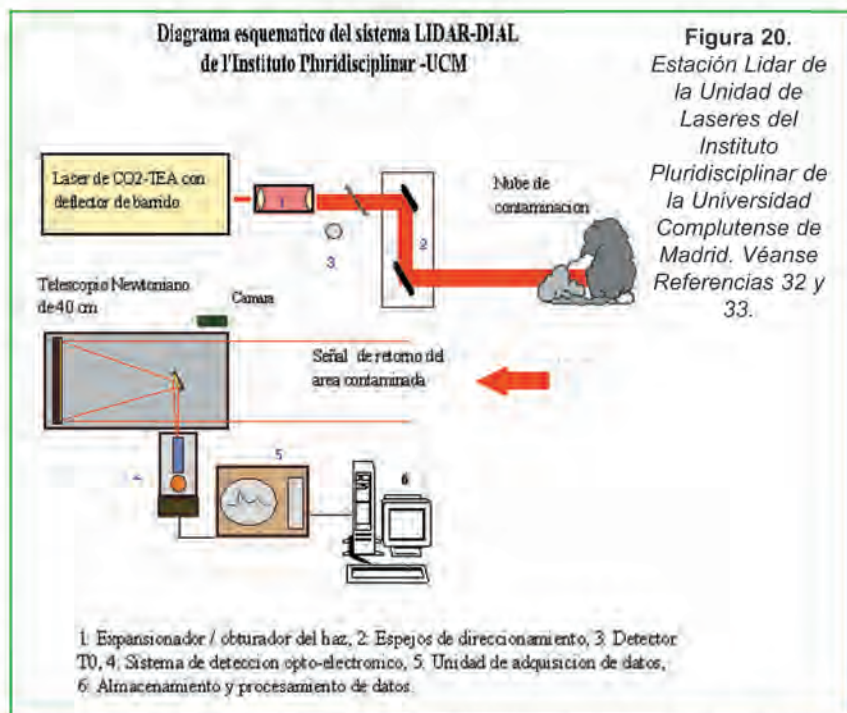
La disponibilidad de técnicas analíticas de espectroscopia láser, de gran sensibilidad y resolución, permite trascender el ámbito de la química analítica y adentrarse en la *fisiología y mecanismo de defensa de las plantas*, logrando nuevas estrategias, más naturales y ecológicas, para mantener y mejorar la resistencia de las frutas.

#### 4. LÁSER Y MEDIO AMBIENTE.

En las últimas décadas la Química Atmosférica se ha desarrollado considerablemente constituyendo una de las ramas de mayor actualidad de las Ciencias Químicas. Un ejemplo de su interés y actualidad es la concesión del premio Nóbel de Química del año 1995 a los investigadores P.J. Crutzen, M.J. Molina y F.S. Rowland por sus trabajos de Química Atmosférica y más específicamente, por sus investigaciones sobre la formación y descomposición del ozono atmosférico<sup>30</sup>. En nuestro grupo de investigación hemos desarrollado aplicaciones analíticas del láser al medio ambiente y concretamente a la medida de la calidad del aire en las atmósferas urbanas, cuestión de enorme interés medio ambiental y de salud pública.

##### 4.1. Estación Lidar del Instituto Pluridisciplinar y Fotoquímica urbana de Madrid

Una de las técnicas más importantes para la medida de los contaminantes en la atmósfera urbana es el LIDAR<sup>31</sup> del inglés "*Light detection and ranging*" que podríamos traducir -no literalmente- por *detección de luz y medida a distancia*. Esta técnica está basada en la espectroscopia láser y se usa para medir a distancia la concentración de contaminantes en la atmósfera urbana. La **Figura 20** muestra un esquema de la técnica LIDAR diseñada y montada por nuestro grupo de investigación en el Instituto



**Figura 20.** Estación Lidar de la Unidad de Laseres del Instituto Pluridisciplinar de la Universidad Complutense de Madrid. Véanse Referencias 32 y 33.

Pluridisciplinar de la Universidad Complutense de Madrid<sup>32,33</sup>.

La técnica experimental básicamente consiste en un láser pulsado TEA-CO<sub>2</sub> sintonizable a dos longitudes de onda (resonante y no resonante), con su telescopio y óptica de detección, que configuran el sistema emisor y captador de señales. Desde el punto de vista operativo, su funcionamiento es similar al Radar. Es decir, un pulso de radiación es enviado a la atmósfera y los "ecos" de la radiación son detectados y analizados para obtener información acerca de lo que hay en la atmósfera circundante. Cuando la radiación emitida es resonante con alguna banda de absorción molecular, el "eco" -en realidad la radiación dispersada- será lógicamente, menor que cuando la radiación no sea resonante. De ahí pues que la comparación entre estas dos señales permita detectar la presencia de dicha sustancia. Si la técnica está calibrada es posible, además, determinar la concentración de la misma. Por último midiendo el tiempo que ha tardado en llegar la señal y teniendo en cuenta la velocidad de la luz, puede estimarse a qué distancia del sistema se encuentra la especie que absorbe. Todo ello permite de una manera fácil, rápida y cuantitativa construir mapas urbanos de con-

taminación atmosférica. Las características básicas de nuestra estación Lidar, son la rapidez en la adquisición de datos y su gran resolución espacial. Estas características permiten que un barrido de la atmósfera urbana, pueda hacerse en un tiempo extremadamente corto, tal que las estructuras turbulentas puedan considerarse "congeladas" minimizando su influencia en las medidas.

En la **Figura 21** se representan las concentraciones de ozono medidas<sup>32</sup> en la atmósfera de Madrid por esta técnica el 24 de Junio de 1999. Como longitud de onda resonante se usó  $\lambda_{on} = 9.505 \mu\text{m}$  y no-resonante  $\lambda_{off} = 9.585 \mu\text{m}$ . Sabemos que el cociente de absorción del ozono es diez veces mayor para  $\lambda_{on}$  que  $\lambda_{off}$ . Nótese en la Figura la gran concentración de ozono que alcanza valores en torno a 150 ppb.

En misma Figura se muestra junto a la evolución diurna del ozono la de la radiación UVB que llega a la zona de Madrid medida. Se nota claramente la correlación entre ambas medidas. Sabemos que ninguno de los gases NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> absorben en la región ultravioleta ( $\lambda > 2900 \text{ \AA}$ ). De hecho la especie que absorbe es el NO<sub>2</sub>, y que puede for-

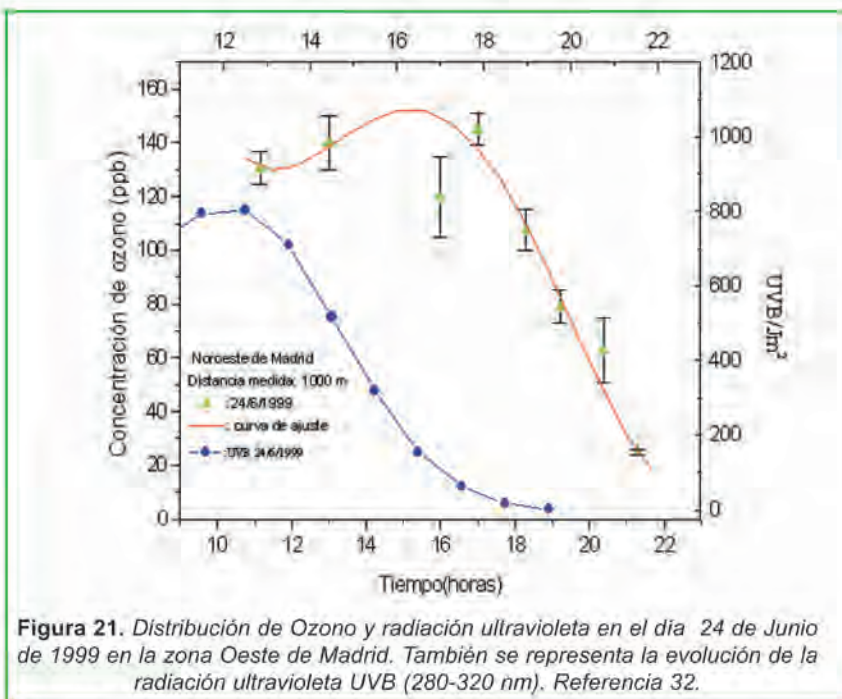
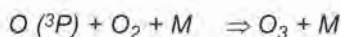
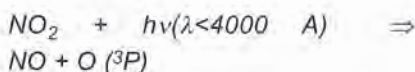


Figura 21. Distribución de Ozono y radiación ultravioleta en el día 24 de Junio de 1999 en la zona Oeste de Madrid. También se representa la evolución de la radiación ultravioleta UVB (280-320 nm). Referencia 32.

marse por el equilibrio  $2NO + O_2 \Rightarrow 2NO_2$ . Una vez que el  $NO_2$  esté presente la producción de  $O_3$  tiene lugar mediante las reacciones:



Donde M es el llamado tercer cuerpo y puede ser desde oxígeno, nitrógeno cualquier otro gas presente en el medio.

Así una vez producida el contaminante  $NO_2$ , generalmente por la actividad humana, motores de combustión, industrias, etc., la evolución del ozono sigue de cerca, con el retraso necesario debido a las reacciones fotoquímicas, la evolución de la radiación UVB. En nuestra campaña de estudios del ozono en la atmósfera urbana de Madrid nos llamó la atención su gran nivel de concentración, en muchas ocasiones, con picos cercanos o superiores a los 150 ppb, a pesar incluso de que la zona medida era próxima la Casa de Campo de Madrid. El área estudiada con el Lidar, es una zona residencial situada al NO ( $40^\circ 27'$ ,  $3^\circ 44'0$ , 680 m sobre el nivel del mar) de la Universidad Complutense de Madrid y, por consiguiente, la principal fuente de con-

taminación puede ser atribuida a los gases de combustión de los coches y el ozono transportado por el viento desde la zona industrial al sur de Madrid. En dicha zona llevamos a cabo un estudio simultáneo de la concentración de ozono y la densidad de tráfico según datos suministrados por la Dirección General de Tráfico. Se encontró una correlación directa entre ambos factores<sup>33</sup>. Es decir, dada una determinada radiación ultravioleta, a mayor tráfico mayor concentración de ozono, y además la cercanía al bosque de la casa de campo aumentaba selectivamente la presencia del contaminante. Pensamos que es debido al efecto catalítico de la fotosíntesis que hace aumentar, a igualdad de otros factores, la concentración de oxígeno y por tanto de ozono.

Nuestro interés actual se centra en proseguir esta campaña de estudios incluyendo la medida directa de los contaminantes orgánicos volátiles como benceno, tolueno, etileno, etc. Pretendemos desarrollar modelos de fotoquímica urbana que nos permitan racionalizar el papel y la incidencia de la actividad antropogénica en la calidad del aire en la Atmósfera de Madrid; todo ello con vistas a comprender mejor los mecanismos de la fotoquímica urbana y aportar soluciones en este

área no sólo de la química atmosférica, sino de la salud pública.

## 5. AGRADECIMIENTOS.

Los logros de todos estos años de investigación experimental en España han sido fruto de muchos esfuerzos de personas, Instituciones y Servicios. Me gustaría destacar la entrega, colaboración y generosidad de los miembros de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar, entre otros: C. Alonso, B. Bescós, J. Cáceres, J. Castaño, M. de Castro, A. García, K. Gasmi, T. Gasmi, J. Jiménez, M. Morata, C. Montero, J. M. Orea, R. Pereira, C. Rinaldi, S. Skowronek, J. Tornero y V. Zapata. Entre las Instituciones destacaría la ayuda de la Universidad Complutense, sus servicios, personal e infraestructura. Las Subvenciones del Ministerio de Educación, posteriormente de Ciencia y Tecnología, así como de la Comunidad de Madrid han sido claves para el desarrollo de nuestras investigaciones. Especial mención quisiera hacer de la Fundación Ramón Areces que con su sensibilidad por la investigación básica de calidad nos ha ayudado en momentos difíciles para seguir investigando y abordar nuevas ideas y proyectos. La Comunidad Europea ha sido decisiva para el desarrollo de la investigación en mi grupo. Sin sus ayudas no habríamos podido realizar muchos proyectos de investigación temáticamente alejados de mi disciplina original- la Química Física- como los de Química Analítica, Láseres y Biología o Medio Ambiente para los que incluso hoy día tengo dificultades en lograr subvenciones en España.

Por último, y, como se suele decir no por ello menos importante, durante todos estos años hemos recibido muchos e ilustres visitantes que con su colaboración- en unos casos- y estímulo - en otros- han mantenido nuestra ilusión por seguir trabajando en ciencia experimental en España. Sería interminable e innecesario nombrar a todos ellos. Citaremos algunos provenientes fuera de España: V. Aquilanti, R.B.

Bernstein, C. Brechignac, D.A. Buckingham, R. Donovan, J. Fenn, J.C. Ferrero, G. Gerber, F. Gianturco, R. Grice, D.A. King, A. Kleyn, Y.T. Lee, V. Letokhov, H.J. Loesch, G. Makarov, C.B. Moore, D.H. Parker, J.C. Polanyi, I. Prigogine, W. Radloff, N. Ramsey, E.W. Schlag, J.P. Simons, I.W. Smith, S. Stolte, G. Taleb, H.H. Telle, R. Vetter, L. Woste y A.H. Zewail.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. González Ureña, *Cinética Química*, Editorial Síntesis, Madrid, 2001.
2. R.D. Levine and R.B. Bernstein, *Molecular reaction Dynamics and Chemical Reactivity* Oxford University Press, New York, 1987.
3. A. González Ureña, *Dinámica Química Molecular*, Editorial Eudema, Madrid, 1991.
4. Y.T. Lee, *Science* **238**, 793 (1987). Véase también los volúmenes G. Scoles (Ed.), *Atomic and Molecular Beam Methods*. Vol. 1 and 2. Oxford University Press, Oxford 1992.
5. A. González Ureña, *Advances in Chemical Physics* **66**, 355 (1987).
6. D.C. Clary, *Science* **279**, 1880 (1998).
7. R.J. Beuhler, R.-B. Bernstein and K.H. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5331 (1966)
8. P.R. Broks and E.M. Jones. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3499 (1966).
9. H.J. Loesch and A. Reincheid, *J. Chem. Phys.* **94**, 4779 (1990).
10. B. Freidrich and D. R. Herschbach. *Z. Phys. D* **18**, 153 (1991).
11. (a) E. Verdasco and A. Gonzalez Ureña. *J. Chem. Phys.* **93**, 428 (1990). (b) M. Menéndez, M. Garay, E. Verdasco and A. Gonzalez Ureña. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans.* **89**, 1493(1993). (c) M. Garay Salazar, J.M. Orea Rocha, A. González Ureña and G. Roberts. *Molecular Physics*, **97**, 967 (1999).
12. C. Jouvet and B. Soep, *J. Chem. Phys.*, **80**, 2229 (1984). Véase también B. Soep, C.J. Whitham, A. Sëller and j.P. Visticot. *Faraday Discussion. Chem. Soc.* **91**, 191 (1991).
13. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.F. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
14. (a) S. Skowronek, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 1997. (b) S. Skowronek, R. Pereira and A. González Ureña, *J. Phys. Chem.* **101**, 7468 (1997). (c) K. Gasmí. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. En redacción.
15. Skowronek and A. González Ureña, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, **24**, 101(1999). Véase también Skowronek and A. González Ureña in *Atomic and Molecular beams: The state of the Art* ( R. Campargue. Ed). Springer (2000), pp 353.
16. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, F. Noack, S. Skowronek, J. Jimenez, A. González Ureña, *Phys. Rev. A*, **59**, 1727 (1999).
17. P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, S. Skowronek, A. González Ureña, *Chem. Phys. Letters*, **304**, 127(1999).
18. Véase el "feature article" A.H. Zewail, *J. Phys. Chem*, **104**, 810 (1974)
19. F.F. Crim, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 657 (1984).
20. J.O. Cáceres, J. Tornero López and A. González Ureña. *Surface Science*, **482/485**, 562 (2001).
21. R .N. Zare, *Science*, **279**, 1875 (1998). Véanse también las citas señaladas en este artículo de revisión.
22. S. R. Rice, *Nature*, **409**, 422 (2000).
23. A. Assión, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle and G. Gerber, *Science*, **282**, 919 (1998).
24. A. González Ureña, K. Gasmí, J. Jiménez and R.F. Lobo. *Chemical Physics Letters*, **352** 369 (2002).
25. J.M. Orea and A. González Ureña. *Fruit and Vegetable Processing: Maximising Quality*. Woodhead Publishing Ltd. (W. Jongen Ed.) págs. 233-266. 2002.
26. (a) B. Bescós, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1997. (b) J.M. Orea, B. Bescos, C. Montero and A. Gonzalez Ureña. *Anal. Chem.*, **70**, 491 (1998).
27. (a) Véase C. Montero, Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2001. (b) J.M. Orea, C. Montero, J.B. Jiménez and A. González Ureña. *Anal. Chem.* **73**, 5921 (2001).
28. C. Montero, J.B. Jiménez, J.M. Orea, A. González Ureña, S.M. Cristescu, S. te Lintel Hekkert, F.J.M. Harren. *Plant Physiol.* **131**, 129 (2003).
29. A. González Ureña, J.M. Orea, C. Montero, J.B. Jiménez, J.L. González, A. Sánchez and M. Dorado. *J. of Ag. and Food Chem.* **51**, 82, (2003).
30. M.J. Molina, F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 810(1974).
31. R.M. Measures, *Laser Remote Sensing: Fundamentals and Applications*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1984.
32. T. Gasmí, H. Zeaiter, G. Miñana and A. González Ureña. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2**, 565 (2000).
33. T. Gasmí and A. González Ureña. *Instrumentation Science & Technology*, vol. **30**, 4 427, (2002).