



Femtoquímica: reações químicas em tempo real

00:00:00.00000000000000000003

Romeu C. Rocha-Filho

O Prêmio Nobel de Química de 1999 foi outorgado ao químico egípcio-estadunidense Ahmed H. Zewail, por seus estudos de estados de transição de reações químicas por meio da espectroscopia em femtosegundos. Dessa maneira, a Academia Real Sueca de Ciências reconhece o investigador pioneiro de reações químicas na escala de tempo em que elas efetivamente ocorrem.

► femtoquímica, Prêmio Nobel, velocidade de reações químicas ◀

Os primeiros estudos de velocidades de reação foram feitos no final do século XVIII. Mas, segundo Laidler (1993), é bastante comum considerar que o nascimento da cinética química se deu somente em 1850, quando o químico alemão Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) estudou a velocidade de inversão da sacarose, usando um polarímetro. O estudo de Wilhelmy foi o primeiro a adotar uma aproximação realmente quantitativa para velocidades de reação, mostrando que estas dependiam das concentrações dos reagentes.

Tempos de estudo cada vez mais curtos

As técnicas experimentais convencionais permitem que se estudem reações químicas em escalas de tempo superiores a dez segundos. Para o estudo de reações em tempos mais curtos, existem dois tipos de métodos experimentais: os *métodos de fluxo* e os *métodos de pulsos*.

Os métodos de fluxo permitem estudar reações com meias-vidas superiores a um milissegundo ($1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$), tendo sido Ernest Rutherford (1871-1937) o primeiro pesquisador a usar um método de fluxo, em 1897, para estudar reações gasosas. Na década de 20 e 30, as técnicas de fluxo foram aprimoradas para o estudo de reações

em solução. Em 1940, o biofísico Britton Chance (1913-), da Universidade da Pensilvânia (EUA), introduziu o *método do fluxo interrompido*, pelo qual soluções são rapidamente misturadas e em seguida o fluxo é interrompido, após o que a reação é acompanhada espectrofotometricamente. A limitação de tempo dos métodos de fluxo decorre do fato de não se conseguir misturar gases ou soluções em menos de 1 ms.

O surgimento de métodos experimentais que permitem acompanhar o desenrolar de uma reação química em tempos mais curtos só foi possível com o desenvolvimento da fotoquímica, que envolve o estudo de reações químicas nas quais a radiação eletromagnética tem algum papel, seja por ser absorvida, seja por ser emitida. O processo

AHMED H. ZEWAIL

Ahmed H. Zewail (26/02/46) é o primeiro egípcio a ganhar um Prêmio Nobel em ciência. Formou-se como bacharel em química (1967) e como mestre em química (1969) pela Universidade de Alexandria, sua terra natal. Fez seu doutorado nos EUA (1974), na Universidade da Pensilvânia. Após dois anos como pós-doutorando na Universidade da Califórnia em Berkeley, foi contratado como professor-assistente pelo Instituto de Tecnologia da Califór-

nia (Caltech), onde permanece. Em 1990, foi nomeado como o primeiro titular da cadeira Linus Pauling de Física Química, recém instituída pelo Caltech. Em 1998, foi designado diretor do recém-criado Laboratório de Ciências Moleculares da Fundação Nacional de Ciências (NSF), sediado no Caltech. Antes de receber o Prêmio Nobel, já havia sido agraciado com quase 30 outros prêmios e homenagens científicas. É cidadão egípcio e norte-americano.

de deflagração de uma reação química por absorção de radiação por um reagente é denominado *fotoólise*. Quando radiação é emitida em uma reação química, tem-se a luminescência. Uma das classes dos métodos de pulsos é a das técnicas de relaxação. Nestas, um sistema reacional inicialmente em equilíbrio é de algum modo perturbado, e o sistema então relaxa para um novo estado de equilíbrio. Essa relaxação é acompanhada espectrofotometricamente.

Em 1949, os ingleses George Porter (1920-) e Ronald G.W. Norrish (1897-1978) introduziram a técnica de relaxação denominada *fotoólise por flash*, na qual o sistema é perturbado por um curto pulso de radiação. Inicialmente, os flashes tinham duração de cerca de um milissegundo, mas em 1950 esse tempo já havia sido reduzido para um microssegundo ($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$). Conseqüentemente, reações rápidas como as combinações de átomos e radicais livres puderam ser estudadas, e intermediários de reações puderam ser detectados. Porter e Norrish ganharam o Prêmio Nobel de Química de 1967 por seus estudos de reações químicas muito rápidas, realizados por

meio da perturbação do equilíbrio por pulsos muito curtos de energia; o prêmio foi compartilhado com o alemão Manfred Eigen (1917-), que durante a década de 50 desenvolveu outras técnicas de relaxação, envolvendo por exemplo pulsos de calor (saltos de temperatura de poucos graus, em até menos de $0,1 \mu\text{s}$). Por volta de 1966, Porter já conseguira desenvolver um eficiente sistema de lasers cujos flashes duravam um nanossegundo ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$), o que permitiu o estudo de diversos processos adicionais, tais como o decaimento de espécies em estados excitados.

Ferramentas necessárias: feixes moleculares e lasers pulsantes ultra-rápidos

Foi na década de 50 que se usaram pela primeira vez feixes moleculares para estudar reações bimoleculares, como por exemplo a reação entre Cs e CCl_4 ou entre K e HBr. Ao liberar moléculas em um vácuo e orientá-las com um colimador (Fig. 1), químicos criaram feixes de moléculas que não colidem umas com as outras; assim, feixes de moléculas reagentes podem ser colocados em rota de colisão, comumente em ângulos de 90° , e acompanha-se o que conseqüentemente ocorre com os reagentes e os produtos que surgem. Do mesmo modo, um feixe molecular pode ser bombardeado pela radiação de um laser, acompanhando-se espectrofotometricamente a decomposição das moléculas em produtos.

Durante a década de 60, Dudley R. Herschbach (1932-), na Universidade de Harvard (EUA), aprimorou o uso de feixes moleculares para o estudo de reações químicas elementares, sendo que grandes avanços foram obtidos a partir de 1967 com o engajamento de Yuan Lee (1936-), ex-aluno de doutorado de Bruce Mahan na Universidade da Califórnia em Berkeley. Lee, como pós-doutorando, liderou a construção de um superequipamento, um aparelho universal de feixes moleculares cruzados. Posteriormente, primeiro como professor na Universidade de Chicago e depois na Universidade da Califórnia em Berkeley, Lee liderou a construção de equipamentos ainda

mais sofisticados, especialmente engendrados para pesquisar problemas associados a dinâmica de reações, processos fotoquímicos e espectroscopia molecular. Paralelamente, na Universidade de Toronto (Canadá), John C. Polanyi (1929-) liderou o desenvolvimento de um método de detecção de quimioluminescência no infravermelho, o qual permite que a radiação infravermelha extremamente fraca emitida por uma molécula recém-formada seja medida e analisada;

com esse método se pode acompanhar em detalhes como a energia se distribui durante uma reação química. Herschbach, Lee e Polanyi compartilharam o Prêmio Nobel de Química de 1986 por suas contribuições relativas à dinâmica de processos químicos elementares; suas pesquisas foram de grande importância para o desenvolvimento de um novo campo de pesquisa — o da dinâmica de reação — e proporcionaram um entendimento muito mais detalhado de como as reações químicas acontecem.

Um flash de um nanossegundo de duração é adequado para detectar a ocorrência de um processo químico, isto é, a mudança de identidade química de espécies. Entretanto, durante um processo químico sempre ocorrem processos de natureza puramente física, como redistribuição de energia e reorganização do solvente; mas esses processos ocorrem em tempos da ordem de picossegundos ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$), o que demanda flashes de radiação com duração de picossegundos. Por outro lado, para se detectar as espécies do estado de transição, isto é, espécies de transição entre os reagentes e os produtos em uma reação elementar, é preciso encurtar ainda mais a duração dos flashes, para dezenas de

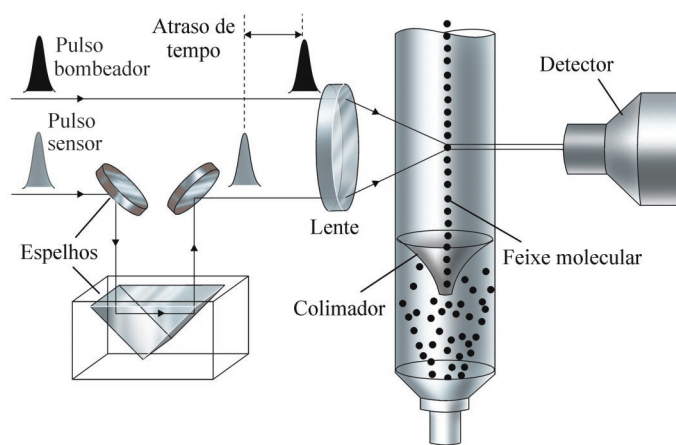


Figura 1: Em estudos femtoquímicos de dinâmica de reações moleculares em tempo real, um sistema de lasers gera um pulso bombeador e um pulso sensor, os quais saem do sistema de lasers ao mesmo tempo. O pulso sensor é desviado de modo a gerar um atraso de tempo de uns poucos femtossegundos entre os dois pulsos. Quando o pulso bombeador atinge uma molécula no feixe molecular, ele inicia uma reação química. O pulso sensor atinge a molécula uns poucos femtossegundos mais tarde. A molécula então emite radiação que pode ser analisada para determinar a dinâmica dos átomos da molécula em tempo real.

femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Para se atingirem flashes de duração tão curta, houve necessidade de grandes avanços na tecnologia de lasers. Esses avanços foram feitos principalmente nos laboratórios AT&T Bell, em Nova Jersey (EUA), liderados principalmente pelos pesquisadores Charles V. Shank (1943-) e Peter M. Rentzepis (1934-). Na década de 70, esses pesquisadores e seus colaboradores conseguiram obter flashes de lasers de até um picossegundo de duração; na década de 80, foi possível obter flashes de poucos femtossegundos de duração. Para se ter uma idéia da redução na escala de tempo envolvida, basta lembrar que um femtossegundo está para um segundo assim como um segundo está para 31,7 bilhões de anos.

O nascimento da femtoquímica

Em 1979, Ahmed H. Zewail e seu grupo de pesquisa no Instituto de Tecnologia da Califórnia (conhecido pela sigla CalTech), nos EUA, começaram a entrar no ramo da química ultra-rápida, usando lasers pulsantes e feixes moleculares. Naquela época, ainda não era possível detectar o desenrolar de reações químicas por intermédio de seus estados de transição,

pois os flashes de laser mais curtos disponíveis tinham duração de algumas dezenas de picossegundos. Em 1984, essa duração tinha sido diminuída para 3 ps, o que permitiu que Zewail e seu grupo medissem diretamente a velocidade de reação à medida que uma molécula mudava de um estado quântico para outro. Entretanto, somente a partir de 1985, quando surgiram lasers pulsantes com flashes de duração de somente cerca de 10 fs, é que se tornou possível registrar em tempo real o espectro de estados de transição. Pela primeira vez, estava disponível a tecnologia necessária para registrar reações em tempo real, e o grupo de Zewail imediatamente lançou-se ao desafio de fazê-lo.

Após algumas tentativas sem sucesso, eles melhoraram a montagem experimental de lasers e feixes moleculares em um novo laboratório (uma sala limpa — sem pó — instalada em local que no passado alojou as máquinas de raios X usadas por Linus Pauling) inaugurado logo após o Dia de Ação de Graças de 1986. Em poucas semanas, realizando experimentos do tipo esquematicamente mostrado na Fig. 1, Zewail e colaboradores conseguiram registrar espectroscopicamente o estado de transição da reação de decomposição do cianeto de iodo, ICN:



onde $\text{I}\cdots\text{CN}$ representa o estado de transição. Isso foi relatado em artigo publicado em 1987 no *Journal of Physical Chemistry*, com o título algo sensacionalista “Perscrutação em tempo real de femtossegundos de ‘estados de transição’ em reações químicas”.

Desde então, os estados de transição de muitas outras reações foram estudados pelo grupo de Zewail e por outros grupos. Atualmente, estão disponíveis lasers com flashes de somente 3 fs de duração. Na realidade, atingiu-se a escala de tempo das vibrações moleculares, sendo que o princípio da incerteza impõe um limite sobre as informações que se pode obter com flashes de duração ultracurta e nenhuma informação adicional seria obtida se flashes ainda mais curtos fossem usados (atingido-se, do

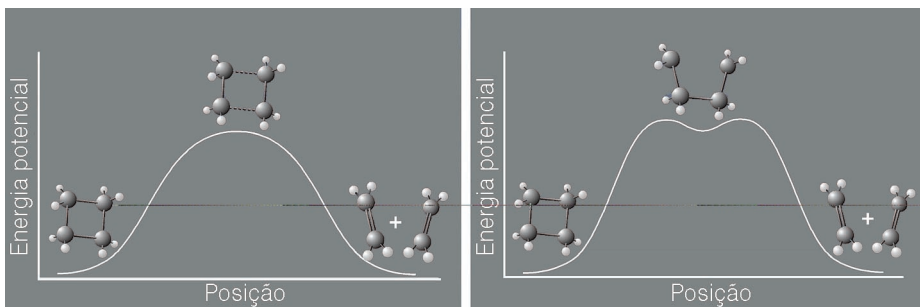


Figura 2: Como a decomposição da molécula de ciclobutano em duas moléculas de etileno efetivamente ocorre? A figura à esquerda mostra a variação da energia potencial quando ambas as ligações são estiradas e quebradas simultaneamente. A figura à direita mostra o caso onde uma ligação por vez é quebrada.

ponto de vista químico, o limite possível de redução do tempo de observação!).

Zewail e seus colaboradores têm estudado muitas reações diferentes, entre as quais a reação de decomposição do ciclobutano, que envolve a abertura de um anel (essa reação foi tratada teoricamente por dois outros ganhadores do Prêmio Nobel de Química: o de 1965, o químico orgânico Robert B. Woodward (1917-1979), e um dos de 1981, o químico teórico Roald Hoffmann (1937-). A abertura do anel do ciclobutano leva à formação de duas moléculas de etileno. Essa decomposição pode ocorrer via um estado de transição com uma barreira de energia de ativação simples (como mostrado no lado esquerdo da Fig. 2). Alternativamente, ela pode ocorrer por meio de um mecanismo de dois estágios (lado direito da Fig. 2), de modo que uma ligação seja quebrada e o tetrametileno (um dirradical) seja formado como intermediário; só após cruzar outra barreira de energia de ativação o tetrametileno é convertido no produto final, duas moléculas de etileno. Zewail e seus colaboradores, usando a espectroscopia em femtossegundos, mostraram que a espécie intermediária (tetrametileno) era efetivamente formada, tendo um tempo de vida de 700 fs.

Após o trabalho pioneiro de Zewail, estudos femtoquímicos são feitos atualmente em diversos laboratórios pelo mundo afora. Esses estudos envolvem, além de feixes moleculares, processos sobre superfícies (por exemplo, para entender e melhorar catalisadores), processos em líquidos e solventes (para entender mecanis-

mos de dissolução de substâncias ou de reação entre substâncias em solução) e processos em polímeros (para, por exemplo, desenvolver novos materiais para uso em eletrônica). Outro importante campo de pesquisa envolve estudos de sistemas biológicos. Estudos femtoquímicos também têm sido feitos visando obter o controle de reações. Sabe-se que, frequentemente, uma reação química desejada é acompanhada pela formação de produtos secundários, o que leva a uma mistura de produtos, dos quais o(s) produto(s) desejado(s) necessita(m), então, ser separado(s). Se a reação puder ser controlada, deflagrando reatividade em algumas ligações específicas, a reação passa a dar como produto somente a(s) substância(s) desejada(s).

Romeu C. Rocha-Filho, licenciado em química, doutor em ciências (área de físico-química), pela USP, é docente do Departamento de Química de Universidade Federal de São Carlos.

Referências bibliográficas

LAILLER, K.J. *The world of physical chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1995. (Contém história detalhada do desenvolvimento da físico-química.)

Para saber mais

ZEWAIL, A.H. The birth of molecules. *Scientific American*, v. 263, n. 6, p. 40-46, dez. 1990.

Museu Nobel Eletrônico da Fundação Nobel: <http://www.nobel.se/enm-index.html>