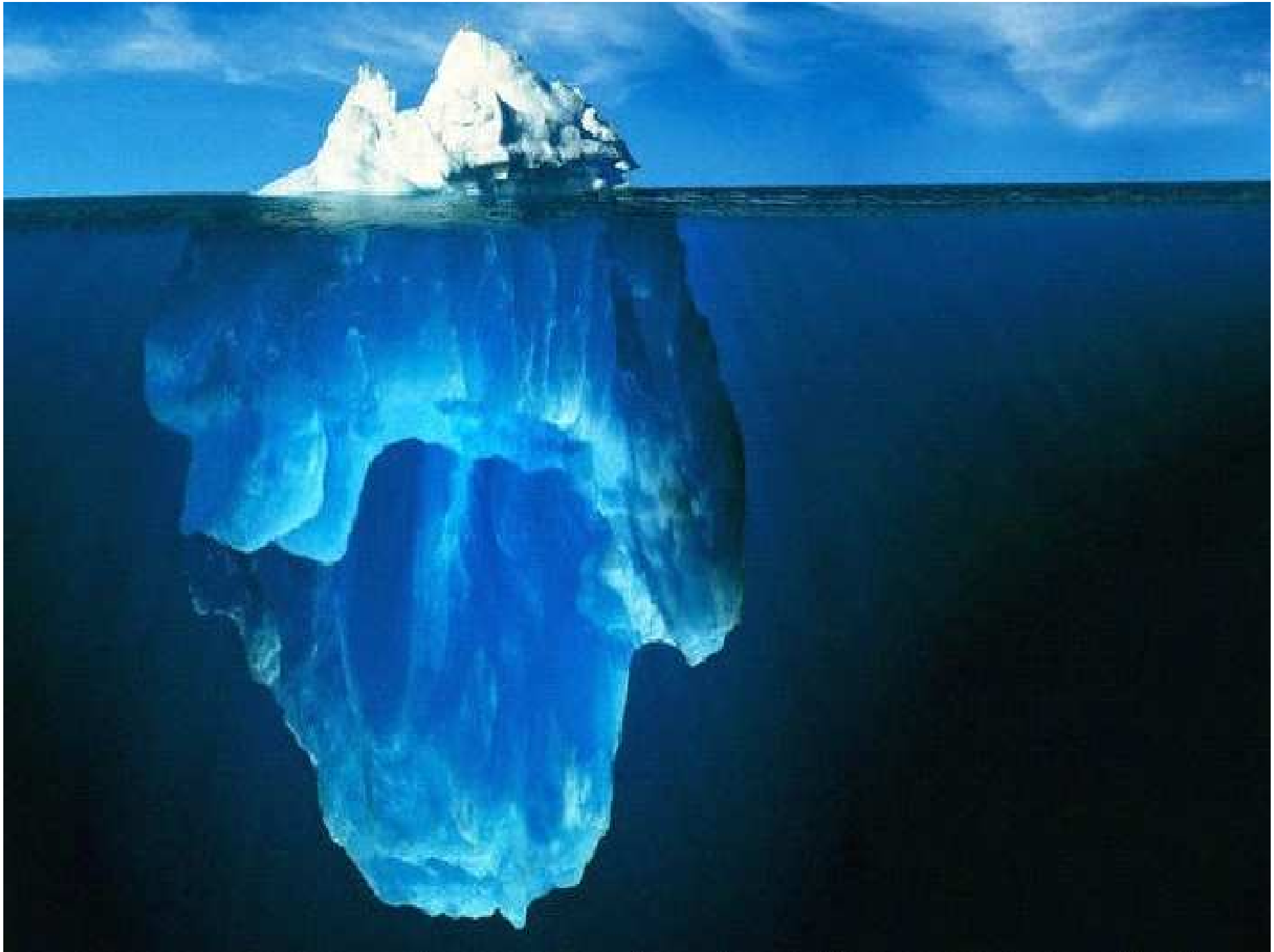


Perspectivas y Aprendizaje de la Química Física

Lorenzo Pueyo
Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo
lorenzo@carbono.quimica.uniovi.es
Enero, 2005



Una visión personal ...

Una definición?

Estructura conceptual de la Química Física

Ejemplos de actividad en diferentes campos

Perspectivas

Química Física

Una definición ?

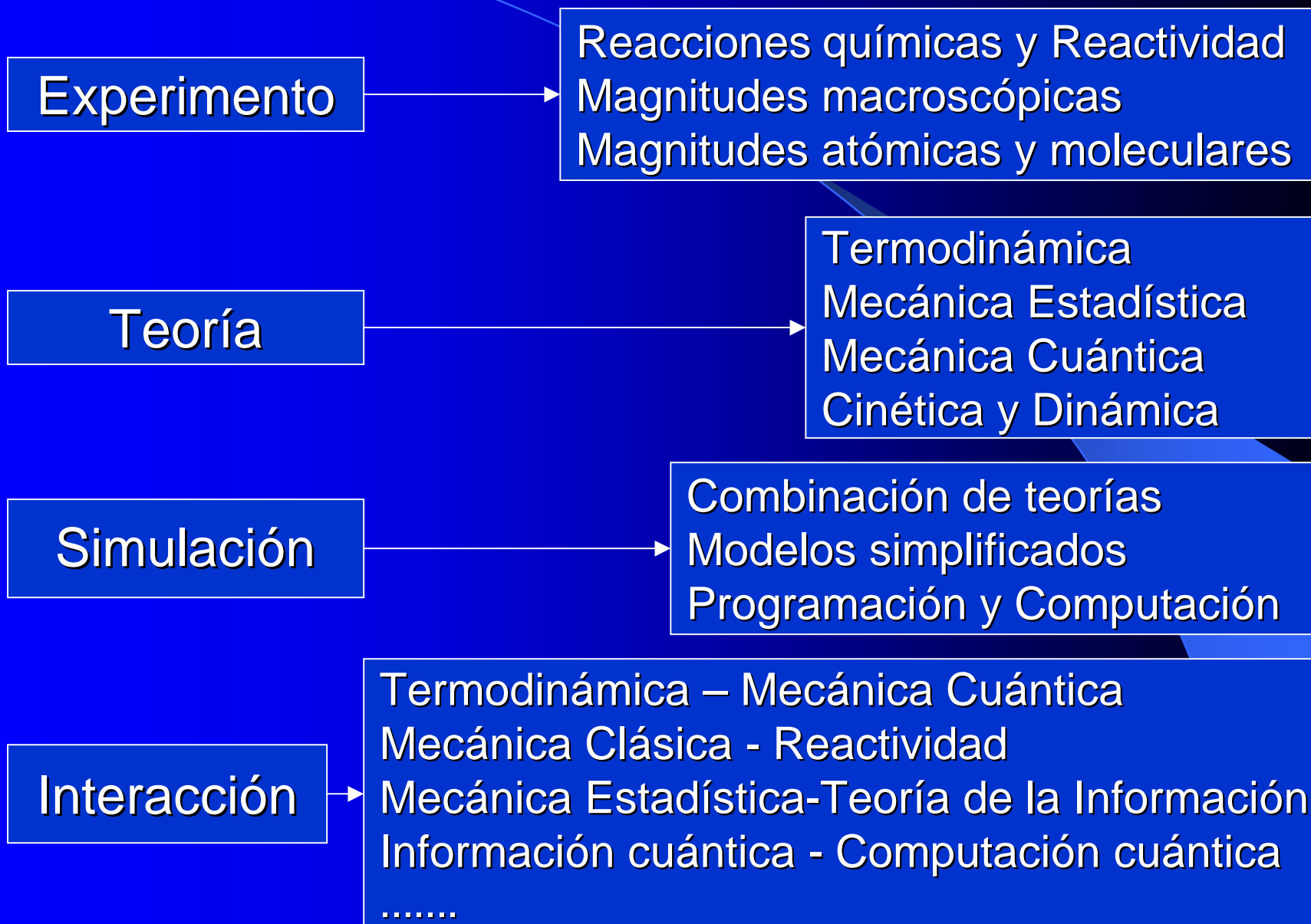
Una ciencia que pretende
describir y entender ...

la materia y su relación con la radiación ...

en términos del mundo microscópico ...

que es cuántico, difícil, misterioso ...

Estructura Conceptual



1. Experimentos Convencionales

Caracterización cuantitativa de la estructura y propiedades de la materia y de su interacción con la radiación electromagnética.

1.A Reacciones químicas y Reactividad

Capacidades caloríficas.

ΔH° de reacción y ΔH° de formación. TABLAS.

Constantes de Equilibrio K° (análisis químico, fem, etc.).

Función $K^\circ(T)$ y propiedades de reacción: ΔH° , ΔG° , ΔS° , etc.

Coeficientes de actividad.

Constantes cinéticas y caracterización de la ecuación cinética.

Medidas de concentración, P , T , fem,

1. B Magnitudes macroscópicas

Caracterización diagramas de fase (sólido-liquido, liq-liq, ...)

Propiedades coligativas (p_{vapor} , ΔT_{fus} , ΔT_{ebull} , Π)

Compresibilidad, dilatación, elasticidad,...

Conductividad térmica y eléctrica

Difusión (gas, disolución; difusión térmica, efusión, ...)

Constante dieléctrica

Susceptibilidad magnética

.....

1. C Magnitudes atómicas y moleculares

Densidad electrónica (difracción rayos X y electrones)

Potenciales de ionización

Niveles atómicos

Efectos Stark y Zeeman

Geometría molecular

Energía de enlace

Constantes moleculares: espectroscopía

.....

Experiments in Physical Chemistry,

Carl W. Garland, Joseph W. Niebler, David P. Schoemaker, McGraw-Hill, 7^a Ed., 2002

Experimentos con resolución atómica

Necesidad de **ultra alto vacío (UHV)** para asegurar:

1. - Superficie de la muestra limpia de adsorción.
2. - Circulación libre de las partículas de interés.

Estimaciones de la Teoría Cinética para

$$T = 300 \text{ K.}$$

$$m = 30 \text{ u} = 5 \times 10^{-26} \text{ kg.}$$

$$\sigma = 1.4 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molec}$$

$$\rho = p / k_B T$$

$$\lambda = k_B T / (\sqrt{2} p \sigma)$$

$$F = p / (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

$$t_{ml} = R/F \sim 1 / \sigma F$$

Vacío	p (mbar)	ρ (molec m^{-3})	λ (m)	F (molec $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	t_{ml} (s)
Medio	10^{-3}	10^{19}	0.2	3×10^{21}	3×10^{-3}
Alto (HV)	10^{-6}	10^{16}	200	3×10^{18}	3
Ultra (UHV)	10^{-9}	10^{13}	2×10^5	3×10^{15}	3×10^3

Experimentos con resolución atómica

Microscopia Electrónica de Transmisión in situ (in situ TEM)

TEM convencional equipada con una celda en la que se aloja la muestra, con posibilidad de realizar operaciones muy precisas de:

- Calentamiento y enfriamiento

- Muy alto vacío

- Inyección de gases

Permite examinar materiales con resolución atómica y estudiar in situ:

- Transformaciones polimórficas y migración atómica

- Crecimiento de granos y nanoestructuras

- Recubrimiento y difusión superficial de partículas

- Sinterización

.....

Experimentos con resolución atómica

Microscopía túnel de barrido (STM)

Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Christoph Gerber, Edmund Weibel
Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982). IBM-Zurich. **NF 1986 (con Ernst Ruska)**.

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Gerd Binnig, Christoph Gerber, Calvin Quate (Stanford), 1985.
Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986). Fuerza de 10^{-18} N, sin daño superficial.

AFM mide la fuerza de la interacción entre la muestra y la sonda, a través de las desviaciones de un haz láser que se refleja en el soporte de la punta.

Permite estudiar materiales conductores, aislantes y semiconductores.

- Modo de contacto (Pauli). Aparecen fuerzas laterales sobre la muestra.
- Modo oscilante (*tapping*). Minimiza la fuerza lateral, mejor topografía.
- Modo de no contacto (>1 nm, vdW): problema con capilaridad \rightarrow contacto.

Número creciente de aplicaciones en metales, semiconductores, cerámicas, recubrimiento, vidrios, polímeros, membranas biológicas y sintéticas,

<http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM>

AFM: origen de una familia de microscopias de fuerza

Fuerza Lateral (LFM): movimiento horizontal, microfricción superficial.

Fuerza Química (CFM): diferencias de adsorción entre sonda y muestra. Mide diferencias de composición en la muestra.

Fuerza Magnética (MFM): punta recubierta con un ferromagneto; modo de no contacto; información sobre topografía y estructura magnética de la muestra, determinación de dominios magnéticos.....

<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>

<http://www.cmth.ph.ic.ac.uk/photonics/intro/AFM.html>

http://www.nrl.co.uk/smd/nrl_research/

AFM-TEM in situ: combinación para la dinámica superficial.

<http://www.nanofactory.com/>

Interés químico de AFM-TEM: Información molecular en catálisis heterogénea

Objetivo: caracterizar mecanismos moleculares

Dificultad: las características superficiales varían con el tamaño y estructura de partículas, tipo de material soporte y promotores.

Progreso en la última década:

- Avance en microscopía y espectroscopía in situ.
- Desarrollo de catalizadores modelo de baja complejidad.
- Cálculos ab initio y esquemas de simulación predictivos.

Síntesis de NH_3 catalizada por Ru mejorado con Ba sobre BN.

T.W.Hansen, J.B. Wagner, P.L. Hansen, S. Dahl, H. Topsoe, C.J.H. Jacobsen,
Science **294**, 1508 (2001).

RESULTADOS MAS NOTABLES

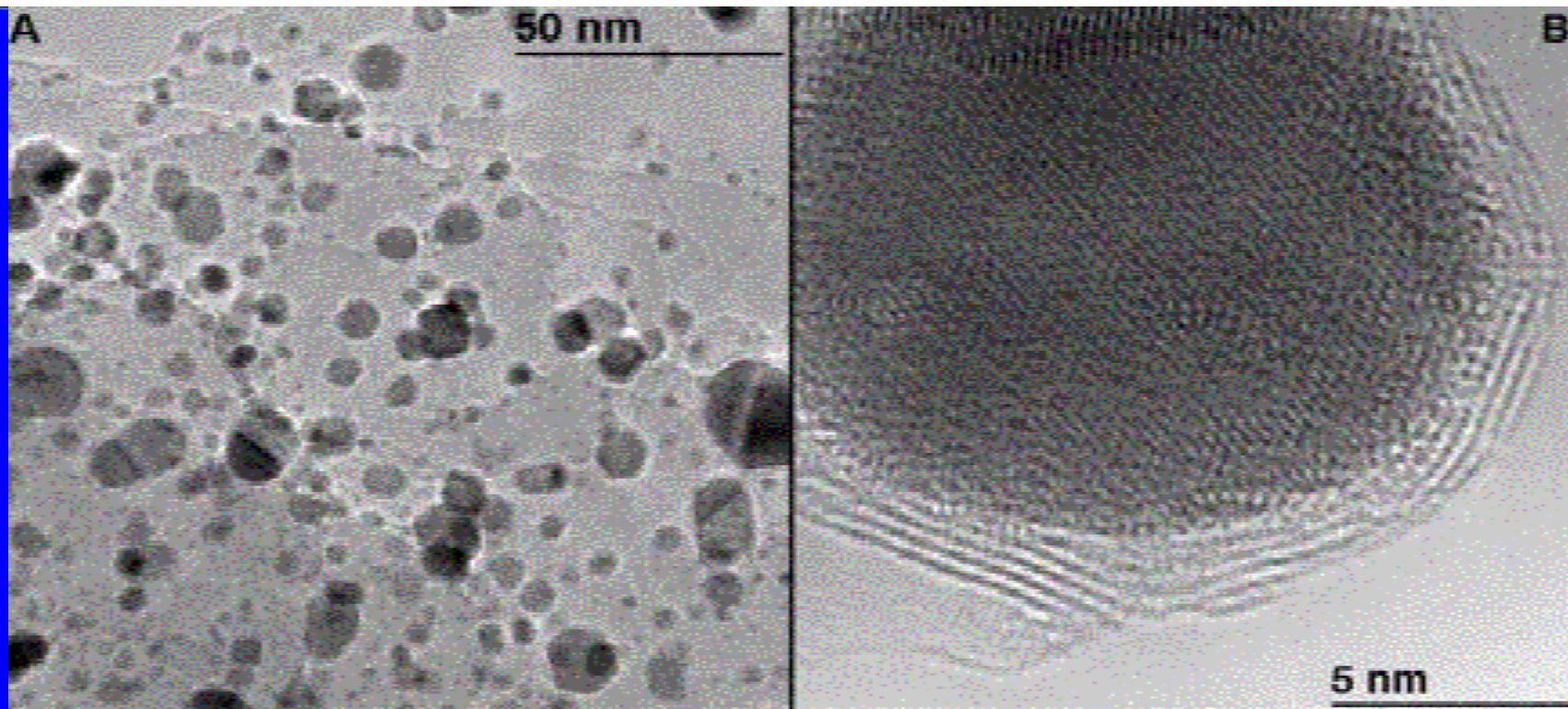
La microscopía **TEM** no es apropiada para este objetivo. No revela la presencia de Ba en el catalizador, detectado por espectroscopía. Indica, además, un recubrimiento del Ru por BN.

La microscopía **TEM in situ** resuelve bien las estructuras de las partículas de Ru y BN. Muestra que el Ru no está recubierto por BN.

Las imágenes del Ru mejorado muestran que el Ba es un promotor electrónico y describen la posición del Ba en el Ru.

Espectroscopía y simulación computacional confirman que el Ba se adsorbe en forma de monocapas de óxido. Su papel es crucial.

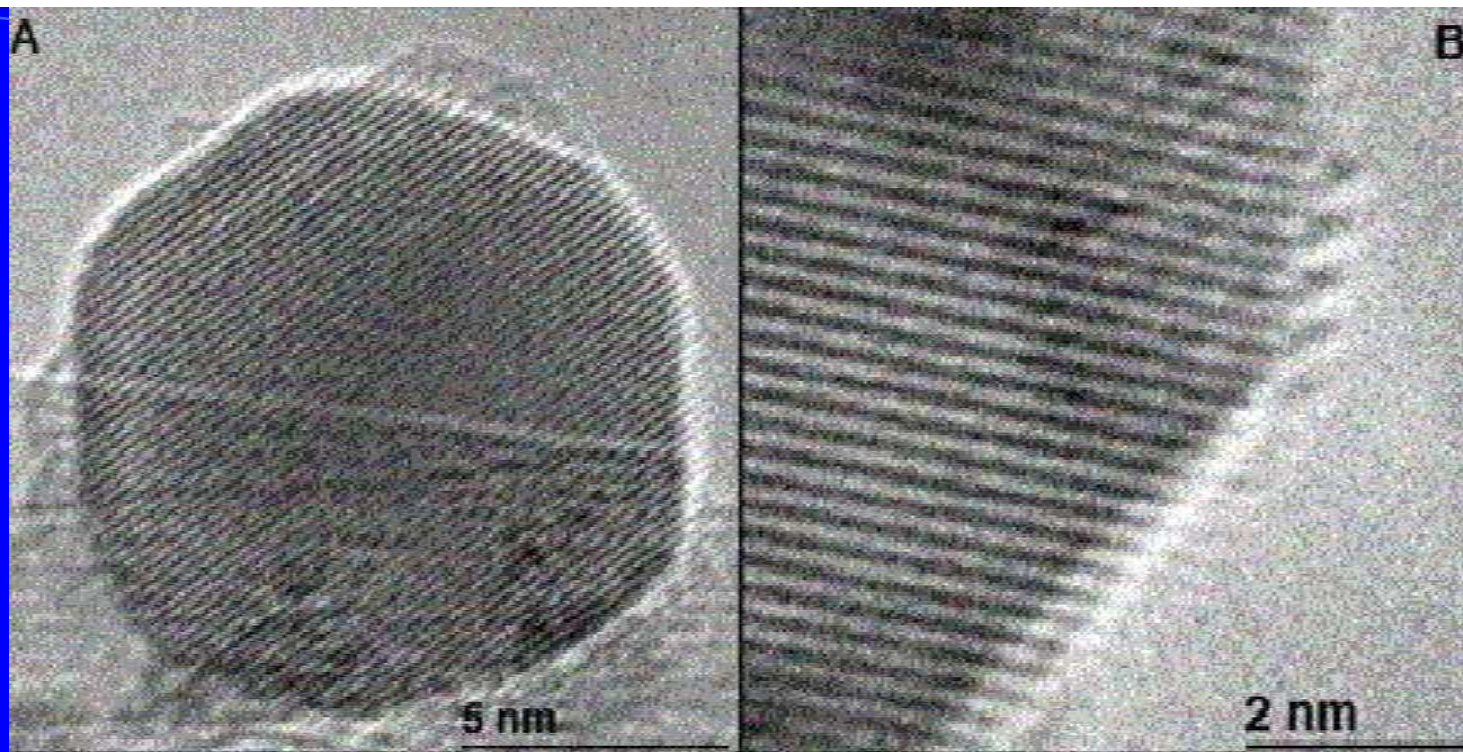
La actividad de este catalizador es muy alta. Puede multiplicar por un factor 3 la velocidad de reacción.



Imágenes TEM convencionales de un catalizador de Ru, mejorado con Ba, sobre un sustrato de nitruro de boro.

Izquierda: Baja resolución, mostrando cristales de Ru sobre el BN hexagonal, la mayoría de los cuales están recubiertos por una lámina delgada de BN.

Derecha: Alta resolución mostrando 3-4 capas de BN recubriendo la partícula de Ru. El espaciado entre capas de BN es 0.31 nm, lo que corresponde a los planos 002. En el Ru los espaciados son de 0.23 nm, en dos direcciones que forman un ángulo de 60° , lo que indica que el eje de zona es el 001.



Imágenes TEM in situ del catalizador de Ru mejorado con Ba, a 552°C y 5.2 mbar, en atmósfera H₂/N₂ 3:1.

Izquierda: El cristal de Ru muestra un espaciado de 0.21 nm, correspondiente a los planos 101. En varios puntos de su superficie aparecen manchas que se asocian a una fase que contiene Ba.

Derecha: Imagen de alta resolución del cristal de Ru, con 0.23 nm de espaciado (planos 100). En su arista superior derecha se distingue una pequeña monocapa de una fase de óxido de Ba. La distancia entre los puntos oscuros que representan átomos de Ba es 0.48 nm.

Láseres de pulso ultracorto y superintensos para estudiar química e interacción radiación-materia.

Ultracorto: Procesos atómicos y moleculares a escala 10^{-15} segundos (fs).

Energía: $\sim 1\mu\text{J}$. **Potencia:** $\sim 10^9\text{ W} \sim 1\text{ GW}$.

Intensidad: Potencia/sección. Si $\sigma = 10 \times 10\ \mu\text{m}$, $I \sim 10^{15}\text{ W cm}^{-2}$, estándar.
→ $>10^{20}\text{ W cm}^{-2}$ en grandes instalaciones.

Ahmed H. Zewail, NQ 1999 por sus estudios de los estados de transición de las reacciones químicas utilizando espectroscopía de femtosegundo (Caltech, Pasadena, CA).

Femtoquímica, láseres ultrarrápidos, dinámica de nanoestructuras, difracción ultrarrápida de electrones, y, especialmente, extraordinaria capacidad de creación e interpretación de nuevos conceptos: moléculas no-ergódicas, concertación molecular, microfricción y movimiento coherente en fluidos densos, etc.:

<http://www.ahram.org.eg/zewail/pub.htm>

Láseres de pulso ultracorto y superintensos para estudiar química e interacción radiación-materia.

Variedad de fenómenos, dependiendo de la intensidad (diferentes regímenes)

$< 10^{12} \text{ W cm}^{-2}$: (régimen perturbativo): absorción de uno o más fotones.

$\sim 10^{12}$: alineación molecular con la polarización del láser (par láser - μ_{ind})

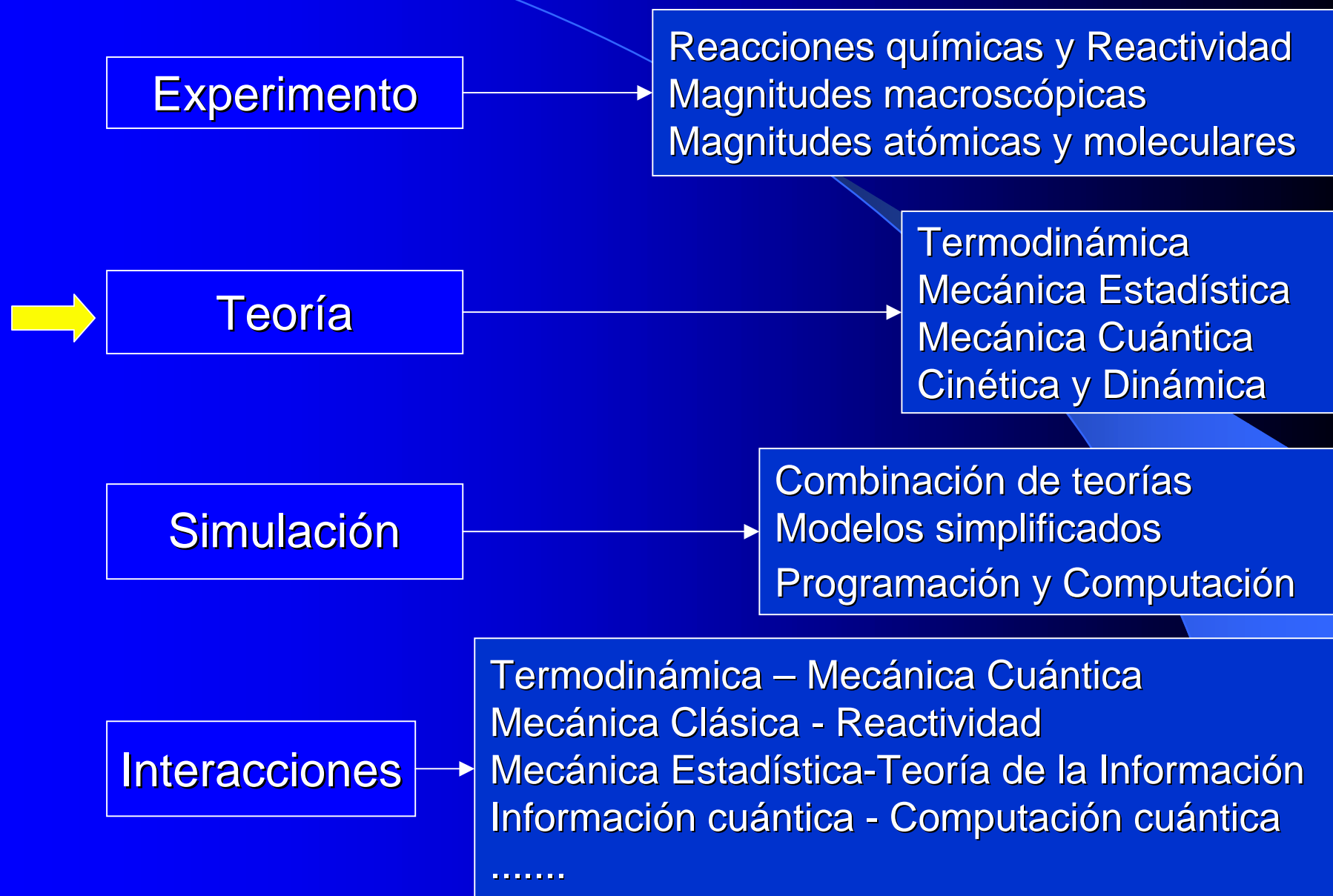
$10^{14} - 10^{15}$: (régimen de Coulomb) mezcla de estados electrónicos; deformación APES; deformación molecular; rotura selectiva de enlaces y control canal de reacción (*Science* **292**, 709 (2001)); explosión coulombiana, consecuencia de intensa ionización túnel.

$\sim 10^{18}$: formación de plasmas; campo $\mathbf{B} \sim \mathbf{E} \rightarrow$ electrones relativistas.

$> 10^{18}$: régimen relativista; electrones acelerados a GeV; clusters $\text{Xe}_n (n > 1000) \rightarrow \text{Xe}^{z+} (\text{MeV}) + \text{rayos X}$; fusión nuclear. Se intenta alcanzar $10^{28} \text{ W cm}^{-2}$: vacío \rightarrow par electrón - positrón.

Kaoru Yamanouchi, *Science*, **295**, 1659 (2002).

Estructura Conceptual



Termodinámica

Matemáticas

Derivadas parciales.
Diferenciales exactas.
Gradientes y flujos.
Funciones homogéneas (Euler).
Extremos condicionados.

Macroscópica

Sistemas con N_A ($\sim 10^{23}$) partículas.
Pocas variables.
~ Independencia ideas microscópicas

Generalidad

$dU = TdS + \sum_k f_k X_k$
Gases, líquidos, sólidos, disoluciones,
polímeros, superficies, magnetismo,
radiación, *clusters*, espines, plasmas,
pseudopartículas, black holes ...

Termodinámica post-1950 (2 ejemplos)

Temperaturas Kelvin negativas

Norman F. Ramsey: *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*, *Phys. Rev.* **103**, 20 (1956).

(NF 1989 reloj atómico de Cs).

Experimentos de Edward M. Purcell, R. V. Pound y Felix Bloch (NF 1952, RMN).

Desarrolla los principios para que estos estados puedan ocurrir.

Entropía ha de ser no monótona en U .

Modifica el Enunciado Kelvin del Segundo Principio. Espectro de niveles acotado.

Inversión de momentos nucleares en un cristal de LiF: desmagnetizar, invertir \mathbf{H} y magnetizar.

Radiación cósmica de fondo

Arno Allan Penzias y Robert Woodrow Wilson: *A measurement of excess antenna temperature at 4080 Mc/s*, *Astronomical J.* **142**, 419 (1965). NF 1978.

Robert H. Dicke, P. J. E. Peebles, P. G. Roll y D. T. Wilkinson: *Cosmic back-body radiation*, *Astronomical J.* **142**, 414-419 (1965).

Radiación isotrópica de cuerpo negro en equilibrio a 2.7 K.

Confirmación de la Teoría del *Big bang* frente a la Teoría de Estado Estacionario.

Desarrollo actual en Termodinámica

423 artículos en *Physical Review* desde 1-1-2000 con la palabra *thermodynamics* en el título y 1783 con ella en el título o en el *abstract*.

W. Zhang, J. R. Smith y X. G. Wang: *Thermodynamics from ab initio calculations*, *Phys. Rev. B* **70**, 024103 (2004).

Relación entre variables y estados estándar deducidos del análisis termodinámico convencional y de los cálculos *ab initio*. Recomendaciones de valores de ΔG° , S° ...

M. Horodecki, J. Oppenheim y R. Horodecki: *Are the laws of entanglement thermodynamical?*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 240403 (2002).

La Teoría del Enmarañamiento tiene leyes equivalentes a las de la Termodinámica si se formula de modo reversible, incorporando estados enmarañados ligados, pero esta situación no parece general. Se discuten las conexiones entre ambas.

H. K. Mao et al.: *Phonon DOS of iron up to 153 GPa*, *Science* **292**, 914 (2001).

DOS (dispersión inelástica de neutrones) y calculada *ab initio*. De la DOS deducen propiedades termodinámicas, como C_V , S , Θ_D , E_{ZP} , etc. $\rightarrow \langle Z \rangle$ (núcleo) ≥ 26 (Fe).

Termodinámica en la formación del químico

Primer Principio: conservación de la energía, conceptos de calor, trabajo, U .

2º Principio: $S = S(U, V, N; x_k)$. Enunciado variacional. Otros enunciados.

Equilibrio y estabilidad. Potenciales termodinámicos. Derivadas segundas.

Propiedades termodinámicas de gases, líquidos, sólidos y disoluciones.

Equilibrio de fases y transiciones de fase.

Equilibrio químico y termoquímica.

Termodinámica electroquímica.

Termodinámica de superficies.

Termodinámica de sistemas eléctricos y magnéticos.

Termodinámica de la radiación.

Mecánica Estadística

Matemáticas

Conceptos de Probabilidad,
Combinatoria y Estadística.
Distribuciones continuas y discretas.
Transformaciones integrales.
Funciones generatrices.
Sumas y Series.

Microscópica

Gibbs: colectivos, $Z(T, V, N)$...
Langevin: ecuaciones de movimiento
Fokker-Planck: ecuación d_t densidad

Interpretativa

Micro \rightarrow Macro.
Confirma la Mecánica Cuántica como
teoría de la materia y la radiación.
Interpreta resultados Termodinámica.
Valores absolutos de magnitudes.

Desarrollo actual en Mecánica Estadística

74 artículos en *Physical Review* desde 1-1-2000 con las palabras *statistical mechanics* en el título y 373 con ellas en el título o en el *abstract*.

R. S. Johal, A. Planes, E. Vives, *Statistical Mechanics in the Extended Gaussian Ensemble*, *Phys. Rev. E* **68**, 056113 (2003).

El colectivo gaussiano ampliado (EGE) es una modificación del colectivo gaussiano de Hetherington que los autores derivan con el método de Gibbs y con el de entropía máxima. Como el gran canónico, el EGE tiene dos parámetros: β (relacionado con la energía media) y γ (relacionado con las fluctuaciones de energía). Discuten el potencial termodinámico fundamental y así como un nuevo criterio de estabilidad. Aplicación a un sistema de pocos espines independientes.

L. N. Kantorovich, *Nonequilibrium Statistical Mechanics of mixed quantum-classical ensembles: application to nanocontact Atomic Force Microscopy*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 096105 (2002).

Nuevo método para tratar la dinámica de un sistema mixto, que se ilustra con el ejemplo del AFM de no contacto: punta (macro) - muestra (micro y cuántico). La ecuación de movimiento y la de Fokker-Planck contienen términos de memoria y de fricción que permiten describir la disipación de energía observada en el experimento AFM.

Mecánica Estadística en el curriculum

Formulación de Gibbs. Colectivos.

Mecánica Estadística y Mecánica Cuántica: Boltzmann, BE, FD.

Distribución mas probable, ligaduras, Z , magnitudes.

Teoría de fluctuaciones. Equivalencia de colectivos.

Gas ideal: gas fotónico (BE), gas de fonones (BE), gases de partículas (BE y BC). Gases reales y teorías de líquidos.

Equilibrio químico entre gases.

Electrones en sólidos (FD).

Transiciones de fase.

Electroquímica (DH).

Superficies, Catálisis.

Mecánica Cuántica

Matemáticas

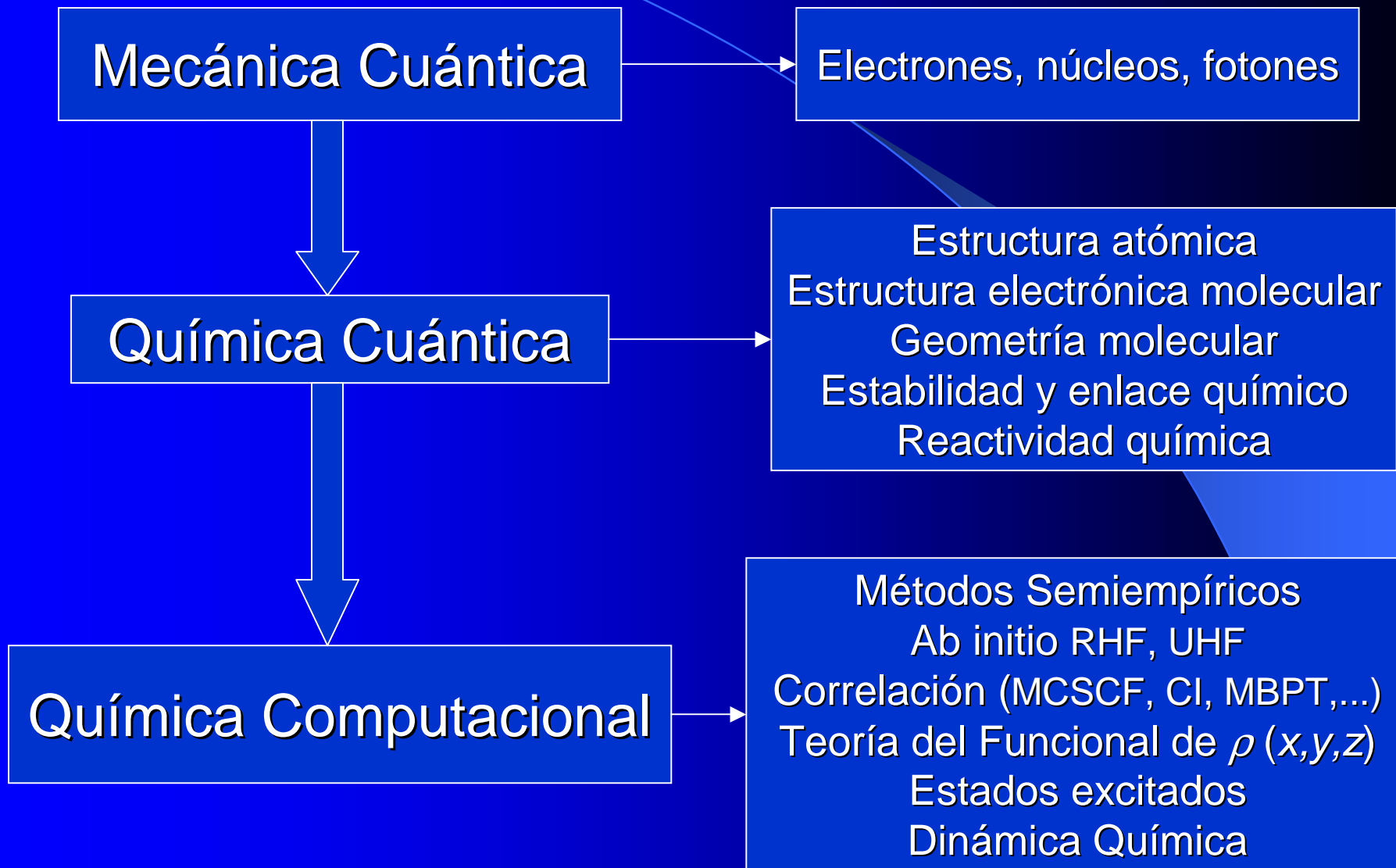
Álgebra de Dirac.
Álgebra matricial.
Transformaciones matriciales.
Grupos puntuales y espaciales.
Grupos continuos.

Microscópica

Átomos, moléculas, fotones...
Conceptos abstractos, no intuitivos.
Muchas formulaciones equivalentes.

Universalidad

Teoría microscópica universal de la materia y la radiación:
Teoría atómica, nuclear, molecular, partículas elementales, radiación, óptica, materia condensada, información, ...



Mecánica Cuántica en el curriculum

Postulados: formulación de Schrödinger, álgebra de Dirac.
Problemas con solución analítica y teoría del momento angular.
Espín. Principio de Pauli.
Métodos aproximados.

Teoría atómica: átomo de un electrón. Campo central y estructura electrónica del átomo multielectrónico.
Estructura electrónica de las moléculas: enlace químico y estabilidad molecular.
Rotación, vibración y estados electrónicos moleculares.
Reactividad molecular. Teoría del estado de transición.
Métodos de Química Computacional.

Cinética y Dinámica

Riqueza experimental

Medida $v(T) \rightarrow$ mecanismo
Reacciones rápidas
Haces moleculares-Láseres
Reactividad estado a estado

Riqueza teórica

Mecánica Clásica: Colisiones
Mecánica Cuántica: Superficies energía
Mecánica Estadística: TST \leftarrow Kramers
Teorías cinéticas: RRKM, Slater

Nuevos conceptos
para no equilibrio

Reacciones oscilantes, caos
Autómatas celulares
Movimiento Browniano
Geometría fractal
Moléculas no ergódicas ...

Avances en Cinética Química

Ellison H. Taylor y Sheldon Datz, Oak Ridge Nat. Lab, Tennessee: *Study of chemical reaction mechanisms with molecular beams. The reaction of K with HBr*, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1711 (1955).

La primera reacción caracterizada con éxito mediante haces cruzados. Capacidad de detectar cationes y medir la dispersión a diferentes ángulos. De la distribución angular de productos se deduce la energía de activación y otras características.

Manfred Eigen, métodos de *salto de temperatura y de presión*. NQ 1967, con Ronald Norrish y George Porter, *fotólisis de centelleo* → rango de nanosegundos.

Ahmed H. Zewail, *Laser femtochemistry* *Science* **242**, 1645 (1988). NQ 1999.

La femtoquímica trata la dinámica molecular elemental que produce química: creación y rotura de enlaces en la escala de tiempo de femtosegundo (10^{-15}). El láser permite el análisis estroboscópico del proceso reactivo, dando observaciones en tiempo real fundamentales para entender la dinámica de los enlaces.

Cinética y Dinámica en el curriculum

Métodos experimentales convencionales

Métodos experimentales para reacciones ultrarápidas

Caracterización cinética a partir de los datos experimentales

Teorías cinéticas: teoría de colisiones

Teoría del Estado de Transición (TST).

Teorías estadísticas y dinámicas de reacciones unimoleculares

Reacciones en fase gas

Reacciones en disolución. TST en disolución.

Catálisis homogénea, heterogénea y enzimática

Cinética electroquímica

Fotoquímica

Perspectivas

(Ley de Jerry Banks !)

Desarrollo de experimentos

en el tiempo (femto → atto),
en el espacio (AFM-TEM, microscopía de rayos X, etc.)
en la manipulación (cambiar el estado de un átomo)

Desarrollo de teorías

descripción de la materia lejos del equilibrio
transiciones de fase
superconductividad de alta T
fundamentos teoría cuántica

Desarrollos en simulación

nuevos modelos, nuevas matemáticas
nuevo equipamiento
nuevo software, trabajo en red

Nuevas aplicaciones

ciencias del Medio Ambiente
ciencias de la Tierra y de la Vida
preparación y caracterización de nuevos materiales

GRACIAS

Víctor Luaña
Ángel Martín Pendás
Evelio Francisco
Manolo Flórez
José Manuel Recio
Miguel Álvarez
y
Margarita Bermejo

Universidad de Oviedo
MCyT, MEC