

**Science News    Novedades de las Ciencias**

**Inspiración ganó Premio Nóbel de Química**

**David Bradley \***

El químico Ahmed Zewail del Instituto de Tecnología en Caltech, California, recibió El Premio Nóbel de Química 1999 por su inspiración, lo que revolucionó nuestro entendimiento de reacciones químicas. Zewail desarrolló una manera de fijar la imagen de las moléculas individuales cuando ellas se cambian durante una reacción química con el más breve pulso de luz del láser.

Los láseres modernos pueden producir un pulso muy corto de luz que dura unos femtosegundos - sólo millón-billonésima parte de un segundo. Como un flash de fotocámara que fija a una bailarina en la danza, el láser, puede iluminar una molécula cuando pasa de una forma a otra en la reacción química – en su estado de transición.

El estado de la transición existe entre el reactante y el producto, pero sólo dura femtosegundos y por eso fue casi imposible observarlo antes de los experimentos de Zewail.

La captura del estado de la transición de una reacción química de esta manera, puede ayudar a los químicos a deducir exactamente cómo se desarrolla la reacción particular y con ese conocimiento, predecir el resultado de otras reacciones relacionadas incluso con nuevos tipos de reacciones.

El estado de transición es un aspecto fundamental de una reacción y si se puede observar, es posible conocer más

sobre las propiedades fundamentales de la química – formación y rompimiento de los enlaces químicos, el movimiento de energía y electrones y el desplazamiento de átomos y protones.

El entendimiento de estos rasgos del mecanismo de una reacción es ahora posible con los descubrimientos de Zewail, de allí viene la posibilidad de deducir y predecir las reacciones básicas a las interacciones complejas, por ejemplo, de una molécula de droga con un receptor biológico.

Los esfuerzos más tempranos para observar los detalles de las reacciones se hicieron en los trabajos de Hartridge y Roughton en los años veinte, quienes utilizaron la espectrofotometría para investigar lo que pasaba cuando dos compuestos se mezclan. Ellos podían ver los detalles que tenían lugar en un milésimo de segundo. En los años sesenta, Ronald Norrish y George Porter propusieron la idea de usar una lámpara de luz corta - flashlamp - para fijar la acción química - el más corto rayo de luz puede fijar los acontecimientos más cortos de la reacción química. Observaron la química en milisegundos y microsegundos en la escala de tiempo - de mil a un millón más corto lo que fue posible en los años veinte. Porter y Norrish compartieron en 1967 el Premio Nóbel con el químico alemán Manfred Eigen quien usó el calor y la presión para activar una reacción y con esto casi observar el momento de la reacción. Ese “casi” es importante, porque Eigen aún trabajaba con milisegundos y microsegundos en la escala del tiempo.

En los años ochenta Dudley Herschbach, Yuan Lee y John Polanyi habían tomado la resolución más precisa en millón de veces en la escala de picosegundos, usando el experimento de colisiones de moléculas al vacío (ellos recibieron el Premio Nóbel 1986). Con

intervalos de tiempo más cortos, los químicos empezaron a revelar las etapas intermedias en las reacciones. Pero el estado de transición estaba todavía fuera de las capacidades de los experimentadores.

Una vez los químicos alcanzaron la escala en picosegundos, sólo faltaba un paso adelante, hasta femtosegundos. El femtosegundo es  $10^{-15}$  de un segundo y representa el tiempo de una oscilación de la molécula. Si los químicos alcanzaran a observar las vibraciones moleculares – lo sustancial de las reacciones químicas – ya se habría logrado el límite.

La vibración significa que los átomos pueden chocar entre sí - sin esto no habría ninguna interacción y ningún cambio químico.

Zewail comprendió que para observar las moléculas a este nivel, sus pulsos de láser tendrían que ser muy rápidos. Un láser pulsando una vez cada femtosegundo podría servir en esta tarea.

Para llevar a cabo el experimento más simple, Zewail y sus colegas formaron un rayo molecular en una cámara al vacío, utilizando una reacción unimolecular cuando los cambios de la sustancia se producen en una sola etapa. Chocando dos rayos – de láser y de moléculas- la molécula pasa a estado activado y después aparecen las transformaciones en ella. Después aplicaron el más débil pulso de un láser, que dura unos femtosegundos, con una frecuencia que coincide con la frecuencia de absorción del estado de transición de la sustancia. Zewail comprendió que él obtendría un espectro característico de la luz emitida por el estado de la transición. Ahora él habría fijado la acción.

El espectro característico se compararía con el modelo teórico usando nuevos métodos por los químicos premios Nobel John Pople y Walter Kohn,

quienes dieron a los investigadores los medios para predecir la estructura molecular y los espectros característicos.

La primera reacción unimolecular de Zewail – con la que inició todo el

campo de investigación en química de femtosegundos era la disociación de cianuro de yodo (ICN), que sólo dura 200 femtosegundos. Estos resultados se publicaron en 1987 y mostraron

el estado de transición incluido, el momento en que el enlace de carbono-yodo en la molécula es en el momento de rompimiento, para formar el ciano-radical y un átomo de yodo.

Zewail siguió entonces las investigaciones con reacciones bimoleculares en las cuales participan dos sustancias. La reacción de hidrógeno con el dióxido de carbono produce el monóxido de

carbono e hydroxi radicales. El método de láser de Zewail reveló que

la reacción se desarrolla a través de una molécula transitoria de HOCO que existe

en muy corto tiempo, no más que un picosegundo (1000 fs). Su equipo también

empezó a buscar la respuesta a un enigma que había ocupado la mente de químicos

durante algún tiempo - pueden los dos enlaces químicos aparentemente idénticos

en la molécula romperse simultáneamente en una reacción de disociación. Para

la disociación de tetrafluorodiodoetano se reveló que

los dos enlaces equivalentes C-I no se rompen al mismo tiempo: hay un

retraso de 200 fs después que se rompe el primer enlace.

Desde los trabajos pioneros de Zewail en los años ochenta y noventa ,

muchos otros equipos de investigación han empezado a usar la química de femtosegundos

para mirar las diferentes reacciones - examinando, cómo se desarrollan en

el tiempo real.

\*/ David Bradley is a freelance science writer based in

Cambridge, England. He can be contacted through his web

magazine Elemental Discoveries at

<http://www.sciencebase.com/> If you enjoyed this article please

visit his site and sign up to the 'Elementalists' for more news and views. Copyright David Bradley 1999.

Translated from Education in Chemistry , v 37, N 1, 2000

## **Diamond fullerenes are formed during a detonation.**

### **DIAMANTES FULLERENES FORMADOS POR DETONACIÓN**

**Alexander L. Vereshchagin**

**Byisk Technological Institute, Russia, [val@bti.secna.ru](mailto:val@bti.secna.ru)**

**Gennady V. Sakovich**

**Federal Scientific Research Center "Altay", Russia**

It is known, that for formation of diamonds, high pressure and temperatures are necessary. These conditions can be created by one of two ways - static pressure by powerful equipment such as a tetrahedral hydraulic press or by the dynamic loadings of an explosive processes.

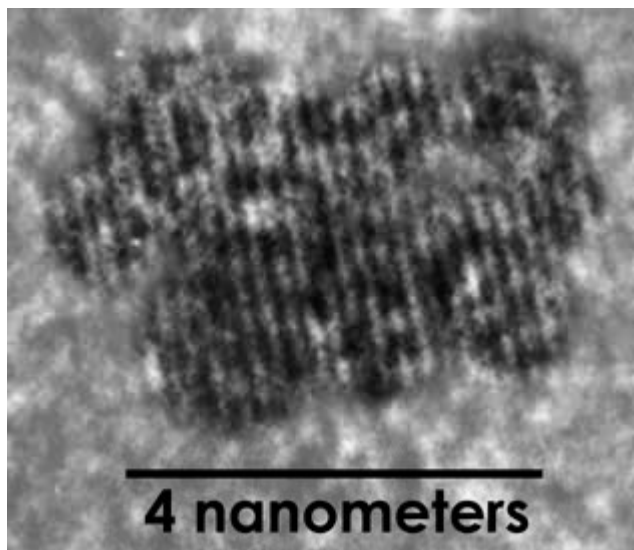
Recently the preparation of 'ultra-dispersed' diamonds from the carbon of molecules of explosive substances has been discovered [1,2]. To carry out such a synthesis of diamonds, a charge of explosive consisting of a mixture of 1,3,5-trinitrotoluene and cyclotrimethylenetrinitramine is placed in the center of an explosion chamber. This explosion chamber is a thick-walled chemical reaction-vessel, filled with inert gas and the explosion is carried out in a special cabin with reinforced concrete walls. From 1kg of explosive substances up to 100g of ultra-dispersed diamonds were prepared [3]. Ultra-dispersed diamonds, prepared in this way, consist of separate rounded particles with the average size 4nm. The specific surface area is about 400m<sup>2</sup>/g [3]. Using such small sized particles (and considering their relatively low cost) we were able to prepare composite materials with improved characteristics (metal coverings, polymeric materials [3]). Also by introducing these particles of diamonds into lubricant compositions the deterioration of working surfaces was decreased significantly [3].

These diamond particles have a number of unusual properties.

1. They have low density 3.05-3.21 Mg/m<sup>3</sup> (compared with natural diamond 3.51 Mg/m<sup>3</sup>) [4].
2. When heated up to temperatures around 1100K gases were liberated [4].

3. The X-ray diffraction pattern from this diamond contained only five reflections, while natural diamond has 25. [4]. (This seems to indicate shorter range of order than in large crystals.)
4. Crushing the diamonds by steel balls in a closed vessel produced an increase of pressure.

Explanation these phenomena appeared following numerous researches with ultra-dispersed diamonds. Initially it was established, that ultra-dispersed diamonds are formed from melted carbon for example [5] and it was predicted that density of liquid diamond is less than density of crystal diamond [6,7].



On the basis of these ideas it was possible to describe process of formation of these ultra-dispersed diamonds through the solidification of liquid drops of carbon. The process of crystallization of these particles begins at the surfaces. Owing to differences of density of liquid and solid diamond inside the stiffened particle a spherical cavity is formed. For particles of ultra-dispersed of diamonds with a diameter of 4nm the internal diameter of a cavity is about 2nm. The thickness of a wall is about 1nm or 6 internuclear distances (C-C)(0.154 nm). The cavity inside these particles is filled with the gases hydrogen and nitrogen. On the basis of the data from the evolution of gases on heating [8], it is possible to estimate, that the maximum pressure inside the particles can reach 23 MPa at room temperature, thus exceeding normal atmospheric pressure more than 200 times. This feature can be explained by liquid carbon, being a non-polar liquid. During the formation of diamonds only non-polar molecules of hydrogen and nitrogen present in products of explosion and dissolve in liquid carbon.

The mechanical destruction by steel spheres resulted in the release of these gases.

Having analyzed properties of diamonds formed by other explosive methods, it is possible to assume that such diamond fullerenes are formed by a detonation of cyclotrimethylenetrinitramine with any form of carbon such as graphite or soot. Also any process of explosion, for example in stars containing carbon, the same high pressure conditions followed by the same sharp cooling of products of explosion are created. Thus we might expect to find *such* ultra-dispersed diamonds in nature. The conditions of formation of diamond fullerenes are similar ones to simple fullerenes – high velocity of formation and sharp cooling of products. But diamond fullerenes are formed under very high pressure.

## Bibliography

1. Staver, A. M., Gubareva, N.V., Lyamkin, A.I., & Petrov, E.A. Ultradispersed diamond powders, preparing with using energy of explosion. *Fizika Gorenya i Vzryva*. **20**, 100–104 (1984).
2. Greiner, N.R., Phillips, D.S., Johnson, J.D., & Volk, F. Diamonds in detonation soot. *Nature*. **333**, 440–442 (1988).
3. . Vereshchagin A.L., Petrov E.A., Sakovich G.V., Komarov V.F., Klimov A.V., Kozyrev N.V. Synthetic diamond-containing material and method of obtaining it from // US Patent № 5861349 from 19.01.99 .
4. Vereshchagin, A.L., Sakovich, G.V., Komarov, V.F., & Petrov, E.A. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis. *Diamond and Relat. Mater.*, **3**, 160–162 (1993).
5. Chen Quan, Yun Sou Rong, Huang Feng Lei Ding Jing Study of formation of condensed Carbon in Detonation by Analyzing Graphite and Diamond crystallites in Soot // 11<sup>th</sup> International Detonation Symposium, Snowmass, Colorado, USA, Aug.29-Sept.4,1998, P.214-215.
6. Bundy, F.P., Bassett, W.A., Weathers, M.S., Hemley, R.J., Mao, H.K., & Goncharov, A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*. **34**, 141–153 (1996).
7. Molodets, A.M., Molodets M.A., & Nabatov S.S. Free energy of liquid diamond. *Fizika Gorenya i Vzryva*. **35**, 81–87 (1999).
8. Petrova L.A., Vereshchagin A.L., Novoselov V.V., Bryljakov P.M., Shein N.V. Investigation of composition surface groups diamond-like phase of carbon // Superhard Materials (Kiev) (in Russian).- 1989.-№4.-P.3-5.