

LA QUÍMICA FÍSICA AL LLINDAR DEL SEGLE XXI

per

JOAN BERTRAN I RUSCA

Catedràtic de Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona

En primer lloc, vull expressar el meu agraïment als organitzadors d'aquestes conferències per haver-me escollit per fer l'última conferència del cicle que titulem «La química física al llindar del segle XXI».

La química orgànica i la química inorgànica tenen una temàtica clarament definida. Més encara, diria que adopten actituds diferenciades davant la problemàtica química, els químics orgànics s'orienten preferentment envers la síntesi, en l'actualitat la síntesi asimètrica està especialment de moda. Un dels seus objectius fonamentals és desenvolupar una sistemàtica sintètica. Els químics inorgànics, pel contrari, s'orienten preferentment envers aspectes estructurals, ja que els metalls donen molt més joc que el carboni. Aquestes dues actituds apareixen clarament diferenciades davant una temàtica comuna, com són els compostos organometàl·lics. Per altra banda, la química analítica, com va mostrar l'anterior conferenciant, té també un objectiu clar, que és obtenir la màxima informació sobre els sistemes químics. La química física, pel contrari, té una gran dispersió temàtica. Una mostra d'això és que a França, junt amb la *maîtrise* de química i de física, existia la de química física. L'actitud fonamental de la química física és aprofundir en la problemàtica química. Per això, no és estrany que en les àrees d'orgànica, inorgànica i analítica es trobin molts químics que fan química física. Aquest és un motiu de gran satisfacció per als químics que tenim l'etiqueta oficial de químics físics. La finalitat de la química física és dinamitzar la química, aportant noves tècniques experimentals i una fonamentació teòrica. És per això molt adequat finalitzar aquest cicle de conferències amb la química física, que aporta una visió unitària de la química i una visió de futur.

Davant la impossibilitat de fer un recorregut acceptablement complet sobre les diferents especialitats de la química física, escolliré només alguns temes de les especialitats fonamentals que em permetran posar de manifest la riquesa i les pos-

sibilitats de la química física. Per evitar un subjectivisme molt pujat, prendré com a fil conductor la llista de premis Nobel. Un primer que crida poderosament l'atenció és l'abundància de premis atorgats per la invenció de noves tècniques que posteriorment han estat aplicades abastament en els diversos camps de la química.

Abans d'entrar en aquesta carrera, permeteu-me que faci una breu introducció històrica. El 1887 Ostwald i Van't Hoff fundaven la primera revista de la química física: *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre*. Els articles eren en alemany, però el cos d'editors associats tenia caràcter internacional. Per exemple, M. Berthelot, H. Le Chatelier i F. M. Raoult estaven per França; W. Ramsay i T. F. Thorpe, per Anglaterra, i D. Mendelejev i N. Mensuchutkin, per Rússia. La temàtica de la revista comprenia la termodinàmica, la cinètica i l'electroquímica, que a principis de segle configuraven la química física. Els premis Nobel de Química Van't Hoff el 1901, Arrhenius el 1903, Ostwald el 1909 i Nernst el 1920 en són les figures més destacades.

L'any 1896, Bancroft, deixeble d'Ostwald i Van't Hoff va fundar *The Journal of Physical Chemistry*. Finançava la revista amb la fortuna de la seva família. La seva investigació se centrava sobre aplicacions del principi de Le Chatelier inicialment, i posteriorment sobre la química col·loidal. Tenia una visió qualitativa de la química física i aquesta va ser l'orientació de la revista. Això va ser molt criticat pels millors químics físics del moment, com Noyes, que preferien publicar en el *Journal of the American Chemical Society* (JACS). En concret, Noyes no va permetre que la revista estigués en la llibreria del California Institute of Technology CalTech.

Les dificultats econòmiques van obligar Bancroft a buscar suport financer en l'American Chemical Society, però aquesta societat s'oposava a la seva visió limitada de la química física. Així doncs, van intentar refundre la revista, conjuntament amb l'American Institute of Physics, orientant-la envers la interfase de la química i de la física. Bancroft i els seus amics es van posar furiosos i les conseqüències d'aquesta crisi van ser, per una banda, que l'AIP va fundar una nova publicació *The Journal of Chemical Physics* el 1933, i el Premi Nobel de Química del 1934 s'atorgà a H. Urey, el primer editor. Per altra banda, l'American Chemical Society provocà el canvi d'editor en el *Journal of Physical Chemistry* (JPC). *The Journal of Chemical Physics* es va convertir ràpidament en la primera revista internacional en aquest camp. L'editor del JACS va desviar envers aquesta revista diversos articles enviats al JACS. Va ser només l'any 1950 quan Noyes va passar a ser l'editor del JPC, la qual remuntà el vol, ja que Noyes era també l'editor del JACS i va desviar articles del JACS al JPC.

La lliçó d'aquesta petita història i crisi editorial és que un dels trets fonamentals de la química física és el seu caràcter quantitatiu. A través de la química física s'opera una fisicalització i una matematització de la química. Aquest aspecte és el que crea certs anticossos en la comunitat química.

TERMODINÀMICA I ESTATS D'AGREGACIÓ

Comencem ja el nostre recorregut per la termodinàmica i els estats d'agregació. Durant el segle XX, enfront de la termodinàmica clàssica d'equilibri, s'ha desenvolupat la del no-equilibri. Els premis Nobel de Química Onsager el 1968 i Prigogine el 1977 són els seus representants més significatius. Nous conceptes com l'autoorganització i les estructures dissipatives atorguen perspectives inèdites a la irreversibilitat. L'existència de sistemes dinàmics inestables i l'aparició de ressonàncies condueixen a una clara distinció entre les trajectòries individuals i l'evolució de conjunts estadístics. Avui en dia s'està treballant per comprendre el comportament dels casos. És un terreny que ens reserva encara grans sorpreses.

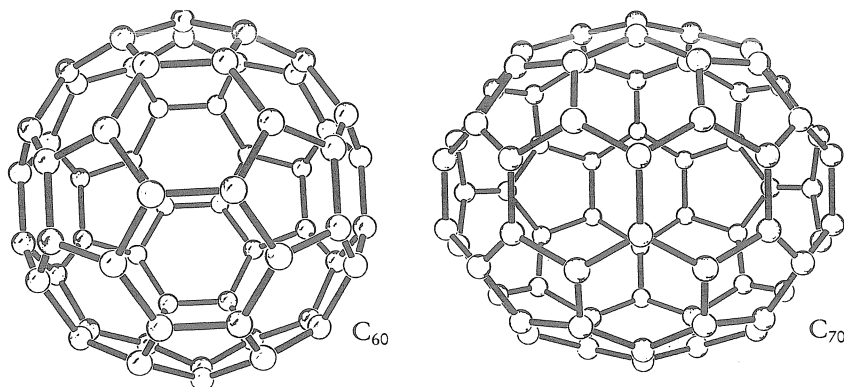
En l'estudi dels estats d'agregació s'ha passat de l'estat gasós a l'estat líquid i sòlid. El 1956 rebien el Nobel de Física Shockley, Bardeen i Brattain per una investigació sobre semiconductors i el descobriment de l'efecte transistor. El 1972 el rebien Bardeen, Cooper i Schrieffer per la seva teoria de la superconductivitat. El 1973 el rebien Esaki i Giaever pels seus descobriments de fenòmens túnel en semiconductors i superconductors. Finalment el 1987 el rebien Bednorz i Müller pels seus descobriments de superconductivitat en materials ceràmics. Avui en dia la recerca de materials superconductors a temperatures no gaire baixes és un dels reptes més importants en la ciència de materials. Això permetria fer importants economies en l'emmagatzematge i el transport d'electricitat. Per altra banda, el 1970 Néel rebia el Nobel pels seus estudis d'antiferromagnetisme i ferromagnetisme. És també una investigació amb grans perspectives per poder emmagatzemar la informació. En el camp de la catàlisi heterogènia, l'estudi de les zeolites és actualment el tema estrella.

Els estudis de termodinàmica estadística mitjançant simulacions del mètode de Montecarlo i de dinàmica molecular han permès grans avenços en l'estudi de l'estat líquid i de les dissolucions. Quan parlem de la química teòrica tornarem a fer referència a aquestes metodologies.

Ara voldria referir-me a un dels camps més actius en la química física actual: l'estudi de clústers com a estat intermig de la matèria. Actualment es poden observar clústers de diferent talla en expansions supersòniques, que poden investigar-se mitjançant l'espectrometria de masses. El Premi Nobel de Física de 1989 a Ramsey, Dehmelt i Pual es referia a aquesta tècnica. Mitjançant làsers es poden fer observacions espectroscòpiques en funció del grau de solvatació. Així s'han estudiat clústers de Van der Waals i de solvatació d'anions i cations. Augmentant progressivament la mida del clúster es passa gradualment de la fase gasosa a la fase condensada.

Un dels aspectes més apassionants és fins a quin punt determinats clústers amb especial estabilitat guarden la seva identitat en la fase condensada.

FIGURA 1



Això és especialment interessant en la ciència de materials. L'aparició de nombres màgics en l'espectroscòpia de masses ha permès descobrir clústers metàl·lics especialment estables. El descobriment més famós ha estat el ful·lerè i els metcars, que poden referir-se a clústers amb nombres màgics, ja que presenten una estabilitat inhabitualment elevada en la formació de l'agregat. El 1984, es detecta el C_{60} i C_{70} (fig. 1) en feixos d'expansió supersònica de carboni vaporitzat per làsers.¹ Un any més tard es detectà clarament el C_{60} com a espècie molt estable en l'espectrometria de masses.² El 1996, Curl, Kroto i Smalley rebien el Nobel de Química per aquest treball. L'impacte en la ciència de materials ha estat gran i avui en dia es fabriquen nanotubs de ful·lerè de fórmula $C_{1.000.000}$ i encara més. El descobriment del C_{60} va ser només la punta de l'iceberg. Actualment s'estan descobrint variats clústers de metall-carboni anomenats *metcars* (fig. 2), que presenten grans possibilitats de futur.

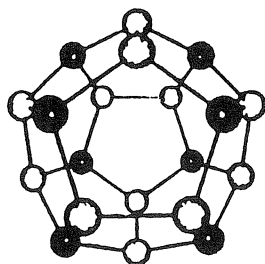
CINÈTICA

Passant a la cinètica, els premis Nobel de Química de 1956 es van donar a Hinshelwood i a Semenov pels seus estudis sobre mecanismes de reacció. Pot dir-se que això pertany encara a la cinètica clàssica. La revolució actual de la cinètica s'iniciava amb els Nobel de 1967 a Eigen, Norrish i Porter pels seus estudis de reaccions molt ràpides, efectuades a partir de pertorbacions de l'equi-

1. E. A. ROHLFING, D. N. COX i A. KALDOR, *J. Chem. Phys.*, núm. 81 (1984), p. 3322.

2. H. W. KROTO, J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL i R. E. SMALLEY, *Nature*, núm. 318 (1985), p. 162.

FIGURA 2

 Ti_8C_{12}

llibri mitjançant polsos d'energia molt curts. En 1986 els Nobel a Herschbach, Lee i Polanyi, els els van donar per les seves contribucions sobre la dinàmica de processos químics elementals mitjançant diferents tècniques. Aquests treballs han desembocat en l'actual boom de la femtoquímica de la qual Zewail pot considerar-se el pare. En el temps, es mesura actualment el femtosegon (10^{-15} s), comparativament molt menor que les mesures assolides en l'espai, el nanòmetre (10^{-9} m). La tècnica més habitual és iniciar el procés químic mitjançant un làser ultraràpid i després es controla mitjançant un segon làser diferit distintes quantitats de temps del primer. Així s'aconsegueix seguir les dinàmiques moleculars en temps real. Per tant, així s'aconsegueix seguir tant les reaccions químiques com els diferents processos de relaxació. També s'aconsegueix avui dia fer l'espectroscòpia de l'estat de transició, que fins ara era inobservable. Pot seguir-se no només la dinàmica de la reacció química, sinó també la del dissolvent i l'acoblament entre ambdues. Presentaré com a exemple el procés de transferència d'un protó del fenol a un clúster d'amoniac de diferent talla.³ El pols d'excitació prepara el paquet d'ona en l'estat excitat en el qual té lloc la transferència del protó. El pols de prova a diferents temps del primer permet seguir l'augment de productes i la disminució de reactius mitjançant l'espectroscòpia de masses després de la ionització multifotònica. L'aparició de transferència protònica a l'escala del picosegon va ser observada per clústers d'amoni superiors a les tres molècules. Més encara, el decaïment dels reactius és biexponencial. La resposta temporal ràpida ha d'assignar-se a la transferència del protó i la lenta, a la reorganització del dissolvent.

3. J. A. SYAGE, a J. MANZ i L. WOSTE [ed.], *Femtosecond Chemistry*, vol. 2, Weinheim, VCH. 1994, p. 475.

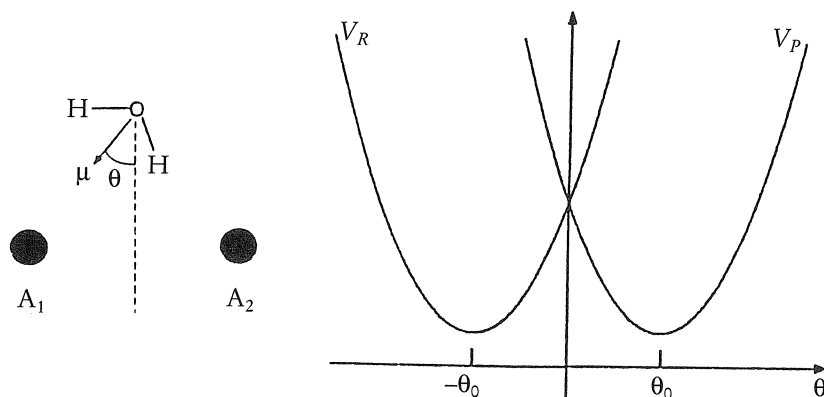
ELECTROQUÍMICA

En electroquímica el Nobel de 1959 es va donar a Heyrovský pel desenvolupament dels mètodes polarogràfics; el de 1983, a Taube pels seus estudis sobre el mecanisme de reaccions de transferència electrònica, especialment en complexos, i finalment el de 1992, a Marcus per les seves contribucions a la teoria de transferència electrònica en sistemes químics.

El treball de Heyrovský va tornar la perspectiva cinètica a l'electroquímica, després de l'hiatus de Nernst. Un aspecte fonamental del seu treball va ser fer servir elèctrodes de mercuri, per tant, una interfase líquid/líquida. Les aplicacions analítiques provenien de la neteja i la reproductivitat de l'elèctrode de gotes de mercuri. Avui dia es construeixen elèctrodes de tot tipus, s'han utilitzat metalls, semiconductors, superconductors, polímers, i de totes les mides, fins a arribar a l'escala del nanòmetre. Centrant-nos en els elèctrodes metàl·lics, la quimioadsorció, característica dels metalls de transició, catalitza reaccions multielectròniques, tal com l'electroreducció de l'oxigen i múltiples electrooxigenacions orgàniques, com, per exemple, el metanol en les piles de combustió. Des dels seixanta s'ha aconseguit obtenir monocristalls d'un metall mitjançant tècniques d'ultra alt buit. Aquestes tècniques s'han adaptat a la interfase electroquímica en uns quants laboratoris. Avui en dia s'aconsegueixen monocristalls sense necessitat de fer servir aquesta tècnica. El més freqüent, malgrat tot, és estudiar *in situ* la interfase electroquímica a escala microscòpica. Es fa electroquímica en l'àmbit atomicomolecular. Per això es disposa d'una sèrie de tècniques de les quals mencionaré només unes quantes. Com a mètodes òptics: IRAS (*infrared reflection-absorption spectroscopy*) i SERS (*surface-enhanced Raman scattering*); com a mètodes microscòpics: STM (*scanning tunneling microscopy*) i AFM (*atomic force microscopy*). Finalment entre els mètodes de sincrotró de raigs X: SXRS (*surface X-ray scattering*). Voldria cridar l'atenció especialment sobre la microscòpia d'efecte túnel, de la qual ja disposen alguns laboratoris espanyols. Fins a la data aquests estudis, s'han centrat més en aspectes estructurals de la interfase que en els dinàmics. Aquesta temàtica s'engloba en l'estudi més general de la catàlisi heterogènia sobre una superfície.

Mentre que això esmentat fa referència a processos de transferència electrònica d'esfera interna, els treballs de Taube i Marcus es van centrar en processos de transferència electrònica d'esfera externa. L'aportació més important de Marcus va ser distingir en el dissolvent una polarització inercial o de reorientació i una polarització no inercial o electrònica. La primera no podia seguir el ràpid procés de transferència electrònica. Presentem com a model simplificat l'acoblament de transferència electrònica amb una molècula d'aigua (fig. 3). L'oxigen es considera fix en una posició sobre el punt mitjà d'A₁ i

FIGURA 3



A_2 i té un moviment lliure de gir per solvatar la càrrega en A_1 i A_2 . En funció de l'angle de gir es tenen les corbes d'energia potencial segons si la càrrega es troba en A_1 o A_2 . Després d'una certa fluctuació de gir, ambdues situacions, la càrrega en A_1 o A_2 , seran isoenergètiques i l'electró pot saltar d' A_1 a A_2 sense cost energètic. En un sistema real tindrem moltes molècules d'aigua i les corbes d'energia potencial es reemplaçaran per corbes d'energia lliure. Segons l'acoblament entre tots dos estats tindrem processos adiabàtics o no adiabàtics. En tots dos casos s'ha estudiat l'efecte estàtic i dinàmic o de no-equilibri. Aquests darrers seran especialment importants en transferències electròniques ultraràpides. Les transferències electròniques són només un cas particular de les transferències de càrrega, com són transferència de protó, la SN2, la reacció de Menshutkin, etc. Avui dia l'estudi dels efectes estàtics i dinàmics del dissolvent sobre les reaccions químiques és un dels temes frontera de la química física.

La vessant aplicada de l'electroquímica ofereix també grans perspectives: en el camp de l'energia, les piles de combustible; en el de síntesi orgànica, la més coneguda a escala industrial és la producció d'adiponitril a partir de l'acrilonitril; en la clarificació de mecanismes de reacció, la voltametria cíclica pot classificar-se com una espectroscòpia electroquímica en paraules de Saveant; en l'analítica, sensors potenciomètrics, biosensors, etc.

QUÍMICA TEÒRICA

Durant el present segle s'ha afegit a la temàtica tradicional de la química física nous temes. Anomenaré només la química teòrica, l'espectroscòpia i les

macromolècules. Amb el nom de química teòrica es va introduir la química física en els plans d'estudi de 1924. Malgrat això, el que avui dia entenem específicament com a química teòrica té les arrels en la revolució de la mecànica quàntica el 1925. Als seus fundadors, amb diverses excuses, se'ls va donar el Premi Nobel de Física. El 1929 a De Broglie, el 1932 a Heisenberg, el 1933 a Schödinger i a Dirac, el 1938 a Fermi, el 1945 a Pauli i finalment el 1954 a Born. Els Nobel de Química a Pauling el 1954, per una interpretació de l'enllaç químic mitjançant el mètode d'enllaç de valència, i a Mulliken el 1966 i a Lipscomb el 1976, per una interpretació de l'enllaç químic mitjançant el mètode d'orbitals moleculars, van premiar les primeres aplicacions de la mecànica quàntica a la problemàtica química. L'espectacular desenvolupament metodològic posterior i l'increment vertiginós de la potència de càlcul han portat a l'estat actual, en què resulten profètiques les paraules de Coulson sobre l'existència de dos grups de químics quàntics. En el primer grup hi ha els que el seu objectiu és realitzar cada vegada càlculs més precisos i creuen que el paper de la química quàntica és obtenir nombres. En el segon grup hi ha els que pretenen retrobar els conceptes elementals de la química ordinària. Diferents tipus d'anàlisi, com l'anàlisi topològica de la densitat electrònica proposat per Bader, o com les particions d'energia per recuperar diferents tipus d'interaccions descrites en la teoria de pertorbacions, per exemple, la proposada per Morokuma, o anàlisis modernes en estructures d'enllaç de valència intenten omplir l'abisme entre ambdós grups. Dintre del mètode d'enllaç de valència tenim les versions generalitzades de Goddard, Gerratt i Hiberty, la projectada de Bernardi i Robb i finalment la utilització d'orbitals naturals de Weinhold.

Sieghban proposa tres períodes per descriure l'evolució de la química quàntica. El semiempíric en els cinquanta, l'*ab initio* en els seixanta i l'era del pragmatisme a partir de mitjan anys vuitanta. La teoria G2 desenvolupada per Pople probablement és l'exemple més representatiu d'aquesta nova mentalitat. En el camp de les grans molècules, el nivell de càlcul MP2 ha estat durant anys l'estat de l'art per al seu estudi. Avui dia es veu desplaçat per mètodes de funcional de densitat i en particular pel mètode híbrid B3LYP. Un dels fenòmens més interessants dintre de la química quàntica és el boom de mètodes de funcional de densitat, com va aparèixer clarament en l'últim Congrés de Química Quàntica celebrat a Atlanta. El mètode de funcional de densitat va néixer en l'estudi de l'estat sòlid pels físics. Així s'aconseguia explicar les bandes i el nivell de Fermi. Els químics han introduït una segona aproximació en l'estudi de l'estat sòlid a partir d'orbitals moleculars. La introducció de condicions periòdiques mitjançant grups puntuals de translació permet obtenir orbitals cristal·lins, i així es recuperen per aquest camí els diagrames de bandes i el nivell de Fermi. Per un determinat empaquetament molecular poden predir-se propietats elèctriques, com la superconductivitat o el comportament magnètics. El

que resulta més difícil de predir són les formes d'empaquetament de diferents compostos.

Passant al comportament dinàmic de les molècules, el 1981 Fukui i Hoffmann rebien el Nobel de Química per les seves teories respecte al curs de les reaccions químiques. Es tractava d'estudis qualitatiu basats en el concepte d'orbitals moleculars. En l'àmbit quantitatiu es topa amb la dificultat de trobar superfícies de potencial contínues amb el mateix nivell de precisió en les diverses regions. Això requereix introduir la correlació dinàmica i no dinàmica en un mateix grau per tota la superfície d'una forma ben equilibrada. És difícil estar segur d'haver-ho fet en totes les regions de la superfície amb el mateix grau de precisió. El coneixement de la superfície de potencial és només, però, el punt de partida per a un estudi cinètic. Per això es requereix a més a més la mecànica estadística, que conjuntament amb la química quàntica constitueixen la química teòrica. Simulacions de Montecarlo i de dinàmica molecular permeten obtenir les diferents funcions termodinàmiques i la seva variació al llarg d'un camí, en particular, els perfils d'energia lliure. És difícil estar segur que el mostreig en l'espai conformacional ha estat suficientment complet.

La dinàmica molecular permet, a més a més, obtenir la variació amb el temps de diferents magnituds. La teoria variacional de l'estat de transició, que es pot entendre com un estudi dinàmic local en el coll d'ampolla de la reacció, i la dinàmica molecular són les grans opcions per estudiar la cinètica a escala molecular. El boom de la femtoquímica, que permet seguir la dinàmica molecular en temps real, ha impulsat els estudis dinàmics clàssics, quasiclàssics, semiclàssics i quàntics. Per les transferències protòniques, pel fet de tractar-se d'una partícula lleugera, és indispensable un tractament quàntic del moviment d'aquest nucli. Assistim a canvis metodològics profunds en aquest camp. Resta un llarg camí per recórrer abans de poder fer dinàmiques quàntiques i semiclàssiques en superfícies molt complexes amb una elevada multidimensionalitat.

En aquesta era pragmàtica de la química teòrica, en què s'intenta abordar els problemes reals en la seva complexitat lluny de modelitzacions simplificades, els químics teòrics han sentit la necessitat d'introduir l'entorn en els processos químics. La major part de reaccions en el laboratori tenen lloc en dissolució. Els processos en sistemes aïllats només modelitzen reaccions interestel·lars, en l'alta atmosfera o en el laboratori a pressions molt baixes. Molts dels processos químics més interessants són processos enzimàtics o tenen lloc sobre superfícies catalítiques. Per introduir el dissolvent, l'entorn proteic o la superfície catalítica les metodologies més de moda són els mètodes híbrids de mecànica quàntica / mecànica molecular QM/MM. Per introduir el dissolvent, una opció competitiva són els models continus. Malgrat això, tant en els models continus com en les simulacions estàndard de Montecarlo o de dinàmica

molecular s'introdueixen paràmetres empírics. Una estratègia radicalment diferent és la dinàmica molecular *ab initio*, on les forces que actuen sobre els àtoms es calculen a partir de l'estructura electrònica i no requereixen potencials d'interacció com *input*. L'elecció d'una o altra opció és una qüestió de mentalitat i dels objectius que es persegueixin. Sigui una o l'altra opció les simulacions amb ordinador són veritables experiències numèriques amb sorprenents resultats.

Fins fa només alguns anys la química teòrica servia per interpretar els experiments, però actualment s'ha convertit en una ruta independent pels avenços químics. Fa uns quants anys Gray, director de l'Institut Beckman de CalTech, va dir en una conferència que fa alguns anys acostumàvem a riure'ns dels químics teòrics, però que ara ja no ho fem.

ESPECTROSCÒPIA

Em resta encara parlar d'un important capítol de la química teòrica. La interacció de les ones electromagnètiques amb la matèria. Totes les espectroscòpies, electrònica, infraroig, RMN, etc. han estat abordades per la química teòrica i disposen de programes per predir els espectres d'un determinat compost. La comparació entre espectres teòrics i experimentals és el que ens permet endinsar-nos en l'estructura atomicomolecular. En molècules grans o molècules petites a elevats nivells vibracionals ens enfrontem a quasi un continu d'estats, manegem milers de transicions i el tractament de Heller, en què es representa el paquet d'ona per una gaussiana, és una de les grans opcions. Aquesta aproximació dinàmica de l'espectroscòpia ha permès interpretar molts detalls dels espectres, així com la dinàmica molecular en la femtoquímica.

Entre els premis Nobel donats per treballs espectroscòpics s'ha de mencionar el Nobel de Física de 1981 a Bloembergen i Schawlow per les seves contribucions en el desenvolupament de l'espectroscòpia làser. Ja s'ha mencionat el paper que tenen els polsos de làser ultracurts en la femtoquímica. Avui dia es treballa en el fet de poder modular la forma del pols per no només poder seguir un procés reactiu en temps real, sinó per poder controlar els productes de la reacció. El control quàntic dels processos químics és un objectiu assolible en un futur pròxim.

Dintre dels Nobel de Química s'ha de fer menció en primer lloc a Herzberg, que se li va atorgar el Premi el 1971 per unes contribucions al coneixement de l'estructura electrònica i geomètrica de les molècules, especialment de radicals lliures. Una de les seves aportacions més notable va ser les successives mesures de l'energia de dissociació de la molècula d'hidrogen, treball que constitueix un dels capítols més apassionants de la col·laboració teoria-experiència. Més re-

centment, el 1991, es va donar el Nobel a Ernst, per les seves contribucions en el desenvolupament de metodologies d'alta resolució en l'espectroscòpia de resonància magnètica nuclear (RMN). La RMN és, sens dubte, l'espectroscòpia de moda. La RMN multidimensional i en particular la bidimensional ha permès determinar una sèrie de propietats estructurals i dinàmiques de les biomolècules, i ha desplaçat altres tècniques espectroscòpiques i de difracció.

MACROMOLÈCULES

L'última observació ens obre el camí per entrar en la darrera etapa del nostre itinerari per la química física: l'estudi de les macromolècules i especialment de les biomolècules. Els premis Nobel de Química de 1953 a Staudinger i de 1974 a Flory, per les seves aportacions teòriques i experimentals a l'estudi químic físic de les macromolècules, van premiar aquesta línia d'investigació. Aquí voldria mencionar també el Nobel de 1987 a Cram, Lehn i Pedersen, per les seves aportacions a la química supramolecular. Encara que directament no es refereix a la temàtica de les macromolècules, el reconeixement molecular té un paper central en la química física dels processos biològics.

En el número de *Nature* del 25 d'abril de 1953 van aparèixer tres articles decisius sobre l'estructura dels àcids nucleics. Watson i Crick van proposar la doble hèlix i en els altres dos articles signats, un per Wilkin i l'altre per Franklin, es donaven els resultats de raigs X per les estructures B i l'A del DNA respectivament. La prematura mort de Franklin va evitar problemes al comitè dels Nobel, que només poden donar-lo a tres persones. En tot cas, Tinoco en comentar aquests treballs diu que un biòleg, dos físics i un químic físic són una bona combinació per resoldre tots els problemes en aquest camp. Altres premis Nobel referents a diversos aspectes del DNA i de l'RNA són el 1957 a Todd, el 1980 a Berg, Gilbert i Sanger, el 1989 a Altman i Cech i el 1993 a Mullis i Smith pel mètode de reproducció de DNA que va inspirar *Jurassic Park*.

Per aportacions en la clarificació de l'estructura de les proteïnes hi ha el 1958 Sanger i el 1962 Kendrew i Perutz. El 1972, Anfinsen, Moore i Stein per treballs en què es relaciona l'estructura amb l'activitat catalítica. En aquesta mateixa direcció o línia tenim el premi Nobel de 1975 a Cornforth i Prelog, el 1982 a Klug i el 1988 a Deisenhofer, Huber i Michel. El més recent de 1997 a Boyer i Walker és per la clarificació del mecanisme enzimàtic en la síntesi de l'ATP. La química supramolecular, encara que inicialment s'ha centrat en estudis estructurals, obre grans perspectives en l'estudi de reaccions químiques. La recerca d'enzims artificials és un camp de gran futur.

4. J. A. MCCAMMON, B. R. GELIN i M. KARPLUS, *Nature*, núm. 267 (1997), p. 585.

Des d'un punt de vista teòric, el primer estudi de dinàmica molecular sobre una proteïna es va fer el 1977.⁴ Actualment s'assisteix a una vertadera explosió d'estudis dinàmics sobre les diferents formes de DNA, proteïnes, etc. En la modelització de processos enzimàtics s'han de mencionar els treballs de Warshel. Gràcies a la biotecnologia es pot mesurar l'efecte catalític d'enzims mutats. Això ha estat interpretat teòricament en substituir en les simulacions teòriques un aminoàcid per un altre i calculant la variació d'energia lliure d'activació en l'enzim artificial respecte a l'enzim salvatge. En una perspectiva aplicada el disseny de fàrmacs és un dels grans objectius. En particular els inhibidors anàlegs de l'estat de transició és un tema efervescent. La temàtica biològica està molt present en la química física actual tant en la seva vessant experimental com en la teòrica. Per això no és estrany que la divisió de química física de l'American Chemical Society disposi actualment de dues subdivisions, una de Química Teòrica i l'altra de Química Biofísica. Aquesta es va fundar el 1994 i és actualment molt activa. Per comprovar-ho n'hi ha prou amb mirar qualsevol dels darrers números del JACS.

REFLEXIONS FINALS

Hem arribat al final d'aquest recorregut per la química física i d'aquest cicle de conferències sobre les diferents especialitats químiques al llindar del segle XXI. Permeteu-me acabar amb un parell de reflexions. Els límits de les diferents branques de la química s'han anat desdibuixant en els últims anys i sembla arribada l'hora, parlant en termes futbolístics, de la química total. Enfront del dilema especialista/generalista, que en la seva caricatura és saber tot de res o saber res de tot, apareix el tercer home que és l'especialista en moltes coses, és a dir, saber molt de molt. Per atacar els problemes reals en tota la seva complexitat sense modelitzacions simplificadores es necessiten dominar molts mètodes, moltes tècniques i moltes branques del saber.

S'ha dit que el segle XX ha estat el segle de la física i que el XXI serà el de la química i el XXII, el de la biologia. Però veient l'evolució actual de la ciència sembla que aquest cicle temporal s'accelera i assistim a la presència simultània i a la barreja de les tres ciències: química, física i biologia. Ha arribat l'hora de les ciències interdisciplinars, i la química física n'és una.