

Rinaldo Cervellati

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica (GNFSC)

✉ rinaldo.cervellati@unibo.it

Storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione

RIASSUNTO

Le superfici di energia potenziale (PES) e lo stato di transizione sono un potente ausilio didattico che si utilizza in cinetica chimica da più di cento anni. Lo stato di transizione, che rappresenta il punto più elevato in un grafico energia potenziale-coordinata di reazione, non può essere isolato e resterebbe un utilissimo concetto a meno che si potessero osservare i movimenti degli atomi durante una reazione chimica, che gli darebbero un supporto empirico. In questo articolo viene ripercorsa la storia delle PES e dello stato di transizione dal fondamentale lavoro di Henry Eyring e Michael Polanyi (1931) fino a quelli di John Polanyi e Ahmed Zewail (1995) che fecero la prima osservazione diretta dello stato di transizione, e del gruppo di Dwayne Miller che ha catturato i movimenti degli atomi in una reazione chimica (2013). Vengono infine ricordati i recenti sviluppi di queste ricerche utilizzando tecniche ancora più raffinate.

ABSTRACT

Potential energy surfaces (PES) and the transition state are a powerful teaching aid that has been used in chemical kinetics for more than a hundred years. The transition state, which represents the highest point in a potential energy-coordinated reaction graph, cannot be isolated and would remain a very useful concept unless one could observe the movements of atoms during a chemical reaction, which would give it an empirical support. This article traces the history of PES and the transition state from the seminal work of Henry Eyring and Michael Polanyi (1931) to those of John Polanyi and Ahmed Zewail (1995) who made the first direct observation of the transition state, and by

Dwayne Miller's group who captured the movements of atoms in a chemical reaction (2013). Finally, the recent developments of these researches using even more refined techniques are recalled.



Fin da studente sono sempre stato interessato alla cinetica chimica e, dal 1985 al 1992, sono stato professore di questa disciplina, un corso a scelta per gli studenti di chimica dell'Università di Bologna. Il mio interesse è aumentato e ho cominciato a fare ricerca in cinetica nel settore della dinamica non lineare, segnatamente le reazioni oscillanti. In questo articolo tenterò di ripercorrere la storia delle superfici di energia potenziale e dello stato di transizione, un potente ausilio didattico che utilizziamo in cinetica chimica. Il primo trattamento teorico della velocità delle reazioni chimiche, che va oltre una semplice descrizione empirica, è stato sviluppato dal chimico fisico francese René Marcelin¹. Egli mostrò che l'espressione della costante di velocità data dall'equazione di Arrhenius doveva essere composta da due termini: oltre al termine energia di attivazione, ritenne che dovesse esserci un termine di entropia di attivazione. Nel 1910 introdusse il concetto di *energia di attivazione standard di Gibbs* e due anni dopo trattò il progresso di una reazione chimica come il movimento di un punto nello spazio delle fasi. Usando i metodi statistico-meccanici di Gibbs, ottenne un'espressione simile a quella che aveva ottenuto in precedenza da considerazioni unicamente termodinamiche. Nel 1913, René Marcelin fu anche il primo

¹ René Marcelin (1885-1914) è stato un chimico fisico francese, allievo di Jean Baptiste Perrin nella Facoltà di Scienze di Parigi. Svolse studi teorici nel campo della cinetica chimica. Morì in giovane età durante la prima guerra mondiale.

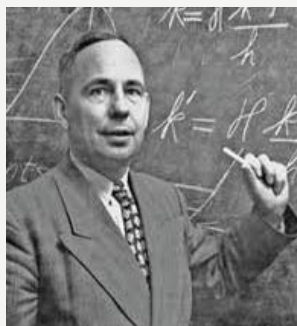


Fig. 1. Henry Eyring e Michael Polanyi.

a usare il termine *superficie di energia potenziale*, teorizzando che il progresso di una reazione chimica potrebbe essere descritto come il movimento di un punto in una superficie di energia potenziale con coordinate momenti atomici e distanze.

Il passo fondamentale successivo è stato fatto da Henry Eyring² e Michael Polanyi³ (Fig. 1) con il loro ponderoso lavoro del 1931 [1].

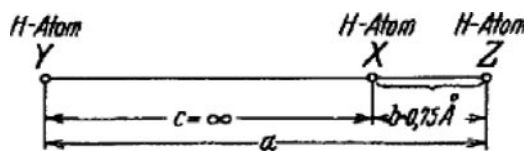
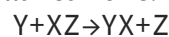


Fig. 2. Stato iniziale per la reazione $H+H_2 \rightarrow H_2+H$ [1].

Il loro metodo è molto interessante perché essi trovarono che un approccio puramente teorico coinvolgente gli integrali coulombiani e di scambio di London-Heitler-Sugiura⁴ dava risultati deludenti, ma i valori sperimentali spettroscopici dell'energia di legame, combinati con la ripartizione tra termini coulombiani e di scambio⁵ suggeriti da London⁶, fornivano dati molto più soddisfacenti. Essi lavorarono essenzialmente sulla reazione:



discutendo in dettaglio la più semplice:

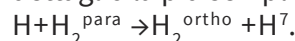
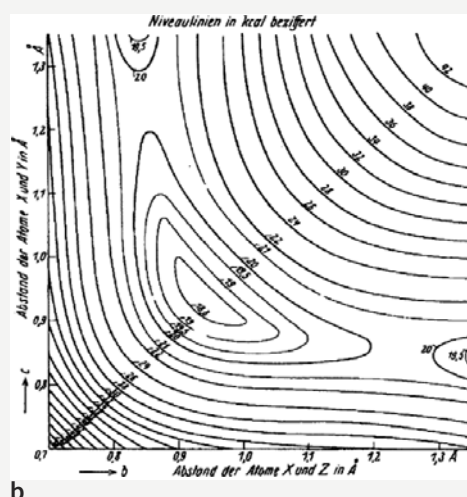
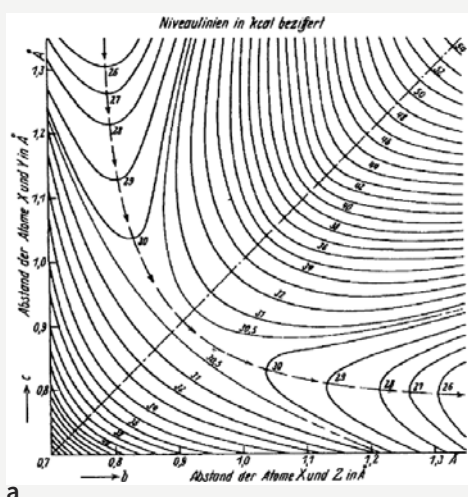


Fig. 3. a) Porzione attorno al punto di sella della superficie di energia di risonanza per il sistema $H+H_2$. b) Energia di legame di tre atomi di H collineari in funzione delle distanze r_{XZ} e r_{XY} ottenuta per sovrapposizione fra le curve di Coulomb e la superficie di energia di risonanza semiempirica [1]. Le curve rappresentano zone energetiche nella PES.



² Henry Eyring (1901-1981), statunitense, divenne ricercatore associato all'Università del Wisconsin e nel 1929 vinse una borsa di studio biennale del National Research Council per il Kaiser Wilhelm Institute di Berlino. La sua principale collaborazione fu con Michael Polanyi. Tornato negli USA continuò le ricerche in cinetica all'Università di Princeton, poi divenne preside della scuola per dottorandi all'Università dello Utah. Nel 1966 gli fu assegnata la National Medal of Science per aver sviluppato la teoria dello stato di transizione.

³ Michael Polanyi (1891-1976) è stato un poliedrico scienziato ungherese-britannico, che diede importanti contributi teorici alla chimica fisica, alla filosofia e all'economia. Nel 1926 divenne professore di chimica al Kaiser Wilhelm Institute di Berlino, e poi nel 1933 in Inghilterra, diventando prima professore di chimica e poi professore di scienze sociali all'Università di Manchester. In cinetica, il lavoro più noto è quello sulla determinazione della superficie di energia potenziale per le reazioni chimiche (con Eyring).

⁴ Walter Heinrich Heitler (1904-1981) è stato un fisico tedesco che ha contribuito all'elettrodinamica quantistica e alla teoria quantistica dei campi. Ha applicato la meccanica quantistica alla chimica attraverso la teoria del legame di valenza. Yoshikatsu Sugiura (1895-1960), giapponese, ha svolto un ruolo importante in chimica quantistica grazie al suo contributo alla teoria del legame chimico di Heitler-London.

⁵ Nella teoria di London, l'integrale coulombiano rappresenta la repulsione elettrostatica media tra l'elettrone i nell'orbitale ϕ_i e l'elettrone j nell'orbitale ϕ_j ; l'integrale di scambio è dovuto al fatto che gli elettroni sono indistinguibili, quindi la funzione d'onda che li descrive è $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)$.

⁶ Wolfgang Fritz London (1900-1954) è stato un fisico tedesco naturalizzato statunitense. Contribuì in modo fondamentale alla teoria del legame chimico e delle forze intermolecolari, oggi considerati classici e discussi nei libri di testo standard di chimica fisica.

⁷ La molecola di idrogeno (H_2) ha due forme di isomeri, una con lo spin nucleare dei suoi due protoni allineati parallelamente (orto-idrogeno), l'altra con i due spin allineati antiparallelamente (para-idrogeno).

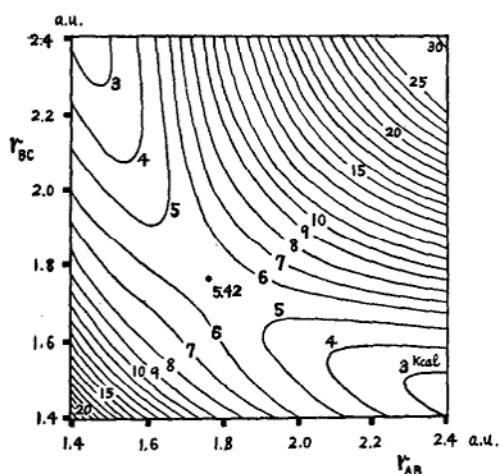


Fig. 4. Superficie di energia potenziale di H₃ ($k = 0,18$) [2].

Assumendo una configurazione lineare per l'avvicinamento di H a H₂ (Fig. 2) e per lo stato di transizione H₃ ottennero la seguente superficie di energia potenziale semiempirica (PES) riportata in Figura 3. Il sistema iniziale si muove sulla superficie di energia potenziale, lungo il cammino di minima energia (tratteggiato, Fig. 3a), in questo cammino si riduce la distanza r_{XY} mentre cresce quella r_{XZ} , fino al punto di sella, dove si ha lo stato di transizione Y●●●X●●●Z. Superata l'energia di attivazione, il sistema evolve verso lo stato finale riducendo man mano la distanza r_{XY} mentre Z si allontana. L'energia di attivazione ottenuta da Eyring e Polanyi (Fig. 3b) fu di 13 kcal, in discreto accordo con i dati sperimentali che fornivano l'intervallo 4-11 kcal. Nel caso preso in esame, poiché non vi sono differenze chimico-fisiche sensibili fra i due isomeri di spin della molecola di idrogeno, le entalpie dei due stati sono identiche. Questa interpretazione offre una spiegazione collegando i moti atomici con i cambiamenti energetici che guidano le reazioni chimiche.

Tuttavia, il metodo di Eyring e Polanyi, (chiamato LEP = London-Eyring-Polanyi) conduceva a superfici di reazione con un piccolo avvallamento al punto di sella, (da cui probabilmente l'origine della denominazione *complesso attivato* per lo *stato di transizione*⁸). Nel 1955 il chimico giapponese Shin Sato⁹ apportò una correzione all'equazione di London per

⁸ Il complesso attivato viene spesso confuso con lo stato di transizione e viene utilizzato in modo intercambiabile in molti libri di testo. Tuttavia, differisce dallo stato di transizione in quanto questo rappresenta solo la configurazione energetica potenziale più alta degli atomi durante la reazione mentre il complesso attivato si riferisce a una gamma di configurazioni vicino allo stato di transizione che gli atomi attraversano nella trasformazione dai prodotti ai reagenti. Questo può essere visualizzato in termini di una coordinata di reazione, dove lo stato di transizione è la configurazione molecolare al vertice del diagramma mentre il complesso attivato può riferirsi a qualsiasi punto vicino al massimo.

⁹ Shin Sato (1928-) chimico giapponese. Ha lavorato al Laboratory of Physical Chemistry del Tokyo Institute of Technology.

Reaction Energy Diagram For A Simple Substitution Reaction (S_N2)

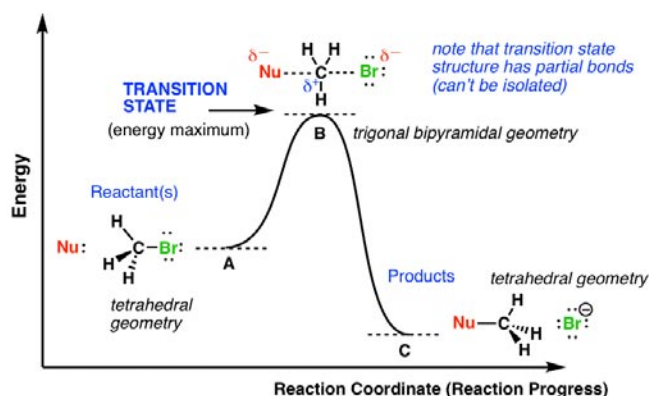


Fig. 5. Grafico energia vs. coordinata di reazione per una reazione organica.

l'energia potenziale del sistema H+H₂, introducendo la quantità k nell'equazione di London, corrispondente al quadrato dell'integrale di sovrapposizione [2]. Usando questa correzione, Sato ottenne la superficie di potenziale mostrata in figura 4.

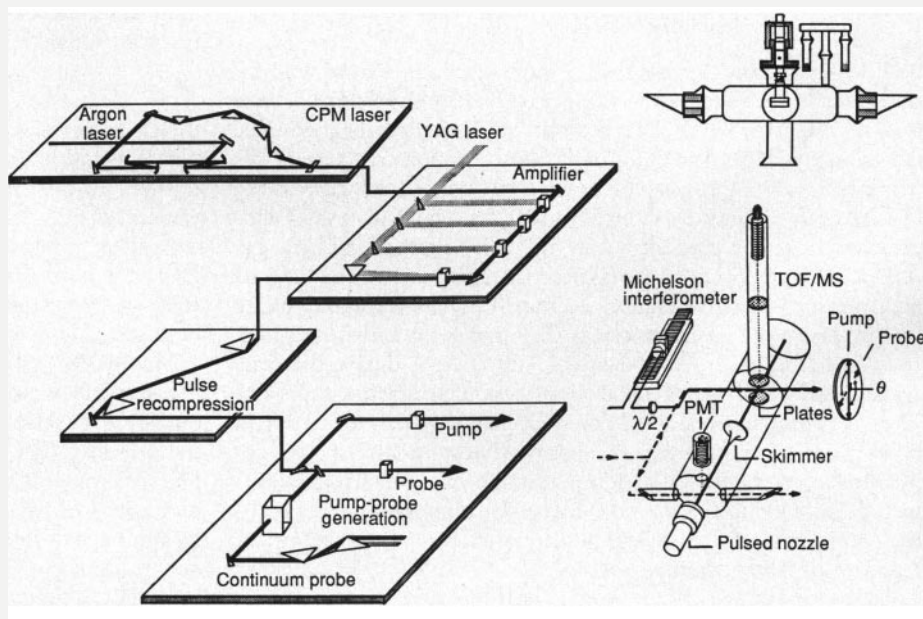
La superficie ottenuta differisce essenzialmente da quella di Eyring che ha due punti di sella e un bacino; il presente risultato ha un solo punto di sella e nessun bacino, coincidente con quella del calcolo non empirico. Oggi il metodo viene chiamato LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato).

In generale vengono presentati diagrammi dell'energia contro la coordinata di reazione (una coordinata unidimensionale astratta che rappresenta il progresso lungo un cammino di reazione), come quello rappresentato in figura 5 che si riferisce a una reazione organica S_N2.

Lo stato di transizione non può essere isolato, tuttavia è uno strumento euristico potente, utilizzato dai chimici da più di cento anni. Certamente, se si potessero osservare i movimenti degli atomi durante una reazione chimica, lo stato di transizione avrebbe un supporto empirico.

Tuttavia, il tempo necessario per il processo elettronico di rottura e formazione dei legami è incommensurabilmente piccolo, se non fosse per il fatto che le trasformazioni elettroniche sono innescate da cambiamenti sostanziali nella separazione internucleare.

Fig. 6. Gli impulsi ultraveloci vengono generati nel laser (CPM) e sono amplificati nell'amplificatore colorante pulsato. Dopo l'amplificatore, gli impulsi vengono amplificati temporalmente, che viene compensato con la disposizione dei prismi. La pompa e gli impulsi sonda vengono generati attraverso una varietà di schemi di conversione di frequenza e vengono diretti nella camera del campione. La camera è una cella a gas (in alto a destra) o un fascio molecolare (in basso a destra). TOF/MS è uno spettrometro di massa rapido; PMT è un tubo fotomoltiplicatore [3].



Questo ha ispirato John Charles Polanyi¹⁰, figlio di Michael, professore dell'Università di Toronto, e Ahmed Zewail¹¹, professore al California Institute of Technology, ad affrontare il problema.

Nel 1988 Ahmed Zewail pubblicò su *Science* una review sulla spettroscopia laser al femtosecondo, sostenendo:

La femtochimica si occupa dell'atto stesso del movimento molecolare che produce la rottura del legame o la formazione del legame chimico nella scala temporale del femtosecondo (10^{-15} secondi). Con i laser ora è possibile registrare istantanee di reazioni chimiche con risoluzione sub-angstrom. Questo effetto stroboscopico dello stato di transizione, la regione tra reagenti e prodotti, fornisce in tempo reale osservazioni fondamentali per comprendere la dinamica del legame chimico.[3]

Nell'articolo viene ricordato che:

Negli ultimi anni sono stati compiuti grandi progressi da diversi gruppi utilizzando assorbimento, emissione, diffusione e spettroscopia ionica per sondare la regione di transizione rilevante. Senza risoluzione temporale diretta sono stati usati questi metodi ingegnosi, recensiti di recente da Polanyi, Kinsey e Bro-

oks e Curl, per ottenere informazioni sulle dinamiche nella regione dello stato di transizione di alcune reazioni elementari. Gli esperimenti sono su una scala temporale più lunga rispetto alla durata degli stati di transizione, ma negli spettri si riflette, sebbene irrisolta, l'evoluzione nel tempo di questi stati. Anche studi in tempo reale di picosecondi delle reazioni sono inadeguati per osservazioni dirette nella regione dello stato di transizione.



Fig. 7. John C. Polanyi e Ahmed Zewail.

¹⁰ John Charles Polanyi (1929) è un chimico ungherese, naturalizzato canadese, figlio di Michael Polanyi. Professore di chimica all'Università di Toronto, per la maggior parte della sua carriera, si è concentrato sulle dinamiche chimiche, tentando di determinare la meccanica di una reazione e le proprietà delle specie chimiche nello stato di transizione. Nel 1986 ha vinto il premio Nobel per la chimica (insieme a D. Herschbach e Y.T. Lee), per i loro contributi alle dinamiche dei processi chimici elementari.

¹¹ Ahmed Hassan Zewail (1946-2016) è stato un chimico egiziano, noto come il «padre della femtochimica». Nel 1999 è stato insignito del Premio Nobel per la Chimica per i suoi studi sugli stati di transizione delle reazioni chimiche utilizzando uno spettroscopio al femtosecondo. È stato il primo egiziano a vincere un Premio Nobel in campo scientifico.



Fig. 8. Dwayne R.J. Miller.

La chimica al femtosecondo su scala temporale può essere definita come il campo della dinamica chimica interessato all'atto stesso di rompere o creare un legame chimico. Su questa scala temporale le dinamiche molecolari sono «congelate» e quindi si dovrebbe essere in grado di osservare la completa evoluzione dell'evento chimico dal tempo zero, passando per lo stato di

transizione e in definitiva formando prodotti [3].

In figura 6 è schematizzato lo spettrometro al femtosecondo.

Nel 1995 Polanyi e Zewail (Fig. 7), dopo numerose ricerche, pubblicarono, su *Account of Chemical Research*, un lungo articolo sull'osservazione diretta dello stato di transizione [4].

Queste ricerche hanno comportato l'uso di laser per innescare prima una reazione chimica e quindi sondare il campione nei femtosecondi successivi. Per illustrare i tempi inimmaginabili coinvolti, vale la pena notare che ci sono più femtosecondi in un solo secondo, che secondi in 31 milioni di anni.

Nell'articolo sono riportati esempi riguardanti il «cronometraggio» dello stato di transizione per reazioni di dissociazione, di isomerizzazione, di estrazione e di scambio. Esso termina con un paragrafo che offre un ponte fra presente e futuro.

Questo ponte è stato attraversato da Dwayne R.J. Miller¹² (Fig. 8) con il suo gruppo di ricerca. Nel 2013, per la prima volta, il gruppo di Miller ha «catturato» i moti atomici chiave durante una reazione molecolare [5].

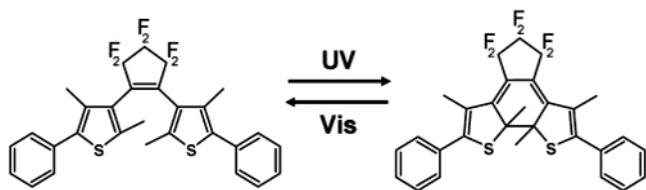


Fig. 9.

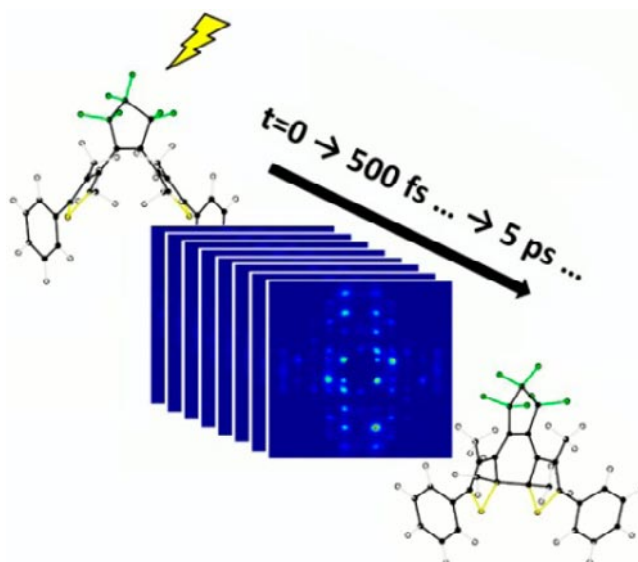


Fig. 10. Schema dell'esperimento del gruppo di Miller [5].

Sono stati in grado di identificare i cambiamenti strutturali che sono cruciali per la reazione di chiusura dell'anello fotoindotta (Fig. 9) in un cristallo singolo di un derivato del diarilietene (per l'esattezza il 1,2-bis (2,4-dimetil-5-fenil-3-tienil) perfluorociclopentene).

I ricercatori hanno usato la tecnica della diffrazione elettronica al femtosecondo. Immediatamente dopo la fotoeccitazione, sono stati risolti cambiamenti strutturali al subpicosecondo associati alla formazione di uno stato eccitato intermedio ad anello aperto. Il movimento chiave è la rotazione degli anelli tiofenici, che riduce significativamente la distanza tra gli atomi di carbonio reattivi prima della chiusura dell'anello. Successivamente, sulla scala di pochi picosecondi, moti torsionali localizzati degli atomi di carbonio portano alla formazione del fotoprodotto ad anello chiuso. Queste osservazioni dirette dei moti molecolari che guidano una reazione chimica organica sono state rese possibili solo attraverso lo sviluppo di una sorgente a impulsi di elettroni ultra luminosi¹³ per catturare i moti atomici entro il numero limitato di campionamenti e la bassa velocità di acquisizione dati dovuta alla intrinsecamente scarsa conducibilità termica e limitata fotoreversibilità dei prodotti organici. In figura 10 è schematizzato l'esperimento.

La figura 11 mostra le immagini di diffrazione dell'anello completamente aperto per i vari orienta-

¹² R. J. Dwayne Miller (1956) è un chimico canadese, professore all'Università di Toronto. I suoi campi di ricerca sono la chimica fisica e la biofisica. È noto soprattutto per il suo lavoro nella scienza dei laser ultraveloci, nella spettroscopia risolta nel tempo e nello sviluppo di nuove sorgenti di elettroni a femtosecondi. I suoi studi hanno consentito l'osservazione in tempo reale dei moti atomici durante i processi chimici e ha fatto luce sulla correlazione struttura-attività che è alla base della biochimica.

¹³ Una sorgente di elettroni ultraluminosi è un'apparecchiatura che produce impulsi di elettroni con degenerazione minore di 1.

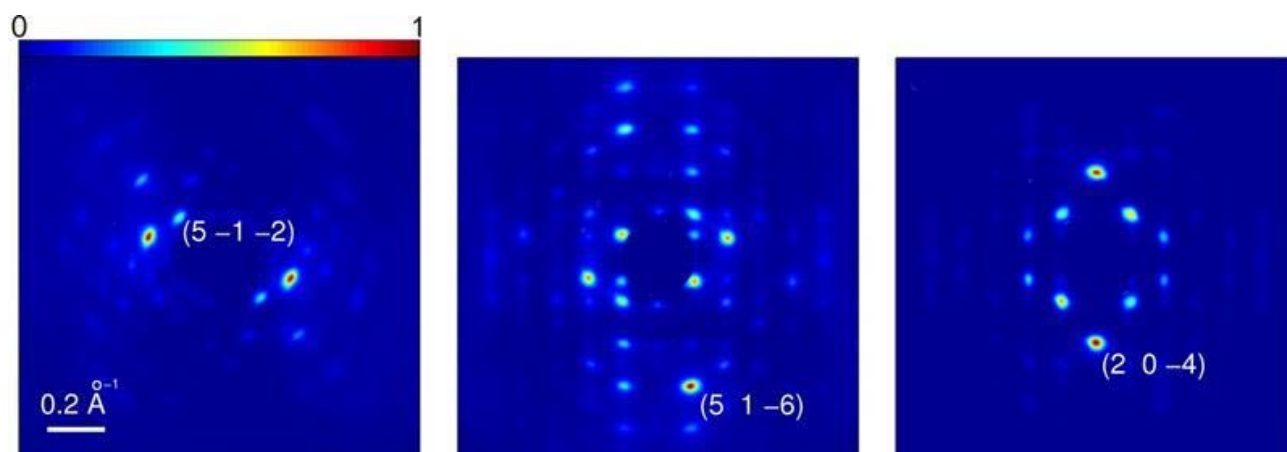


Fig. 11. Immagini di diffrazione dell'anello aperto del diariletene (figura adattata dal ref. 5).

menti dei cristalli. Ogni immagine corrisponde alla media di 5-10 diversi campioni.

In un altro esempio, hanno seguito sei movimenti essenziali durante un trasferimento di carica metallo-metallo in un cristallo molecolare organometallico, con risoluzione spaziale fino a un centesimo di angstrom.

Questi film hanno rivelato come solo un piccolo numero di movimenti atomici siano la chiave per guidare la reattività. E Miller sottolinea che questi esperimenti stanno ora fornendo informazioni su sistemi di reale rilevanza per i chimici.

«Ora possiamo dire ai nostri colleghi organici “Guarda qui ci sono le modalità chiave, troverai un punto critico” questo è il punto a metà strada che definisce lo stato di transizione. Ora pensate a come modificarlo», afferma Miller. Quindi ora abbiamo una nuova base intuitiva che è un ibrido di struttura e dinamica per pensare di nuovo a come funziona la chimica. È qui che Miller ritiene che ci sia stata l'evoluzione dal lavoro di Michael Polanyi e Henry Eyring negli anni '30 [6].

Comunque la ricerca è andata avanti, con nuove tecniche, come la spettroscopia Raman stimolata a femtosecondi¹⁴ [7], la spettroscopia di correlazione di fotoni a raggi X¹⁵ [8] e la spettroscopia a microonde millimetriche a impulsi variabili linearmente nel tempo¹⁶ [9].

Bibliografia

- [1] H. Eyring, M. Polanyi, *Über einfache Gasreaktionen*, *Z. Phys. Chem. B*, 1931, **12**, 279; Engl. Transl.: *On Simple Gas Reactions*, *Z. Phys. Chem.*, 2013, **227**, 1221-1245.
- [2] S. Sato, *On a New Method of Drawing the Potential Energy Surface*, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 592-593.
- [3] A.H. Zewail, *Laser Femtochemistry*, *Science*, 1988, **242**, 1645-1654.
- [4] J.C. Polanyi, A.H. Zewail, *Direct Observation of the Transition State*, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 119-1322.
- [5] H. Jean-Ruel et al., *Ring-Closing Reaction in Diarylethene Captured by Femtosecond Electron Crystallography*, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15894-15902.
- [6] J. Durrani, *Caught on camera the transition state is giving up its secrets*, *Chemistry World Weekly*, 28 Sept. 2020.
- [7] G. Batignani, C. Ferrante, T. Scopigno, *Accessing excited state molecular vibrations by femtosecond stimulated Raman spectroscopy*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7805 (DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c01971).
- [8] F. Perakis and C. Gutt, *Towards molecular movies with x-ray photon correlation spectroscopy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 19443 (DOI: 10.1039/d0cp03551c).
- [9] K. Prozument et al, *Photodissociation transition states characterized by chirped pulse millimeter wave spectroscopy*, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2020, **117**, 146 (DOI: 10.1073/pnas.1911326116).

¹⁴ La spettroscopia Raman stimolata a femtosecondi e risolta nel tempo (FSRS) è una tecnica potente per lo studio della dinamica strutturale e vibrazionale ultraveloce nei sistemi dopo che sono stati otticamente eccitati.

¹⁵ X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS) è una nuova tecnica che sfrutta un fascio coerente di raggi X di sincrotrone per studiare la dinamica di un campione. Viene utilizzata per studiare la dinamica lenta di vari processi di equilibrio e non equilibrio che si verificano nei sistemi di materia condensata.

¹⁶ La spettroscopia rotazionale ad onde millimetriche pulsate e amplificate determina in modo univoco, per ogni prodotto di reazione polare, le specie, i conformeri, le concentrazioni relative, la percentuale di conversione da precursore a ciascun prodotto e, in alcuni casi, la distribuzione della popolazione nello stato vibrazionale.