



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO POR ESPECTROSCOPIA LÁSER DE LA DINÁMICA DE
PROCESOS MOLECULARES EN ESTADOS EXCITADOS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. Sc. WILLIAM ERNESTO RODRÍGUEZ CÓRDOBA



TUTOR: **Dr. Jorge Peón Peralta** AÑO: **2010**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ricardo y Maria Eugenia por la formación y apoyo durante toda mi vida. A mi amada esposa, por ser mi principal fuente de inspiración y por toda su comprensión.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Jorge Peón Peralta, por sus enseñanzas y consejos, y por permitirme formar parte del maravilloso mundo de la Femtoquímica.

A los proyectos UNAM-PAPIIT IN212907 y CONACYT 79494 por el apoyo financiero recibido durante el desarrollo de esta tesis Doctoral.

Al laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM.

Al CONACYT por la beca recibida durante el desarrollo del trabajo de doctorado

Al Dr. Ahmed Zewail del Instituto de Tecnología de California (Caltech), por la donación de equipos y componentes ópticos para equipar el laboratorio.

El desarrollo de esta tesis doctoral se llevó a cabo en el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM bajo la dirección del Doctor Jorge Peón Peralta.

Algunos de los resultados obtenidos en esta investigación ya han sido publicados en revistas internacionales especializadas, así como presentados en diferentes congresos internacionales.

- William Rodríguez-Córdoba, Jimena S. Zugazagoitia, Elisa Collado-Fregoso, and Jorge Peon*. Excited State Intramolecular Proton Transfer in Schiff Bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by femtosecond Resolved Fluorescence, *Journal Physical Chemistry A*, 2007, **111**, 6241-6247.

- Femtosecond Fluorescence Up-Conversion Study of Dynamics of the Electronically Excited States of Multichromophoric Pyrene-PPV Segmented Copolymers. International Conference on Polymers and Advanced Materials, Huatulco, México, November 22nd - 26th, 2009.

- Femtosecond and steady-state spectroscopy of photosensitized phthalocyanine with axial chromophoric ligands. XXIV International Conference On Photochemistry, Toledo, Spain, 19 to 24 July, 2009.

- Photophysics of Schiff Bases: Excited-State Intramolecular Proton Transfer and the effect of Chelation Observed by Femtosecond-Resolved Fluorescence. XXIII International Conference On Photochemistry, Colonia, Germany, 29 July- 3 August, 2007.

RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis doctoral, la cual ha sido titulada: Estudio por espectroscopia láser de la dinámica de procesos moleculares en estados excitados, es el estudio de diferentes procesos fotofísicos fundamentales, los cuales contribuyen de manera directa en el entendimiento y el posible desarrollo de nuevos dispositivos moleculares con futuras aplicaciones tecnológicas. En el Capítulo 1 se presenta la teoría general de los procesos de relajación de los estados electrónicamente excitados, así como los fundamentos de la espectroscopia láser y algunos detalles de la generación de pulsos ultracortos. El Capítulo 2 está enfocado en el proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado de dos bases de Schiff. Este tipo de reacciones ha suscitado un profundo interés en diferentes grupos de investigación gracias a las diversas aplicaciones tecnológicas en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como interruptores moleculares y sensores. Además, los compuestos que involucran procesos de transferencia de un protón se han convertido en sistemas importantes caso–estudio en la generación de datos confiables y precisos sobre la dinámica molecular en estados excitados. El estudio experimental desarrollado por medio de la técnica de fluorescencia con resolución temporal nos permitió realizar, por primera vez, el seguimiento del decaimiento del estado electrónicamente excitado de la forma enol. Además, las medidas realizadas sobre las especies monodeuteradas junto con el estudio del exceso de energía vibracional nos permitió concluir que la evolución del primer estado excitado de la forma enol hacia la forma *cis*-ceto ocurre sin la participación de una barrera de energía en la superficie de energía de potencial de la coordenada de transferencia del protón. Las medidas de anisotropía mostraron que la orientación de los momentos dipolares de transición (absorción vs emisión) prácticamente no cambia cuando la emisión molecular se desplazada hacia longitudes de onda mayores. Este resultado es evidencia de que el cambio en la aromaticidad involucrado en a fotoexcitación, el cual conduce al proceso de transferencia del protón, se establece en los primeros sub-50 fs y a través del tiempo de vida del estado S_1 de la forma *cis*-ceto, indicando que la evolución a través de la coordenada de transferencia del protón es similar al movimiento del paquete de ondas vibracional. En el Capítulo 3 se presenta un estudio del proceso fotofísico de transferencia de energía electrónica en diferentes sistemas multicromóforos, los cuales están compuestos por dos unidades de pireno (antena) conectados a un núcleo aceptor de poli(*p*-fenileno vinileno) a través de diferentes cadenas alifáticas con longitud variable. El objetivo de estos estudios es la realización de medidas directas de la cinética del proceso de transferencia de energía, y de esta manera, poder determinar cómo se compara la escala de tiempo del proceso de transferencia de energía con la escala temporal de las fluctuaciones y rotaciones moleculares. Nuestros resultados demostraron que la velocidad del proceso de transferencia de energía está influenciada por las rotaciones de las cadenas alifáticas, las cuales permiten

que el cromóforo de pireno se acerque al núcleo de poli(*p*-fenileno vinileno) por medio de cambios conformacionales en la geometría del estado excitado. Las medidas con resolución temporal del estudio del proceso de transferencia de energía de los sistemas multicromóforos se realizó por medio del seguimiento del incremento de la intensidad de fluorescencia del estado excitado S_1 del poli(*p*-fenileno vinileno) debido al proceso de transferencia de energía desde el primer estado electrónicamente excitado del pireno. Por último, el Capítulo 4 presenta un estudio experimental y teórico de la caracterización de la estructura electrónica, la formación de estados de transferencia de carga intramolecular por medio de la interacción de los grupos electroatrayentes con anillos aromáticos y la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado de sistemas carboxílicos poliaromáticos monosustituídos. La importancia de la elucidación de la dinámica de relajación del estado excitado de este tipo de sistemas radica en su uso como grupos ligando en diferentes complejos de metales de transición, compuestos macrocíclicos y sistemas derivados del óxido de titanio, los cuales involucran diferentes procesos fotofísicos como la transferencia de electrones, la recombinación de electrones y el proceso de transferencia de energía. Procesos de vital importancia en el ámbito científico y aplicativo. Utilizando al ácido antraceno-9-carboxílico y su respectiva base conjugada como caso-estudio, demostramos que la dinámica de relajación del estado excitado en el ácido poliaromático involucra la disminución del ángulo diedro formado por el grupo sustituyente y el sistema poliaromático. Además, nuestras medidas con resolución temporal demostraron que la escala temporal de la rotación del grupo sustituyente se encuentra estrictamente gobernada por la respuesta del disolvente (dinámica de solvatación del estado excitado) y se manifiesta como el desplazamiento y ensanchamiento de la banda de emisión. Finalmente, el estudio computacional realizado por medio de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo, en conjunto con el modelo del continuo polarizable, nos permitió generar datos confiables de la dinámica solvatación del estado excitado de los compuestos modelos, así como comprobar la eficacia de la nueva metodología del estado específico.

ABSTRACT

This Doctoral work has been divided in chapters according to the photochemical processes studied. Chapter 1 begins with a qualitative discussion of key concepts of fundamentals of laser physics and molecular fluorescence. In Chapter 2 we have studied the mechanism of the photoinduced tautomerization in Schiff Bases like salicylideneaniline with the objective of characterizing the potential energy surface in the trajectory of the proton transfer. Femtosecond-resolved studies of the emission from these compounds have allowed us to follow, for the first time without spectroscopic interference from other species, the ultrafast decay of the locally excited enol state. Using the isotopically exchanged compounds together with variations in the amount of excess vibrational energy in the initial photoexcitation, we have shown that the evolution of the excited state from the enol to the *cis*-keto form occurs without the involvement of an energy barrier. The anisotropy measurements show that the orientation between the transition dipole directions (absorption vs emission) practically does not change when the molecular emission shifts toward longer wavelengths (as the proton transfer and vibrational relaxation take place). This result is evidence that the change in aromaticity involved in the photoexcitation (which actually drives proton transfer) is established from the early times (sub-50 fs) and throughout the lifetime of the *cis*-keto S_1 state, indicating that the progress along the proton transfer coordinate is similar to the motion of a vibrational wave packet in a repulsive potential energy surface. In Chapter 3 we presents a work realized in a collaboration with the group of Prof. Paul M. Lathi of the University of Massachusetts–Amherst, where we have studied synthetic energy transfer systems composed of two pyrene donors (absorbing antennae) connected to a bis-1,4-(3,4,5-trimethoxystyryl)benzene core acceptor through different flexible, non-conjugated linkers. The objective of these studies was to make direct measurements of the kinetics of energy transfer and to determine how the time scale for this process compares with the time–scales for molecular fluctuations and rotations, and for the solvent response in these systems. The results showed that there are particularly optimal linkers which allow the approach of the donor and acceptor chromophores due to appropriate number of single bonds in the linker. The measurements were made by specifically detecting the increase in emission from the electronically excited acceptor core as its population accumulates from the energy transfer from pyrene chromophores excited specifically in the S_6 state with the third harmonic of a (specifically tuned) Titanium-Sapphire laser. Finally, Chapter 4 reviews and experimental and theoretical study where we studied the evolution of the excited states of molecules with a carboxylic group directly bonded to an aromatic system. This is a motif common of many dyes and fluorophores and studies of how the conjugation extends into the substituent after light absorption is crucial for the understanding of their emission properties in different environments. Our approach

involves both direct experimental observations with femtosecond resolution and quantum chemical calculations at the Time Dependent Density Functional level of theory. Taking anthracene-9-carboxylic acid (9-ACA) as a case-study, we have found that in the excited state, the -COOH group undergoes a change of orientation, becoming more co-planar with the polyaromatic system in the first singlet excited state. Our measurements showed that this change in equilibrium geometry is strictly governed by the relaxation of the solvation shells and manifests as a shifting and broadening of the emission spectrum. This type of systems, where there is a close interplay between an aromatic system, an electron withdrawing group and the solvent, make interesting points of reference for the most modern approaches to calculate solvent effects in electronically excited states like the recent models referred to as “state-specific solvation”

GLOSARIO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

9-ACA	Ácido antracén-9-carboxílico
1-ACA	Ácido antracén-1-carboxílico
2-ACA	Ácido antracén-2-carboxílico
9-ACACOO ⁻ Na ⁺	Antracén-9-carboxilato de sodio
BSP	<i>N,N</i> -bis(saliciliden)- <i>p</i> -fenilendiamina
β-BBO	“ <i>Beta-Barium Borate</i> ” beta Borato de Bario
c	Cuartete
CIS	“ <i>Configuration Interaction Singles</i> ” Configuración de Interacciones Individuales
CI	Conversión Interna
CES	Cruce Entre Sistemas
CCF	Cromatografía de Capa Fina
CPA	“ <i>chirped pulse amplification</i> ” Amplificación de Pulsos Dispersos
cw	“ <i>continuous wave</i> ” Onda Continua
¹ H-RMN	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Protones
¹³ C-RMN	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
d	Doblete
dd	Doble doblete
DM	“ <i>Dichroic Mirror</i> ” Espejo Dicroico
EV	Enfriamiento Vibracional
ESIPT	“ <i>Excited State Intramolecular Proton Transfer</i> ” Transferencia Intramolecular de Protón en el Estado Excitado
EM	“ <i>Electromagnetic</i> ” Electromagnético
EET	“ <i>Electronic Energy Transfer</i> ” Transferencia de Energía Electrónica
exc	Excitación
FWHM	“ <i>full width at half maximum</i> ” Ancho de Banda a la Mitad del Máximo
fluor	Fluorescencia
GC-MS	“ <i>Gas Chromatography linked to Mass Spectrometry</i> ” Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
HF	Hartree–Fock
HBO	2’-(2-hidroxifenil)benzoxazol
IR	Infrarrojo
LED	“ <i>Light emitted diodes</i> ” Diodos emisores de luz
LE	Localmente excitado
LASER	“ <i>Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> ” Amplificación de la luz por Emisión Estimulada de Radiación
LLCT	“ <i>Ligand to Ligand Charge Transfer Transition</i> ” Transición de Transferencia de Carga de Ligando a Ligando
LMCT	“ <i>Ligand to Metal Charge Transfer Transition</i> ” Transición de Transferencia de Carga de Ligando a Metal
M	“ <i>Mirror</i> ” Espejo

m	Multiplete
MASER	“ <i>Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> ” Amplificación de Microondas por Emisión Estimulada de Radiación
MS	“ <i>Methyl Salicilate</i> ” Salicilato de Metilo
max	Máximo
MLCT	“Metal to Ligand Charge Transfer Transition” Transición de Transferencia de Carga de Metal a Ligando
MMCT	“Metal to Metal Charge Transfer Transition” Transición de Transferencia de Carga de Metal a Metal
Nd:YAG	“ <i>Neodymium-doped yttrium aluminium garnet</i> ”
Nd:YLF	“ <i>Neodymium-doped yttrium lithium fluoride</i> ”
PCs	Polímeros conjugados
PC	“ <i>Pockels Cells</i> ” Celdas Pockels
PPV	poli(<i>p</i> -fenil vinileno)
ppm	Partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear
REMPI	“ <i>Resonance Enhanced Multiphoton Ionization</i> ” Ionización láser multifotónica aumentado por resonancia
RV	Relajación Vibracional
S _n	Estado Singulete
s	Singulete
sa	Singulete ancho
SA	Salicilidenanilina
SN	Saliciliden-1-naftilamina
SMA	Saliciliden Metilamina
SAA	Salicilaldehído-azina
T _n	Estado Triplete
t	Triplete
td	Triplete de dobletes
TD-DFT	“ <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i> ” Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo
TiO ₂	Oxido de Titanio
TRES	“ <i>Time-Resolved Emission Spectra</i> ” Espectros de Emisión con Resolución Temporal
UV	Ultravioleta
Vis	Visible

CONTENIDO

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

	Pag.
1.1. Introducción	1
1.2. Características de la emisión de fluorescencia	2
1.3. Tiempos de vida y rendimientos cuánticos	4
1.3.1. Tiempos de vida del estado excitado	4
1.3.2. Rendimientos cuánticos	7
1.4. Polarización de la fluorescencia. Anisotropía de fluorescencia	8
1.5. Espectroscopia láser	12
1.5.1. Principios del sistema láser	12
1.5.1.1. Emisión espontánea y emisión estimulada	13
1.5.1.2. Inversión de la población	16
1.6. Generación de pulsos ultracortos	17
1.6.1. Resonador óptico	17
1.6.2. Funcionamiento de una cavidad óptica en amarre de modos	19
1.6.3. Láser de titanio zafiro	24
1.6.4. Efecto kerr –proceso de autoenfoque–	25
1.7. Sistema amplificador láser	27
1.7.1. Dispersión de retardo de grupo GDD (“ <i>Group Delay Dispersion</i> ”)	28
1.7.2. Expansión y compresión temporal de pulsos ultracortos	30
1.7.3. Amplificador regenerativo	32
1.8. Espectroscopia láser con resolución temporal	34
1.9. Referencias	39

CAPÍTULO 2

TRANSFERENCIA INTRAMOLECULAR DE PROTÓN EN EL ESTADO EXCITADO (ESIPT)

2.1. Introducción	41
2.2. Reacciones de transferencia de protón y átomo hidrógeno en el estado excitado	42
2.3. Propiedades fisicoquímicas de las bases de Schiff	46
2.3.1. Estructura e importancia	46
2.4. Antecedentes de la fotoquímica de las bases de Schiff	49

2.5.	Objetivos	53
2.5.1.	Objetivos generales	53
2.5.2.	Objetivos específicos	53
2.6.	Metodología experimental	54
2.6.1.	Síntesis de las aldiminas <u>1</u> y <u>2</u> .	54
2.6.2.	Espectroscopia del estado estacionario	54
2.6.3	Espectroscopia con resolución temporal	55
2.7.	Resultados experimentales	56
2.7.1.	Síntesis de las aldiminas <u>1</u> y <u>2</u>	56
2.7.2.	Salicilidenanilina <u>1</u>	58
2.7.3.	Saliciliden-1-naftilamina <u>2</u>	60
2.7.4.	Deuteración de las aldiminas SA <u>1</u> y SN <u>2</u>	62
2.7.5.	Espectroscopia del estado estacionario	64
2.7.6.	Espectroscopia con resolución temporal	65
2.8.	Discusión de resultados	73
2.8.1.	Decaimiento ultrarrápido en la región de longitudes de onda corta y evolución espectral	73
2.8.2.	Efecto de la deuteración y exceso de energía vibracional	74
2.9.	Conclusiones	75
2.10.	Referencias	76

CAPÍTULO 3

ESTUDIO DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS MULTICROMÓFOROS PIRENO-PPV

3.1.	Introducción	79
3.2.	Dinámica de relajación de los sistemas derivados de PPV	80
3.3.	Estudios de la fotofísica del pireno	82
3.4.	Aspectos generales del proceso de transferencia de energía	84
3.4.1.	Transferencia de energía radiativa	86
3.4.2.	Transferencia de energía no radiativa	87
3.4.2.1.	Interacción Coulómbica. Formulación de Förster	87
3.4.2.2.	Interacción de intercambio. Formulación de Dexter	90
3.5.	Antecedentes del proceso de EET en sistemas bicromofóricos derivados del pireno	92
3.6.	Objetivos	94
3.6.1.	Objetivos generales	94
3.6.2.	Objetivos específicos	94
3.7.	Metodología experimental	95
3.7.1.	Compuestos utilizados en el presente estudio	95
3.7.2.	Espectroscopia del estado estacionario	96

3.7.3.	Espectroscopia con resolución temporal	96
3.8.	Resultados experimentales	97
3.8.1.	Espectroscopia del estado estacionario	97
3.8.2.	Espectroscopia con resolución de femtosegundos	104
3.8.2.1	Anisotropía de emisión y tiempos de vida del núcleo de PPV	104
3.8.2.2	Transferencia de energía en los sistemas PPV–Pireno	108
3.9.	Discusión de resultados	117
3.9.1.	Decaimiento de la emisión de fluorescencia de los núcleos de PPV	117
3.9.2.	Transferencia de energía en los sistemas bicromóforos PPV–Pireno	118
3.10.	Conclusiones	119
3.11.	Referencias	119

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y LA DINÁMICA DE RELAJACIÓN DEL ESTADO EXCITADO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS

4.1.	Introducción	123
4.2.	Acoplamiento vibrónico del grupo carboxílico con el anillo aromático	125
4.3.	Estudios con resolución temporal de sistemas derivados del ácido antracen-9-carboxílico	127
4.4.	Generalidades de la teoría del funcional de la densidad	128
4.5.	Generalidades de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD–DFT)	131
4.6.	Dinámica de solvatación	133
4.7.	Objetivos	139
4.7.1.	Objetivos generales	139
4.7.2.	Objetivos específicos	139
4.8.	Metodología experimental	140
4.8.1.	Reactivos y síntesis del antracen-9-carboxilato de sodio	140
4.8.2.	Métodos computacionales	140
4.8.3.	Espectroscopia del estado estacionario	141
4.8.4.	Espectroscopia con resolución temporal	142
4.9.	Resultados experimentales	142
4.9.1.	Espectroscopia del estado estacionario	142
4.9.2.	Dependencia del espectro de emisión con la concentración	143
4.9.3.	Espectroscopia de fluorescencia con resolución temporal	144
4.9.4.	Estudios computacionales y comparación con los resultados experimentales	150
4.9.4.1.	Cálculos en el estado basal	150
4.9.4.2.	Transiciones electrónicas $S_0 \rightarrow S_1$	152

4.9.4.3.	Optimización de la geometría del primer estado electrónicamente excitado	154
4.9.4.4.	Cálculos de las transiciones electrónicas $S_1 \rightarrow S_0$	156
4.9.4.5.	Cálculos de las superficies de energía potencial (PES) en la coordenada de torsión de los grupos carboxílico y carboxilato	157
4.10.	Discusión de resultados	159
4.10.1.	Decaimiento de la emisión de fluorescencia en la región de longitudes de onda larga y evolución espectral	159
4.10.2.	Dinámica de solvatación	160
4.10.3.	Cálculos computacionales	161
4.10.4.	Comparación de los resultados teóricos obtenidos por medio del modelo del estado específico y los resultados experimentales	161
4.11.	Conclusiones	162
4.12.	Referencias	162
APÉNDICES		167

INTRODUCCIÓN

A pesar de que el hombre no estuvo presente para poder observar este evento, la primera reacción fotoquímica ocurrió probablemente hace billones de años atrás. El origen de la vida, tal como la conocemos actualmente, tuvo sus orígenes a partir de reacciones fotoquímicas, donde teniendo al sol como principal fuente de energía, moléculas sencillas en fase gaseosa como metano, amoníaco y dióxido de carbono reaccionaron fotoquímicamente para sintetizar moléculas orgánicas complejas como los polímeros, las proteínas y los ácidos nucleicos. Estos sistemas, junto con las reacciones fotoquímicas, jugaron un papel fundamental en la creación de los organismos vivos, los cuales pudieron evolucionar hacia especies más complejas dando origen a la diversidad de especies presentes en nuestro planeta. La fotosíntesis y muchas fotoreacciones que ocurren en la atmósfera, hidrosfera y en la tierra, son las responsables de la vida en la Tierra. A través de los años, la naturaleza ha perfeccionado los mecanismos de absorción de energía solar en todos sus procesos fotobiológicos para poder generar su propia energía y alimento. Desde los inicios de la humanidad, el ser humano ha sido consciente de la influencia que la radiación solar ejerce en la materia y en la vida, y de esta manera, ha intentado comprender e imitar los procesos fotofísicos altamente eficientes presentes en la madre naturaleza.

Considerando la importancia de la fotoquímica en la historia de la humanidad, es sorprendente que solamente hasta hace algunas décadas atrás, el estudio de las reacciones fotoquímicas haya despertado el interés del mundo científico. Sin embargo, durante éste periodo, el desarrollo de nuevas tecnologías ha permitido que el estudio de los procesos fotoinducidos haya aumentado de manera exponencial, y como resultado, hoy en día se pueden comprender y estudiar de manera inequívoca los diferentes procesos fotofísicos y fotoquímicos de relajación, a los cuales se encuentra sometido una molécula orgánica o inorgánica después del proceso de absorción de la luz.

La fotoquímica se define como la ciencia que estudia la química de los estados electrónicamente excitados. El cambio en la distribución electrónica causado por la absorción de un fotón puede causar modificaciones sustanciales en las propiedades químicas y físicas de una molécula. Entre estas propiedades, la energía, la geometría molecular, la polarizabilidad, los momentos dipolares y las propiedades ácido-base pueden cambiar drásticamente al pasar del estado basal al estado excitado. La gran variedad disponible de los estados electrónicamente excitados puede ser utilizada para la generación de nuevos sistemas con un gran número de aplicaciones industriales. Por ejemplo, el estudio de los procesos de transferencia de energía y de electrones en sistemas multicromóforos ha permitido la generación de nuevos dispositivos con propiedades optoelectrónicas avanzadas, los cuales han revolucionado el mundo tecnológico. En la

actualidad, el desarrollo de estos sistemas está enfocado en la miniaturización progresiva de los componentes empleados en la construcción de nuevos dispositivos y máquinas moleculares lo que ha abierto las puertas a nuevas tecnologías en los campos de la medicina, la química ambiental y el desarrollo de nuevos materiales. Así mismo, la fotoquímica orgánica sintética ha proporcionado nuevas metodologías en la obtención de sustancias químicas como vitaminas, antivirales y antioxidantes, compuestos que no pueden llegar a ser sintetizados a partir de las denominadas “reacciones oscuras”.

La principal aplicación de los sistemas que involucran procesos en el estado electrónicamente excitado ha resultado en el desarrollo de la tecnología láser. Con el descubrimiento del láser en 1960, la humanidad entró en una nueva era tecnológica, la cual se ha ido desplazando gradualmente de la era de la electrónica a la era de la optoelectrónica y la fotónica. El fenómeno láser es un proceso mediante el cual se obtiene radiación de alta intensidad con propiedades físicas específicas, las cuales han permitido estudiar diferentes fenómenos involucrados en el proceso de la interacción radiación materia, como son los procesos mediante los cuales un sistema que se encuentra en el estado excitado puede retornar al estado de menor energía. Gracias a la generación de pulsos láser del orden de femtosegundos, actualmente se puede estudiar la dinámica de las reacciones químicas, la cual incluye la formación y rompimiento de enlaces, la transformación ultrarrápida que conlleva a la formación de estados de transición, la distribución de energía sobre los diferentes grados de libertad de los sistemas. El estudio de los estados excitados con técnicas de resolución de femtosegundos ha permitido comprender de forma precisa tanto las reacciones químicas como la estructura de la materia.

El laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México cuenta con un sistema láser de última generación con resolución de femtosegundos, el cual permite realizar el estudio la dinámica de los estados electrónicamente excitados de diferentes sistemas químicos. Gracias a este tipo de investigaciones, la UNAM ha incursionado en el mundo de la investigación de los procesos fotofísicos ultrarrápidos actualmente clasificados dentro de lo que se denomina femtoquímica. La instalación del sistema láser con resolución de femtosegundos está basada un oscilador de Ti:zafiro, el cual puede ser entonado para generar pulsos de excitación en diferentes zonas del espectro electromagnético, específicamente en el intervalo espectral ultravioleta–visible, con el cual actualmente se pueden estudiar un gran número de procesos fotofísicos y fotoquímicos en diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos y biológicos.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

“All chemistry is femtochemistry”

C.C. Martens

1.1. INTRODUCCIÓN

La Femtoquímica se ha convertido en un campo de estudio muy bien establecido y su importancia dentro de la ciencia ha sido reconocida con el otorgamiento del premio Nóbel de Química al Doctor Ahmed Zewail, en el año 1999. Los enlaces químicos se rompen y se forman en la escala de tiempo de los femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Dichos procesos se pueden estudiar hoy en día gracias al reciente desarrollo tecnológico en la generación de pulsos láser ultracortos. Con estas técnicas, podemos “observar” la evolución de los estados electrónicamente excitados, y de esta manera, estudiar los diferentes procesos fotofísicos involucrados en su dinámica de relajación.

También relacionado con el proyecto, en los últimos años, gracias a los recientes progresos en síntesis orgánica se han desarrollado nuevos compuestos multicromóforos, los cuales presentan características importantes a nivel fotoquímico y fotofísico. Estos compuestos han sido utilizados en el estudio de procesos fotoinducidos, los cuales transcurren en el régimen temporal de los femto– hasta los milisegundos. Por esta razón, de acuerdo con las líneas de investigación desarrolladas hasta la fecha en el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química, nos propusimos realizar la síntesis y el estudio de la interacción entre los estados excitados y el estado basal de compuestos multicromóforos, especialmente compuestos derivados del antraceno y el pireno. La selección de estos compuestos aromáticos está fundamentada en su fácil adquisición y la reactividad de los mismos, así como las propiedades de absorción que involucran bandas desde el ultravioleta hasta el visible con un coeficiente de absorción adecuado para el tipo de experimentos a realizar.

En el presente trabajo doctoral decidimos realizar el estudio de tres procesos fotofísicos que transcurren en el estado excitado en diferentes sistemas: 1) La transferencia intramolecular de protón en el estado excitado de algunas bases de Schiff, 2) La transferencia de energía electrónica en diferentes oligómeros derivados del sistema bicromóforo poli(*p*-fenil vinileno)–pireno y 3) El estudio de la formación de estados de transferencia de carga y la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado de ácidos carboxílicos poliaromáticos. Estos estudios se realizaron por medio de la técnica de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos (*“up-conversion”*) y por medio de técnicas espectroscópicas de absorción, emisión y excitación del estado estacionario.

En este primer capítulo se explican presentan los principales fundamentos teóricos necesarios para poder comprender los diferentes procesos por los cuales una molécula que se encuentra en el estado excitado retorna a su estado basal. Adicionalmente, se exponen los principios fundamentales de la espectroscopia láser, la generación de pulsos ultracortos y algunos detalles experimentales de los equipos con que se trabajaron durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

1.2. CARACTERÍSTICAS DE LA EMISIÓN DE FLUORESCENCIA¹⁻⁶

La luminiscencia es la emisión de fotones correspondientes a las regiones ultravioleta, visible o infrarrojo del espectro electromagnético. La fluorescencia y la fosforescencia son casos particulares de la luminiscencia. Una vez que una molécula es excitada por medio de la absorción de un fotón, ésta puede retornar a su estado basal por medio de varios canales de relajación. El diagrama de Perrin–Jablonski (Figura 1.1) es una forma conveniente para visualizar y comprender de manera sencilla los posibles procesos involucrados en la relajación espontánea de una molécula que ha sido excitada por medio de la interacción con la radiación electromagnética.

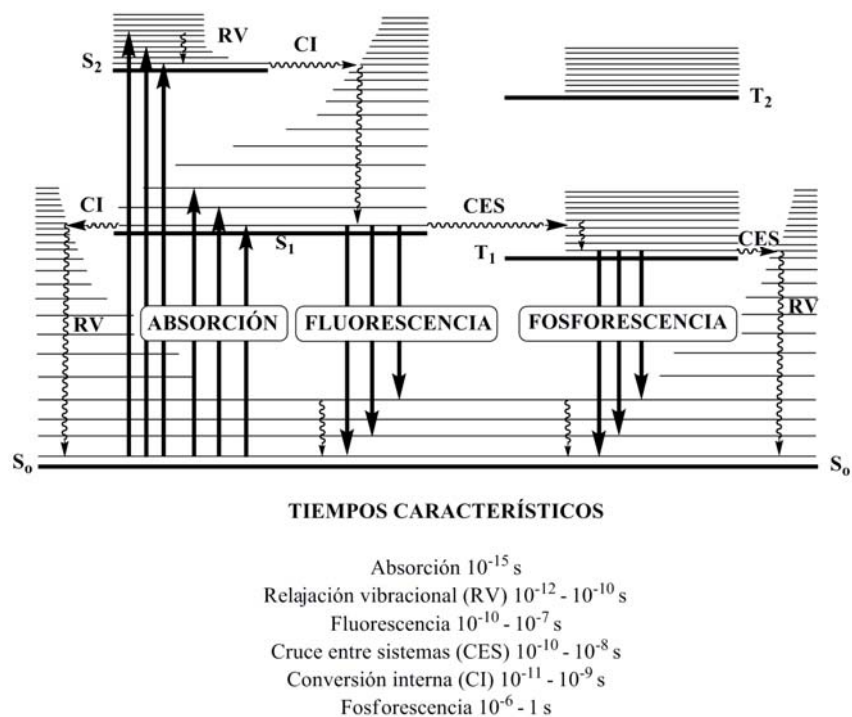


Figura 1.1 Diagrama de Perrin–Jablonski.

Los estados electrónicos singuletes se representan por S_0 para el estado fundamental y S_1 , $S_2 \dots S_n$ para los estados excitados singuletes superiores mientras que los estados tripletes de

denotan por $T_1, T_2 \dots T_n$. Además, los niveles vibracionales están asociados a cada uno de los estados electrónicos. Es importante enfatizar que la absorción es un proceso mucho más rápido ($\sim 10^{-18}$ s) que el tiempo característico de las vibraciones moleculares (10^{-12} – 10^{-12} s). Esta observación es la base del principio de Franck–Condon, donde las transiciones electrónicas verticales transcurren sin cambio en la posición de los núcleos en el esqueleto molecular. El estado resultante se conoce como estado de Franck–Condon.

Las flechas verticales correspondientes al proceso de absorción empiezan desde el nivel vibracional de menor energía $\nu = 0$ del estado electrónico S_0 debido a que la mayoría de las moléculas se encuentran en dicho nivel a temperatura ambiente de acuerdo con la distribución de Boltzmann.⁴ La absorción de un fotón puede promover la molécula a un estado vibracionalmente excitado de un estado electrónico superior, donde posteriormente, la molécula se relaja nuevamente al estado basal por medio de los canales de relajación disponibles del sistema.

Los procesos de desexcitación se dividen en dos categorías: 1) transiciones radiativas y 2) transiciones no radiativas. Las transiciones radiativas (denotadas con flechas verticales) son aquellas que transcurren con la emisión de fotones, como la fluorescencia y la fosforescencia, mientras que las transiciones no radiativas (denotadas con flechas onduladas) son transiciones en las cuales eventualmente los estados electrónicamente excitados decaen a estados de menor energía sin la emisión de radiación. A continuación se describirán los procesos de desexcitación más importantes.

Fluorescencia: La fluorescencia es la emisión de fotones acompañada por la transición $S_1 \rightarrow S_0$. La emisión de fluorescencia transcurre (con muy pocas excepciones) desde el estado electrónico S_1 y por lo tanto sus características no dependen de la longitud de onda de excitación. Este hecho se conoce como la regla de Kasha. Otra característica importante de la emisión de fluorescencia es que la energía de emisión generalmente es menor que la energía de absorción (denominado desplazamiento de Stokes) y como consecuencia, la pérdida de energía entre la excitación y la emisión es observada universalmente en moléculas en disolución. Las principales causas del origen del desplazamiento de Stokes son el rápido decaimiento hacia el nivel vibracional de menor energía de S_1 y que los fluoróforos generalmente decaen a estados vibracionales superiores en el estado basal S_0 .

Conversión interna, CI: La conversión interna es una transición no radiativa entre dos estados electrónicos isoenergéticos con la misma multiplicidad de espín ($S_n \rightarrow S_{n-1}$ o $T_n \rightarrow T_{n-1}$). Adicionalmente, en moléculas en disolución, este proceso es seguido por el proceso de relajación vibracional (RV) hacia el estado vibracional de menor energía del estado electrónico final.

Cruce entre sistemas, CES: El cruce entre sistemas es una transición no radiativa entre dos niveles vibroelectrónicos isoenergéticos pertenecientes a estados de diferente multiplicidad de espín ($S_n \rightarrow T_n$). Este tipo de transiciones deben ser lo suficientemente rápidas (del orden de 10^{-7} – 10^{-9} s) para poder competir con otras posibles transiciones del estado electrónico S_1 , como son la fluorescencia y la conversión interna. En principio, el cruce entre sistemas de diferente multiplicidad de espín está prohibido. Sin embargo, si el acoplamiento de espín–órbita (acoplamiento entre el momento magnético orbital y el momento magnético de espín) es lo suficientemente grande, dichas transiciones pueden llevarse a cabo y ser muy eficientes.

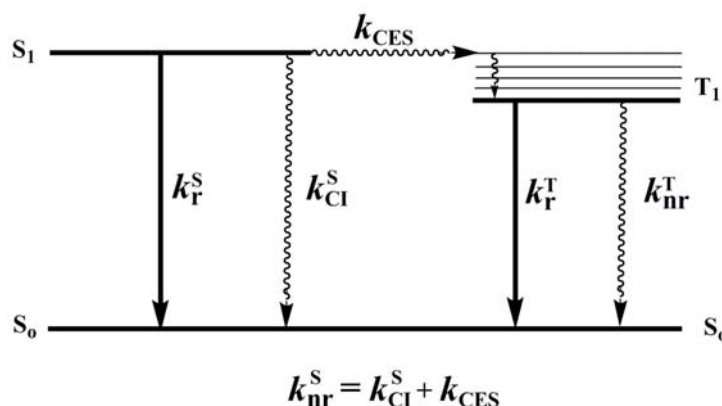
Fosforescencia: La fosforescencia es una transición radiativa desde el primer estado triplete hacia el estado electrónico fundamental ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$). Al igual que el cruce entre sistemas, la fosforescencia es una transición prohibida por espín, con una constante radiativa muy pequeña. Sin embargo, al igual que en el caso del CES, este tipo de transición puede ocurrir debido al acoplamiento espín–órbita. También es importante mencionar que el espectro de fosforescencia se observa a longitudes de onda mayores en relación con el espectro de fluorescencia debido a que el nivel vibracional $\nu = 0$ del estado triplete T_1 es más estable que el correspondiente estado vibracional $\nu = 0$ del estado excitado S_1 (ver diagrama de Perrin–Jablonski).

Además de los tipos de transiciones presentadas hasta el momento, existen otros procesos de desexcitación los cuales pueden competir directamente con la emisión de fluorescencia, siempre y cuando presenten escalas de tiempo comparables con el tiempo de vida de las moléculas en el estado excitado. Entre estos procesos podemos mencionar las transformaciones fotoquímicas, formación de excímeros y complejos excitados (“*exciplex*”), transferencia de energía, transferencia de electrones, cambios conformacionales, transferencia intramolecular de carga y fluorescencia retardada, entre otros.

1.3. TIEMPOS DE VIDA Y RENDIMIENTOS CUÁNTICOS

1.3.1. Tiempos de vida del estado excitado¹⁻⁶

Las constantes de velocidad para cada uno de procesos de desactivación se denotan de acuerdo con el diagrama de energía presentado en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1. Constantes de velocidad para los procesos radiativos y no radiativos.

k_r^S : constante de velocidad radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ con emisión de fluorescencia.

k_{CI}^S : constante de velocidad de conversión interna.

k_{CES} : constante de velocidad del cruce entre sistemas.

$k_{nr}^S = k_{CI}^S + k_{CES}$: constante de velocidad no radiativa total.

k_r^T : constante de velocidad radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ con emisión de fosforescencia.

k_{nr}^T : constante de velocidad no radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ (cruce entre sistemas)

Consideremos una solución diluida de una especie fluorescente A con concentración [A] en unidades de mol.L^{-1} . La interacción de un pulso de luz con la solución promueve una cierta cantidad de moléculas de A al estado excitado S_1 por medio de la absorción de fotones. Los mecanismos por los cuales las moléculas con exceso de energía retornan al estado fundamental pueden ser tanto radiativos como no radiativos.

La velocidad de desaparición de las moléculas en el estado excitado se expresa por medio de la ecuación diferencial 1.1

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (1.1)$$

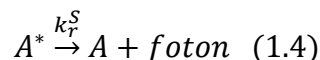
La integración de esta ecuación nos permite conocer la concentración de A a cualquier tiempo. Si $[{}^1A^*]_0$ es la concentración de las moléculas excitadas en el tiempo cero ($t = 0$), obtenemos:

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (1.2)$$

donde τ_S es el tiempo de vida del estado excitado S_1 , y el cual se define como:

$$\tau_S = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (1.3)$$

El tiempo de decaimiento de fluorescencia τ_S es una de las características más importantes de la molécula fluorescente ya que define la ventana temporal de observación del fenómeno dinámico. La intensidad de fluorescencia está definida como la cantidad de fotones emitidos (en moles) por unidad de tiempo (s) y unidad de volumen (L) de acuerdo con:



La intensidad de fluorescencia i_F al tiempo t después de la excitación con un pulso de luz muy corto es proporcional, a cualquier tiempo, a la concentración instantánea de las moléculas excitadas [$^1A^*$], donde el factor de proporcionalidad es la constante de velocidad radiativa k_r^S (ecuación 1.5)

$$i_F(t) = k_r^S [^1A^*] = k_r^S [^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (1.5)$$

Si el proceso de relajación desde $S_1 \rightarrow S_0$ es únicamente la emisión de fluorescencia, el tiempo de vida del estado excitado se denomina tiempo de vida radiativo y se define como:

$$\tau_r = \frac{1}{k_r^S} \quad (1.6)$$

El tiempo de vida radiativo se puede calcular teóricamente a partir del espectro de absorción y emisión utilizando la ecuación de Strickler–Berg⁷ (ecuación 1.7).

$$k_r = \int k_{fluor}(\nu') d\nu = \frac{8000\pi \ln(10) n^2}{N_A c^2} (\overline{\nu_f^{-3}})^{-1} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (1.7)$$

Ahora, si tenemos en cuenta que una fracción de moléculas en el estado excitado puede llegar a poblar el estado triplete, y que además, este estado excitado retornará al estado basal por medio de transiciones radiativas y no radiativas; la concentración de las moléculas en el estado triplete excitado decaerá exponencialmente con un tiempo τ_T , el cual representa el tiempo de vida del estado triplete (ecuación 1.8)

$$\tau_T = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T} \quad (1.8)$$

Para algunas moléculas orgánicas el tiempo de vida de los estados singuletes se encuentra dentro del intervalo de decenas de picosegundos hasta cientos de nanosegundos, mientras que el tiempo de vida de los estados tripletes es mucho más grande (del orden de microsegundos hasta segundos).

1.3.2. Rendimientos cuánticos^{1,6}

El rendimiento cuántico de fluorescencia Φ_F es la fracción de moléculas en el estado excitado que retorna al estado basal S_0 con la emisión de fotones de fluorescencia, y está definido por:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \cdot \tau_S \quad (1.9)$$

En otras palabras, el rendimiento cuántico de fluorescencia es la relación del número de fotones emitidos (durante todo el tiempo de vida del estado excitado) con el número de fotones absorbidos. El rendimiento cuántico puede ser cercano a uno si la constante de velocidad no radiativa es mucho más pequeña que la constante de velocidad radiativa, esto es $k_r^S \gg k_{nr}^S$. Sin embargo, el valor del rendimiento cuántico generalmente es menor que uno debido al desplazamiento de Stokes. Utilizando las definiciones de los tiempos de vida radiativos de τ_r y τ_S , el rendimiento cuántico de fluorescencia también puede ser escrito como:

$$\Phi_F = \frac{\tau_S}{\tau_r} \quad (1.10)$$

De manera análoga se puede definir el rendimiento cuántico para otros tipos de procesos diferentes a la fluorescencia, por ejemplo, en el caso del proceso de cruce entre sistemas y fosforescencia los respectivos rendimientos cuánticos se definen como:

$$\Phi_{CES} = \frac{k_{CES}}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_{CES} \cdot \tau_S \quad (1.11)$$

$$\Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \Phi_{CES} \quad (1.12)$$

En la Tabla 1.1 se presentan los tiempos de vida y rendimientos cuánticos de algunos hidrocarburos aromáticos.⁶


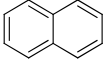
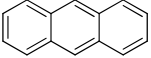
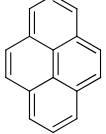
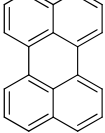
COMPUESTO	DISOLVENTE (Temp.)	Φ_F	τ_S (ns)	Φ_{CES}
	Etanol (293 K)	0.04	31	
	Etanol (293 K)	0.21	2.7	0.79
	Ciclohexano (293 K)	0.19	96	
	Etanol (293 K)	0.27	5.10	0.72
	Ciclohexano (293 K)	0.30	5.24	
	Etanol (293 K)	0.65	410	0.35
	Ciclohexano (293 K)	0.65	450	
	<i>n</i> -Hexano (293 K)	0.98		0.02
	Ciclohexano (293 K)	0.78	6	

Tabla 1.1. Rendimientos cuánticos de algunos sistemas aromáticos.

1.4. POLARIZACIÓN DE LA FLUORESCENCIA. ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA^{2,4,6}

Las medidas del decaimiento de anisotropía pueden proporcionar información sobre el tamaño, la forma, la flexibilidad y el comportamiento asociativo de algunos sistemas químicos. Además, también pueden revelar información sobre el desplazamiento angular promedio (reordenamiento estructural del estado excitado) del fluoróforo que ocurre entre el proceso de absorción y el proceso de emisión. Por estas razones, en esta sección decidimos incluir los fundamentos de la anisotropía de emisión.

La luz es una onda electromagnética conformada por un campo eléctrico **E** y un campo magnético **B** perpendiculares entre sí y con amplitud oscilante. En el caso de la luz natural los campos **E** y **B** no poseen una orientación preferencial, sin embargo, en el caso de la luz polarizada, los campos eléctricos y magnéticos oscilan en una dirección específica.

La mayoría de los sistemas cromóforos absorben la luz en una dirección preferencial dependiendo de la orientación del momento de transición de absorción correspondiente a los estados electrónicos involucrados en las transiciones (Figura 1.2). En contraste, el momento de transición de emisión suele ser el mismo, sin importar a que estado excitado se induzca inicialmente el fluoróforo, ya que la emisión de fluorescencia transcurre desde el primer estado excitado (regla de Kasha).

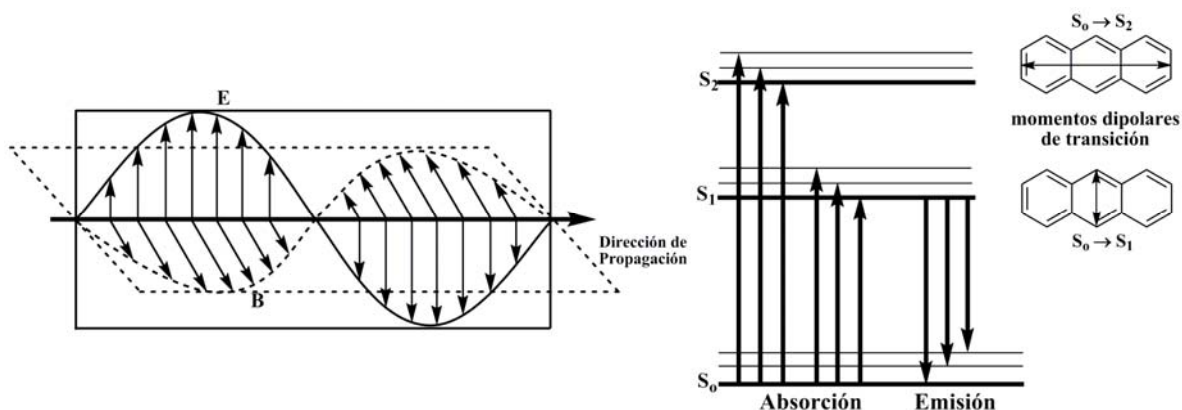


Figura 1.2. Representación de una onda EM y de los momentos de transición.

Supongamos que tenemos un fluoróforo que se encuentra distribuido de manera aleatoria en un medio isotrópico y que éste es irradiado con luz linealmente polarizada sobre el eje z del sistema de coordenadas de la Figura 1.3. Como resultado de la irradiación, las moléculas con momento de transición orientado paralelamente sobre el mismo eje serán preferencialmente excitadas. Sin embargo, las moléculas con orientación fuera del eje también serán excitadas con una probabilidad que depende del $\cos^2\theta$, donde θ es el ángulo formado entre el vector de campo eléctrico de la luz incidente y el momento de transición del fluoróforo.

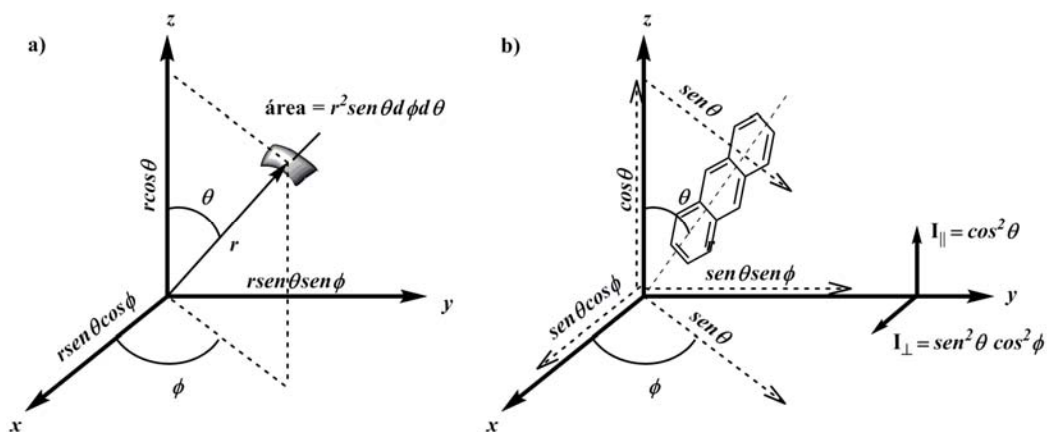


Figura 1.3. Intensidades de emisión de un fluoróforo en un sistema de coordenadas.

La fracción de moléculas que poseen el momento de transición orientado con un ángulo θ en el intervalo θ y $\theta + d\theta$ y un ángulo ϕ entre ϕ y $\phi + d\phi$, donde ϕ es el ángulo de rotación en el

plano xy , es proporcional al área del elemento $\text{sen}\theta d\theta d\phi$ en la superficie de una esfera de radio unitario (Figura 1.3a) y está dada por:

$$F(\theta, \phi)d\theta d\phi = \frac{\cos^2\theta \text{sen}\phi d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \text{sen}\theta d\theta} = \left(\frac{3}{4\pi}\right) \cos^2\theta \text{sen}\phi d\theta d\phi \quad (1.13)$$

De acuerdo con la Figura 1.3b, para cada molécula de la muestra, la probabilidad de que la emisión esté polarizada en el eje z depende de $\cos^2\theta$. Integrando sobre todas las orientaciones posibles de las moléculas obtenemos los respectivos valores de la intensidad de emisión paralela y perpendicular como:

$$\begin{aligned} I_{\parallel}(\theta, \phi) &\propto \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi F(\theta, \phi) \cos^2\theta d\theta \quad (1.14) \\ &= \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^4\theta \text{sen}\theta d\theta = \frac{3}{5} \quad y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_{\perp}(\theta, \phi) &\propto \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi \int_0^\pi F(\theta, \phi) \text{sen}^2\theta d\theta \quad (1.15) \\ &= \frac{3}{4\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi \int_0^\pi \cos^2\theta \text{sen}^3\theta d\theta = \frac{1}{5} \end{aligned}$$

Comparando las ecuaciones anteriores, podemos ver que la intensidad de fluorescencia polarizada de forma paralela a la excitación (I_{\parallel}) es 3 veces mayor que la intensidad de fluorescencia polarizada de forma perpendicular a la excitación I_{\perp} . El grado de polarización de la fluorescencia se puede medir por medio de la anisotropía (r), la cual se definen como:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (1.16)$$

donde el denominador de la ecuación 1.16 representa la intensidad total de fluorescencia.

Ahora, supongamos que irradiamos una muestra con un pulso de luz polarizado linealmente sobre el eje z . La intensidad de fluorescencia a cualquier tiempo t estará dada por $I(t) = I_{\parallel} + 2I_{\perp}$ (Figura 1.4)

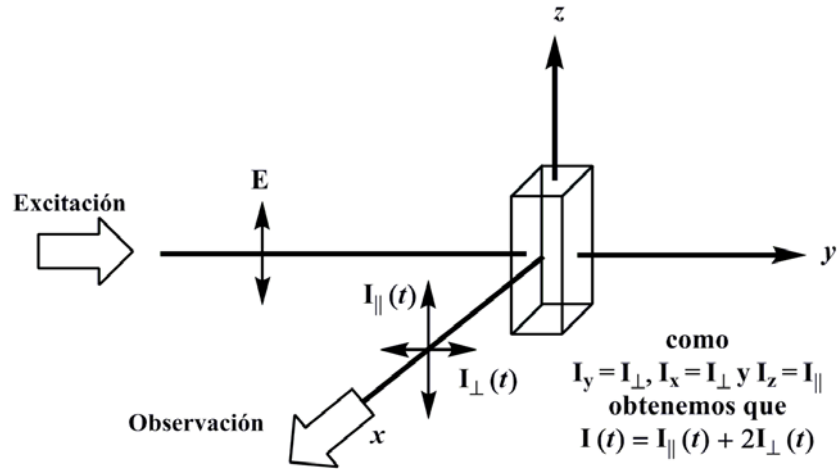


Figura 1.4. Relación entre las componentes de la intensidad de fluorescencia.

Como resultado, la anisotropía instantánea al tiempo t se puede calcular por medio de la ecuación 1.17

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1.17)$$

donde cada uno de los componentes de emisión de los decaimientos paralelos y perpendiculares evoluciona de acuerdo con:

$$I_{\parallel}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 + 2r(t)] \quad (1.18)$$

$$I_{\perp}(t) = \frac{I(t)}{3} [1 - r(t)] \quad (1.19)$$

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos, el decaimiento de la anisotropía $r(t)$ puede describirse como un decaimiento multiexponencial de la forma:

$$r(t) = r_0 \sum_j g_j \exp\left(\frac{-t}{\tau_j}\right) \quad (1.20)$$

donde r_0 es el valor de la anisotropía en ausencia de procesos de difusión rotacional, τ_j son los tiempos de correlación rotacional y g_j son las amplitudes de cada componente.

Generalmente, el componente paralelo presenta un decaimiento inicial rápido debido a la rotación del momento de transición del fluoróforo fuera de la orientación vertical, mientras que la componente perpendicular de la anisotropía decae de manera más lenta debido a que la población de esta componente aumenta a causa de la rotación de la componente vertical. Sin embargo, como consecuencia de la difusión rotacional, a tiempos largos ambos decaimientos se vuelven idénticos e independientes de la fotoselección inicial. Existen varias causas para que ocurra la despolarización de la emisión, entre ellas podemos nombrar a) la diferente orientación entre los momentos de transición de absorción y emisión, b) vibraciones de torsión, c) movimiento Browniano y d) transferencia de energía hacia una molécula con diferente orientación.

Conforme a lo descrito en las secciones anteriores, el seguimiento del decaimiento de fluorescencia permite conocer diferentes propiedades de las especies en el estado excitado, así como detalles de los posibles mecanismos de desactivación. Expresado de otra forma, permite conocer la dinámica molecular del estado electrónicamente excitado.

Es importante mencionar que el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM cuenta con un equipo de última generación, con el cual se pueden realizar experimentos en la escala de tiempo del orden de los femtosegundos por medio del seguimiento del decaimiento de fluorescencia. Es por esto que se ha realizado un especial énfasis en la caracterización de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas del proceso radiativo de emisión $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ (fluorescencia). En las siguientes secciones de este capítulo se describirán los principales fundamentos de la espectroscopia láser.

1.5. ESPECTROSCOPIA LÁSER

1.5.1. Principios del sistema láser⁸⁻¹³

Los inicios del desarrollo de la espectroscopia láser datan desde la década de los años 50 con el descubrimiento del MASER (de sus siglas en inglés “*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”). Sin embargo, no fue sino hasta 1960 que la propuesta original de extender la idea principal del MASER a las regiones visible e infrarroja del espectro electromagnético fue realizada por Maiman,¹⁴⁻¹⁵ quien construyó el primer láser de rubí. El acrónimo LASER se deriva de sus siglas en inglés “*Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” (Amplificación de la luz por Emisión Estimulada de Radiación).

El sistema láser se compone de al menos tres elementos:

1. Un medio de ganancia o medio activo que permite amplificar la luz por medio del proceso fundamental de emisión estimulada.
2. Una fuente de bombeo (“*pump source*”) que induce la inversión de población en el medio de ganancia.
3. Dos espejos que forman un resonador óptico (“*optical resonator*”), en el cual la luz es atrapada y forzada a viajar entre los dos espejos.

Empezaremos con la descripción de los procesos fundamentales de la interacción de un sistema (átomo o molécula) cuantizado con la radiación electromagnética.

1.5.1.1. Emisión espontánea y emisión estimulada^{8,13}

Para describir el fenómeno de emisión espontánea, consideremos un sistema con dos niveles de energía, E_1 y E_2 , donde $E_1 < E_2$ (Figura 1.5). Por conveniencia, tomamos al nivel 1 como el estado basal. Si suponemos que inicialmente el sistema se encuentra en el nivel 2, el átomo tenderá a decaer al nivel 1. Por lo tanto, la diferencia de energía $E_2 - E_1$ deberá ser disipada por el sistema. Cuando esta energía es emitida en forma de radiación electromagnética, el proceso se denomina emisión espontánea o emisión radiativa. La emisión espontánea se caracteriza por la emisión de un fotón de energía $h\nu_0 = E_2 - E_1$, la cual ocurre cuando el átomo decae desde el estado superior 2 al estado basal 1 (Figura 1.5a). Por otro lado, si el mismo sistema es irradiado con fotones de frecuencia $\nu = \nu_0$, existe una probabilidad finita que este fotón induzca al átomo a sufrir una transición $2 \rightarrow 1$, produciendo un segundo fotón de la misma energía que el fotón incidente (Figura 1.5b).

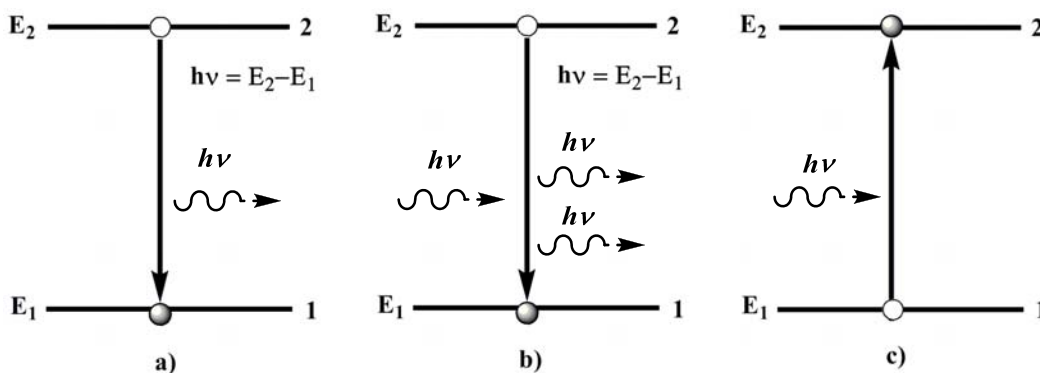


Figura 1.5. Procesos fundamentales de interacción de un sistema con una onda EM a) Emisión espontánea, b) Emisión estimulada y c) Absorción.

Existe una diferencia fundamental entre los procesos de emisión espontánea y emisión estimulada. En el caso de la emisión espontánea, el fotón emitido no tiene una fase definida

con relación a cualquier otro fotón emitido por otro átomo, además, la emisión ocurre en cualquier dirección. Por el contrario, en el proceso de emisión estimulada, el fotón es emitido con la misma dirección y fase del fotón incidente. Finalmente, si el sistema se encuentra inicialmente en el nivel 1 y se aplica un campo electromagnético de $\nu = \nu_0$ existe la probabilidad que el átomo sufra una transición desde el estado basal 1 al estado excitado 2. Este proceso se conoce como absorción estimulada o simplemente absorción, debido a que sin la estimulación externa, el sistema permanecerá en su estado fundamental.

Las propiedades de la absorción, emisión estimulada y emisión espontánea pueden ser descritas en términos de probabilidades, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$W_{12}^A = B_{12} \cdot \rho_\omega \quad \text{Absorción} \quad (1.21)$$

$$W_{21}^{SE} = B_{21} \cdot \rho_\omega \quad \text{Emisión Estimulada} \quad (1.22)$$

$$W_{21}^{SPE} = A_{21} \quad \text{Emisión Espontánea} \quad (1.23)$$

donde ρ_ω es la densidad de energía del campo externo y W_{12}^A , W_{21}^{SE} y W_{21}^{SPE} denotan las probabilidades de transición para los procesos de absorción, emisión estimulada y emisión espontánea por unidad de tiempo, respectivamente. Las constantes de proporcionalidad B_{21} , B_{12} y A_{21} se denominan los coeficientes de Einstein.

Como el sistema se encuentra en equilibrio con el campo de la radiación, el número de transiciones por unidad de tiempo desde el estado superior $2 \rightarrow 1$ debe ser igual al número de transiciones desde el estado inferior $1 \rightarrow 2$

$$N_{2 \rightarrow 1} = N_{1 \rightarrow 2} \quad (1.24)$$

El número de transiciones N depende de las probabilidades de transición por unidad de tiempo W y del número de moléculas en el estado inicial, por lo tanto, la ecuación 1.24 puede ser reescrita como:

$$W_{2 \rightarrow 1} \cdot n_2 = W_{1 \rightarrow 2} \cdot n_1 \quad (1.25)$$

Para el sistema en equilibrio la población de los niveles cuánticos está descrita por la distribución de Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (1.26)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvins.

Además, la probabilidad total de la emisión $2 \rightarrow 1$ es la suma de la emisión espontánea W_{12}^{SPE} y la emisión estimulada W_{12}^{SE}

$$W_{2 \rightarrow 1} = W_{21}^{SPE} + W_{21}^{SE} \quad (1.27)$$

Utilizando las definiciones dadas en las ecuaciones 1.22 y 1.23 obtenemos que:

$$W_{2 \rightarrow 1} = A_{21} + B_{21} \cdot \rho_{\omega} \quad (1.28)$$

Ahora, como la probabilidad total de absorción $W_{1 \rightarrow 2}$ es igual a la probabilidad de absorción estimulada W_{12}^A dada en la ecuación 1.21 tenemos que:

$$W_{1 \rightarrow 2} = W_{12}^A = B_{12} \cdot \rho_{\omega} \quad (1.29)$$

Reemplazando las ecuaciones 1.28 y 1.29 en la ecuación 1.25, obtenemos que

$$(A_{21} + B_{21} \cdot \rho_{\omega})n_2 = B_{12} \cdot \rho_{\omega} \cdot n_1 \quad (1.30)$$

Y reemplazando la ecuación 1.26 en 1.30 podemos obtener la densidad de radiación ρ_{ω} como:

$$\rho_{\omega} = \left(\frac{A_{21}}{B_{21}} \right) \left[\frac{1}{\left(\frac{B_{12}}{B_{21}} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT} \right) - 1 \right)} \right] \quad (1.31)$$

Adicionalmente, de acuerdo con la definición de Planck para la radiación del cuerpo negro, la densidad de la energía de radiación térmica, ρ_{ω} es:

$$\rho_{\omega} = \frac{\omega^2}{\pi c^3} \frac{\hbar \omega}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) - 1} \quad (1.32)$$

Por último, comparando las ecuaciones 1.31 y 1.32 obtenemos las siguientes las relaciones de los coeficientes de Einstein:

$$B_{12} = B_{21} \quad \text{y} \quad A_{21} = \frac{\omega^3 \hbar}{\pi c^3} B_{21} \quad (1.33)$$

Estas relaciones son muy importantes ya que nos indican que la probabilidad de que ocurra la emisión estimulada es igual a la probabilidad de absorción. Además, nos muestra que un material que no presente procesos de emisión estimulada no presentará procesos de emisión

espontánea. Estas simples relaciones determinan las principales condiciones que se deben tener en cuenta cuando se buscan materiales que puedan ser utilizados como medios activos en sistemas láser.

1.5.1.2. Inversión de la población^{8,13}

Como se mencionó anteriormente, la acción láser inicia cuando en el medio activo se alcanza la inversión de población lo que conlleva a que el proceso de emisión predomine sobre el de absorción. Es importante tener en cuenta que en un sistema de dos niveles, E_2 y E_1 , no se puede lograr la inversión de población, siendo $n_1 = n_2$ el límite superior. En los sistemas láser reales, el medio activo involucra una gran número de niveles de energía con transiciones complejas, sin embargo, las principales características de la inversión de población y los mecanismos de bombeo se pueden entender por medio de los modelos simplificados de tres y cuatro niveles (Figura 1.6).

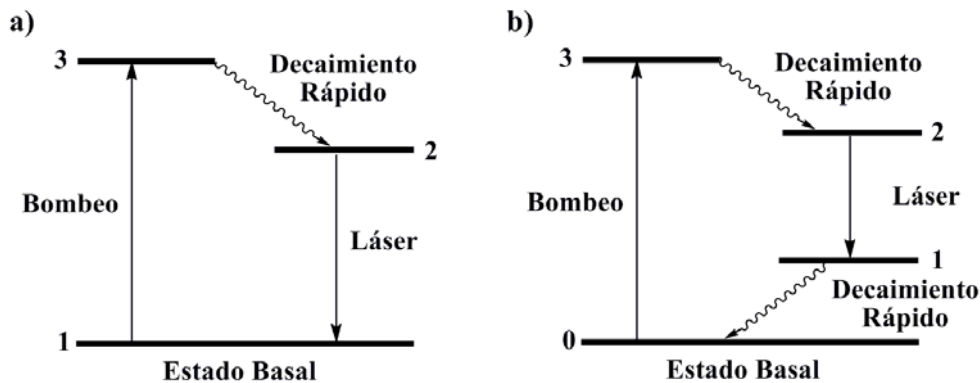


Figura 1.6. Diagrama de niveles de energía para a) láser de tres niveles y b) láser de cuatro niveles.

En un sistema láser de tres niveles los átomos son promovidos desde el nivel 1 hasta el nivel 3 por medio del mecanismo de bombeo. Una vez el átomo se encuentra en el nivel excitado 3, éste decae rápidamente hacia el nivel 2 por medio de transiciones no radiativas. De esta manera se logra la inversión de población entre los niveles 2 y 1. En el caso del sistema láser de cuatro niveles, los átomos son promovidos desde el estado basal (convenientemente denominado 0) hasta el nivel excitado 3, en el cual ocurre un rápido decaimiento hacia el nivel 2, nuevamente por medio de transiciones no radiativas. Sin embargo, en este caso la acción láser ocurre desde el nivel excitado 2 hacia el nivel excitado de menor energía 1. Por consiguiente, una vez inicia la oscilación láser, los átomos son transferidos hacia el nivel 1 por medio de la emisión estimulada. Finalmente, para poder mantener la inversión de población bajo condiciones estacionarias (operación de

onda continua, cw) el nivel excitado de más baja energía 1 debe decaer rápidamente hacia el estado basal. Cuando la condición de inversión de población $n_2 > n_1$ o $n_2 > n_0$ es alcanzada, la intensidad de la emisión en el resonador óptico se vuelve más grande que la absorción, y como resultado, la radiación estimulada produce la emisión láser.

En el caso del sistema láser utilizado en el laboratorio de espectroscopia láser el medio activo es un cristal de Ti:zafiro, en el cual el proceso de inversión de población se puede explicar de acuerdo con un diagrama de cuatro niveles. Sin embargo, es importante mencionar que existe una clara diferencia entre el diagrama de niveles de energía del Ti:zafiro respecto al diagrama presentado en la Figura 1.6b. En el caso del cristal de Ti:zafiro los niveles intermedios (denotados como 1 y 2 en la figura 1.6b) corresponden a estados vibracionalmente excitados de los estados S_0 y S_1 , respectivamente, a diferencia del esquema simplificado de cuatro niveles, donde estos estados corresponden a diferentes estados electrónicos. En la sección 1.6.3 se describen en detalle los principios del oscilador láser de titanio zafiro.

1.6. GENERACIÓN DE PULSOS ULTRACORTOS^{11,13}

1.6.1. Resonador óptico^{8,11,13}

El componente principal del sistema láser es el medio de ganancia en el cual el fenómeno láser ocurre. El medio de ganancia es un conjunto de átomos o moléculas que pueden absorber y emitir luz. Para que el fenómeno laser se produzca, el número de transiciones de absorción debe ser menor que el número de transiciones de emisión. De acuerdo con la distribución de Boltzmann siempre hay menos moléculas en el estado excitado de mayor energía E_2 que en el estado basal E_1 , lo cual indica que el número total de eventos de absorción es mayor que los eventos de emisión, y como resultado la radiación incidente es absorbida. Para poder hacer que el medio activo emita luz se debe crear una inversión de población (una situación temporal donde exista un mayor número de moléculas en el estado superior que en el estado inferior). La creación de la inversión de población es un prerequisite para que ocurra el fenómeno láser. Para poder lograr la inversión de población se debe utilizar una fuente externa de energía, esta energía se denomina energía de bombeo. Una vez se ha establecido la inversión de población en el medio, éste puede ser utilizado para amplificar la luz. La eficiencia de amplificación de la luz aumenta significativamente cuando se introduce el medio activo en una cavidad entre dos espejos R_1 y R_2 caracterizados por una alta reflectividad. Esta cavidad se denomina resonador óptico (Figura 1.7).

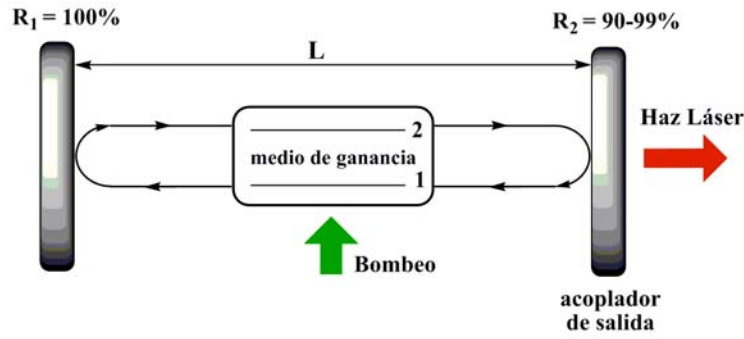


Figura 1.7. Esquema del resonador óptico.

De acuerdo con las propiedades del resonador óptico, si se coloca una fuente de radiación que emite luz con longitud de onda λ entre los dos espejos R_1 y R_2 , separados por una distancia L , la onda resultante puede ser generada solamente cuando se cumple la condición:

$$L = n \frac{\lambda}{2} \quad (1.34)$$

Para longitudes de onda que no cumplan la condición anterior se producirá interferencia destructiva, causando que la intensidad de la onda disminuya hasta cero. En una cavidad óptica la luz generada posee las características de la emisión estimulada y es altamente monocromática. Además, la banda de emisión es aguda debido al hecho de que en el resonador solamente pueden coexistir ondas electromagnéticas que cumplan la condición 1.34. Sin embargo, la luz emitida en un láser no es totalmente monocromática ya que la relación anterior puede cumplirse para diferentes combinaciones de longitudes λ de onda y el número entero n . Las diferentes ondas que pueden coexistir en el resonador óptico se denominan modos longitudinales n . Los siguiente dos modos longitudinales satisfacen la condición anterior

$$n\lambda_n = 2L \quad \text{y} \quad (n+1)\lambda_{n+1} = 2L \quad (1.35)$$

donde la diferencia en frecuencias entre los modos longitudinales $\Delta\nu$, está dada por:

$$\Delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{(n+1)c}{2L} - \frac{nc}{2L} = \frac{c}{2L} \quad (1.36)$$

y es igual al recíproco de un viaje completo de la luz (*“round trip”*) en la cavidad óptica. El número total de modos longitudinales N definido por la ecuación 1.37, depende del ancho de banda de la emisión espontánea $\delta\lambda$, la longitud de resonador L , del umbral requerido para conseguir la radiación láser (definido como el mínimo valor de ganancia donde se

superan las pérdidas resultantes de la emisión espontánea, “*laser threshold*”), y del intervalo espectral λ_0 (Figura 1.8).

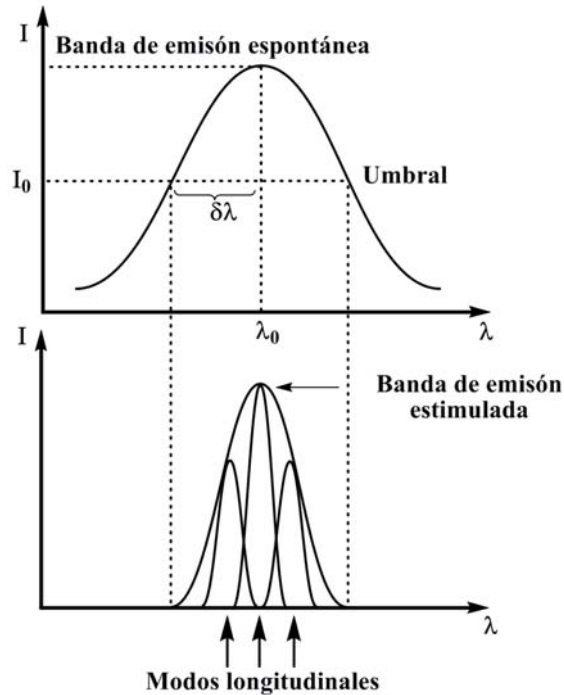


Figura 1.8. Esquema ilustrativo del número de modos longitudinales.

$$N \cong \frac{4L\delta\lambda}{\lambda_0^2} \quad (1.37)$$

La ecuación anterior muestra que entre más ancha sea la banda de emisión y más larga la cavidad se obtendrá un mayor número de modos longitudinales, lo cual indica que el haz láser será menos monocromático. En este contexto, este efecto parece ser desfavorable, sin embargo, como se demostrará en la siguiente sección, la existencia de un gran número de modos longitudinales es un requerimiento necesario en la generación de pulsos ultracortos cuando se trabaja en el régimen de amarre de modos.

1.6.2. Funcionamiento de una cavidad óptica en amarre de modos

En 1964, el desarrollo de la técnica de amarre de modos o amarre de fase “*modelocking*” redujo la duración de los pulsos al régimen de los picosegundos. Sin embargo, no fue sino hasta 1987 cuando la amplificación de pulsos dispersos “*chirped pulse amplification*”¹⁶ combinada con el uso de materiales en el estado sólido (Ti:zafiro) permitió la generación de pulsos del orden de los sub-5 fs con energías del orden de nanojulios ($1 \text{ nJ} = 10^{-9} \text{ J}$), los

cuales podían ser amplificados hasta el régimen de los milijulios ($1 \text{ mJ} = 10^{-3} \text{ J}$). Los sistemas láser se dividen en láseres de onda continua y en láseres pulsados. La Figura 1.9 muestra la dependencia de la intensidad de radiación producida en los diferentes tipos de láser como función del tiempo.

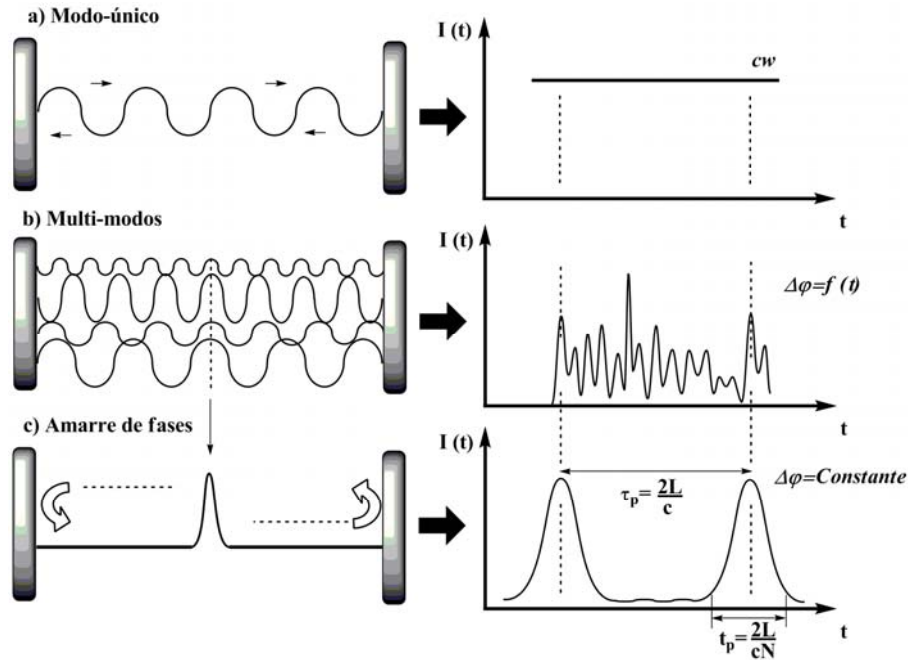


Figura 1.9. Intensidad de radiación como función del tiempo en a) láser de modo-único (cw), b) láser de multi-modos (cw) y c) láser pulsado con amarre de modos.

Los láseres de onda continua producen ondas electromagnéticas donde la intensidad de la luz emitida es constante como función del tiempo. En los láseres de multi-modos se producen ondas electromagnéticas con una mezcla de modos longitudinales y transversales con una relación de fase entre los modos que cambia con el tiempo. Esto quiere decir que cada modo longitudinal oscila de forma independiente. Por último, por medio de la técnica de amarre de modos es posible obtener una situación donde las fases de modos longitudinales son forzadas a mantener una relación fija de fase entre ellos.

A partir de la figura anterior podemos observar que por medio de la técnica de amarre modos se obtiene una secuencia de pulsos con periodicidad $\tau_p = 2L/c$, donde la duración de cada uno es $t_p = 2L/cN$.

El láser de Ti:zafiro es utilizado comúnmente para operar en el régimen de amarre de modos ya que genera pulsos ultracortos de intensidad regular y con una periodicidad

definida. A continuación, se explica la metodología de amarre de modos en el dominio de frecuencias en el caso de $N = 2n + 1$ modos longitudinales oscilando con la misma amplitud E_0 (Figura 10a). En este esquema se supone que las fases φ_p de los modos del haz resultante están amarradas de acuerdo con la relación:

$$\varphi_p - \varphi_{p-1} = \varphi \quad (1.38)$$

donde φ es una constante.

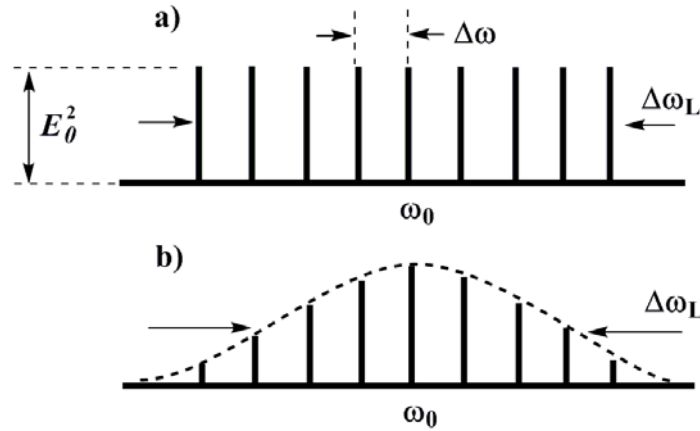


Figura 1.10. Amplitudes de los modos longitudinales. a) Distribución uniforme de la amplitud y b) distribución gaussiana de la amplitud.

El campo eléctrico total $E(t)$ de la onda electromagnética se puede escribir como:

$$E(t) = \sum_{-n}^n E_p \exp \{ i [(\omega_0 + p\Delta\omega)t + p\varphi] \} \quad (1.39)$$

donde ω_0 es la frecuencia central del modo y $\Delta\omega$ es la diferencia de frecuencia entre dos modos consecutivos. La fase del modo central ha sido considerada como cero por simplicidad. De acuerdo con la ecuación anterior, el campo eléctrico total puede ser reescrito como:

$$E(t) = A(t) \exp (i\omega_0 t) \quad (1.40)$$

donde

$$A(t) = \sum_{-n}^n E_p \exp [ip(\Delta\omega t + \varphi)] \quad (1.41)$$

La ecuación 1.41 muestra que el campo $E(t)$ puede ser representado en términos de una onda portadora sinusoidal a la frecuencia central del modo ω_0 , cuya amplitud $A(t)$ depende del tiempo. La intensidad $I(t)$ es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico e incluye algunas constantes adicionales,

$$I(t) = \frac{[E(t)]^2}{2\mu_0 c} = \frac{[A(t)]^2}{2\mu_0 c} \exp(i\omega_0 t) \exp(-i\omega_0 t) \quad (1.42)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y c es la velocidad de la luz. La ecuación anterior puede aproximarse como:

$$I(t) \sim \frac{[A(t)]^2}{2\mu_0 c} \quad (1.43)$$

En la Figura 1.11 se grafica el valor de la intensidad $I(t)$ en función del tiempo. La suma de los distintos modos longitudinales con relación aleatoria de fase da como resultado pulsaciones continuas con un patrón periódico de repetición. Este lapso se conoce como periodicidad τ_p , y se encuentra definido por la cavidad óptica. Por lo tanto, dos pulsos consecutivos están separados por un tiempo:

$$\tau_p = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{1}{\Delta\nu} = \frac{2L}{c} \quad (1.44)$$

donde $\Delta\nu$ es la separación en frecuencias entre dos modos longitudinales consecutivos.

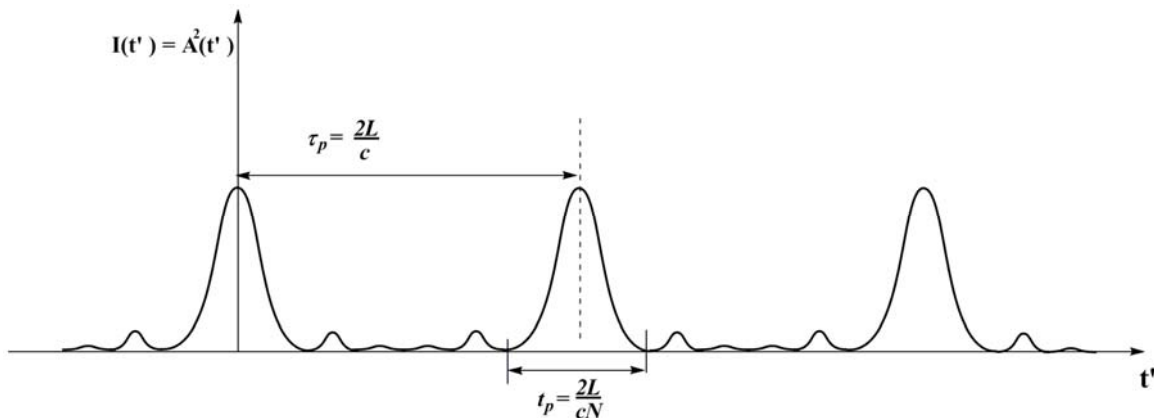


Figura 1.11. Comportamiento temporal de la amplitud del campo eléctrico de N modos longitudinales.

En el esquema anterior consideramos un caso poco realista donde los modos longitudinales oscilaban con la misma amplitud del campo eléctrico. Sin embargo, debemos considerar que la distribución espectral de intensidad es una gaussiana (Figura 1.10b). De esta manera, podemos escribir la amplitud E_p del modo p -ésimo como:

$$E_p^2 = E_0^2 \exp \left[- \left(\frac{2p\Delta\omega}{\Delta\omega_L} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (1.45)$$

donde $\Delta\omega_L$ representa el ancho de banda (FWHM) de la intensidad espectral. Si suponemos nuevamente que las fases están amarradas de acuerdo con la ecuación 1.38 y que la fase del modo central es cero podemos escribir $E(t)$ como la ecuación 1.40. Ahora, para calcular la dependencia temporal de $A(t)$ cambiamos el sistema de referencia a t' , donde $\Delta\omega t' = \Delta\omega t + \varphi$. De esta manera, la ecuación 1.45 puede escribirse en términos de la nueva variable t' como:

$$A(t') = \sum_{-\infty}^{\infty} E_p \exp i(p\Delta\omega t') \quad (1.46)$$

Si la suma se aproxima mediante la integral $A(t') \cong \int E_p(\Delta\omega_p) \exp i(p\Delta\omega_p t') d\Delta\omega_p$, donde $\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$ es la diferencia entre el modo p -ésimo y el modo central ω_0 , la amplitud del campo es proporcional a la transformada de Fourier de la amplitud espectral E_p . Por consiguiente, podemos ver que $A^2(t)$ es una función gaussiana dependiente del tiempo, la cual puede escribirse como:

$$I(t') \propto A^2(t) \cong \exp \left[- \left(\frac{2t}{\Delta\tau_p} \right)^2 \ln 2 \right] \quad (1.47)$$

donde $\Delta\tau_p$ es el FWHM de la intensidad del pulso y está dado por:

$$\Delta\tau_p = \frac{2\ln 2}{\pi\Delta\nu_L} = \frac{0.441}{\Delta\nu_L} \quad (1.48)$$

Esta ecuación muestra que entre más amplio sea el ancho espectral $\Delta\nu_L$, más breve será el pulso generado. Cuando los pulsos cumplen la condición de la Ecuación 1.48 se dicen que están limitados por transformación (“*transform-limited*”)

Generalmente los métodos de amarre de modos pueden ser divididos en dos categorías: 1) amarre de modos activo “*active modelocking*” y 2) amarre de modos pasivos “*passive modelocking*”. Un caso especial del amarre de modos pasivo es el amarre de modos

autoinducido “*self-modelocking*”, el cual ocurre espontáneamente en algunos medios activos como resultado del proceso de autoenfoque. Debido a que el sistema láser con que cuenta el laboratorio es un láser de titanio zafiro, en el cual el amarre de modos ocurre por medio de proceso de amarre de modos autoinducido, en la siguiente sección se describirán las principales características del cristal de titanio zafiro así como el amarre de modos autoinducido por medio del proceso de autoenfoque.

1.6.3. Láser de titanio zafiro^{8-9,11,13}

El láser de titanio zafiro ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$) es el láser en estado sólido más utilizado debido principalmente a sus propiedades de entonación. De hecho, puede ser operado sobre un gran intervalo ($\Delta\lambda \cong 400 \text{ nm}$), correspondiente a un ancho de banda de emisión de $\Delta\nu_0 \cong 100 \text{ THz}$. El medio activo de $\text{Ti}:\text{zafiro}$ es un cristal de zafiro, Al_2O_3 , dopado con iones Ti^{+3} los cuales ocupan algunas posiciones del ion Al^{+3} dentro de la red cristalina. En un cristal típico para espectroscopia láser aproximadamente el 0.1% de los átomos de aluminio han sido reemplazados por átomos de titanio.

La estructura de los niveles de energía del ion Ti^{+3} es única entre los iones de los metales de transición utilizados en sistemas láser ya que solamente posee un electrón en la capa $3d$. El segundo electrón $3d$ y los dos electrones $4s$ del átomo de Ti son utilizados para formar enlaces iónicos con los iones de oxígeno (Figura 1.12a).

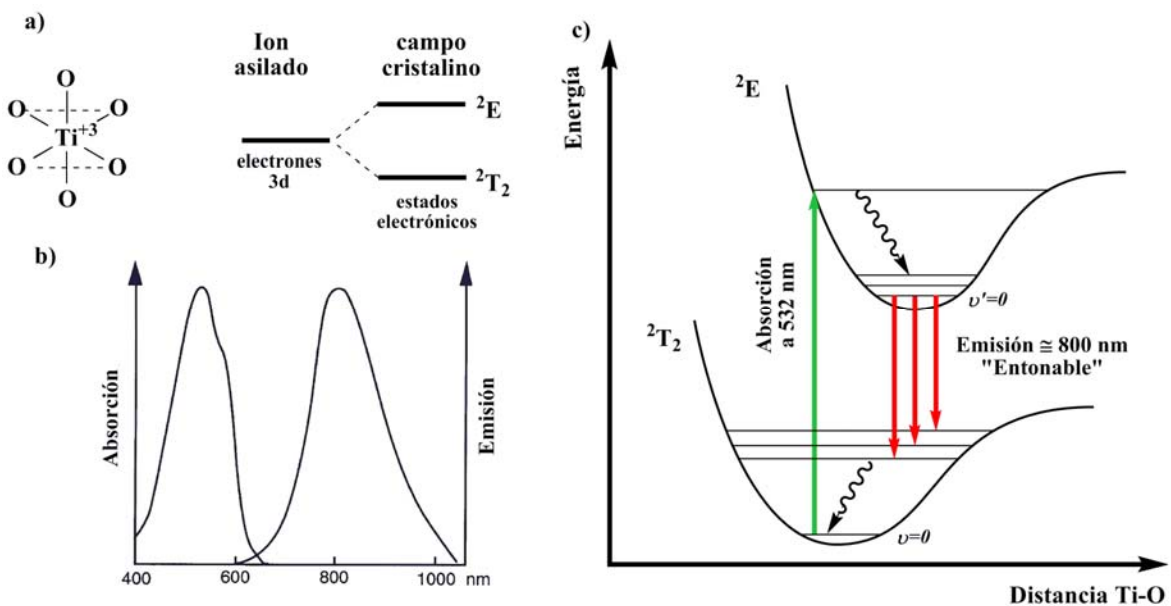


Figura 1.12. a) Configuración octaédrica de $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ y desdoblamiento del estado $3d$, b) espectro de absorción y emisión del cristal de $\text{Ti}:\text{Zafiro}$ y c) diagrama de los niveles de energía del $\text{Ti}:\text{zafiro}$.

La banda de absorción del Ti:zafiro presenta un máximo en el intervalo de 480–540 nm (Figura 1.12b). Gracias a esta característica, el láser de Ti:zafiro en el régimen de onda continua (cw) es usualmente bombeado con un láser “verde” como el láser de Ar, mientras que en el régimen pulsado se utilizan generalmente los láseres de Nd:YAG (acrónimo de las siglas en inglés “*Neodymium-doped yttrium aluminium garnet*”) o Nd:YLF (acrónimo de las siglas en inglés “*Neodymium-doped yttrium lithium fluoride*”), con emisión de radiación de longitud de onda de aproximadamente 532 nm. El diagrama de niveles de energía del cristal de Ti:zafiro corresponde a un diagrama de energía de cuatro niveles (Figura 1.12c).

1.6.4. Efecto Kerr –Proceso de autoenfoque–^{8,13}

El proceso de autoenfoque de Kerr, el cual se conocía desde muchos años atrás, es un fenómeno de óptica no lineal con el cual es posible ajustar las fases de los modos longitudinales que conforman la emisión estimulada con el propósito de inducir que la cavidad entre en la condición de amarre de modos. Este efecto fue observado por primera vez en el cristal de Ti:zafiro por Sibbett y colaboradores en el año de 1991.¹⁷⁻¹⁸ En esta sección se explican los principios de este efecto óptico, el cual es fundamental en la generación de pulsos ultracortos de nuestro sistema láser.

El hecho que el medio de amplificación sea no lineal implica que su índice de refracción depende de la intensidad de acuerdo con la ecuación:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.49)$$

donde n_0 es el índice de refracción lineal del medio, I es la intensidad de la luz y n_2 es el coeficiente no lineal del índice de refracción.

La ecuación 1.49 muestra que la onda gaussiana de alta intensidad no siente un índice de refracción homogéneo cuando atraviesa el medio activo. Este fenómeno se conoce como el efecto óptico de Kerr. Por lo tanto, cuando la onda gaussiana (la cual tiene un perfil transversal no uniforme) atraviesa el medio Kerr, la intensidad en el centro es mayor que en los extremos y como resultado el índice de refracción que siente la onda EM en el centro será mayor que en las orillas (Figura 1.13). Dicho de otra forma, la velocidad de propagación de luz es menor en el centro del medio debido al gradiente del índice de refracción. Como resultado, se obtiene un colapso de los frentes de onda. La curvatura autoinducida en los frentes de onda es equivalente a la existencia de un lente (lente–Kerr) en el medio y el efecto resultante es la reducción del ancho del perfil de intensidad. El

proceso de amarre de modos autoinducido solamente ocurre cuando la intensidad es lo suficientemente alta como para que el término $n_2 I$ en la ecuación 1.49 sea significativo. Para poder lograr esto en el oscilador Ti:zafiro, el medio de amplificación se coloca entre dos espejos cóncavos. El punto de enfoque se encuentra dentro del cristal donde la intensidad aumenta al incrementarse la emisión estimulada.

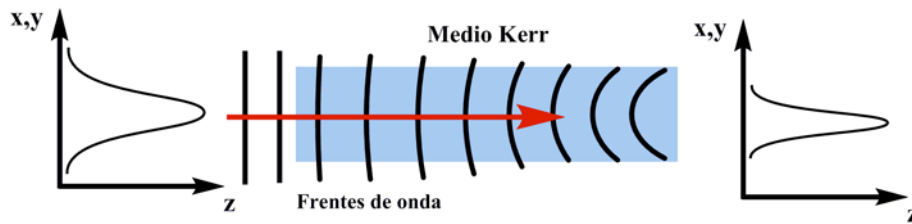


Figura 1.13. Evolución del perfil de intensidad dentro del medio Kerr.

Un oscilador apto para generar pulsos ultracortos consiste en una cavidad óptica de alta estabilidad cuando existe el efecto de autoenfoque de Kerr. Esto significa que en el diseño se considera una lente adicional y por lo tanto, la cavidad funcionará óptimamente cuando se halle en condición de amarre de modos. Existen dos maneras para lograr el efecto de autoenfoque Kerr. La primera forma es colocando una apertura física dentro de la cavidad óptica, la cual puede actuar como un obturador selectivo bloqueando la propagación del campo eléctrico excepto cuando se induce el proceso de autoenfoque Kerr. Este tipo de oscilador se conoce como oscilador de ranura dura (Figura 1.14a).

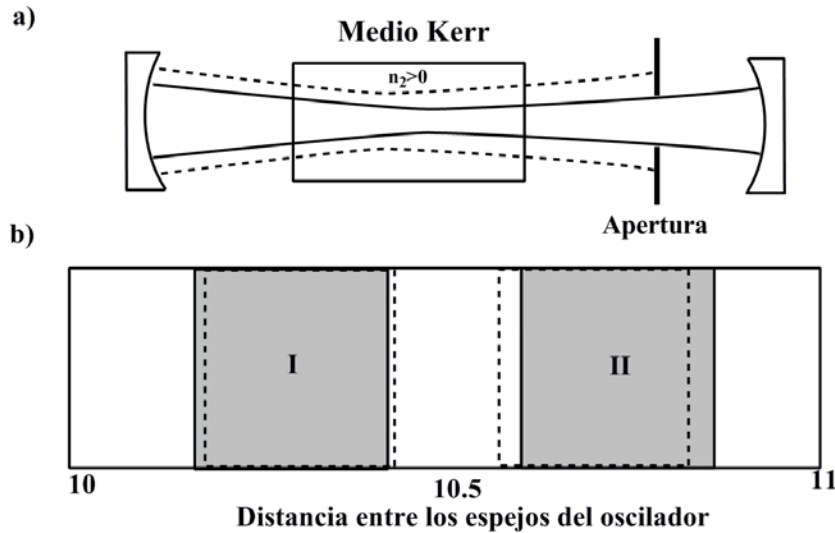


Figura 1.14. a) Cavidad óptica de ranura dura y b) cavidad óptica de ranura suave.

La segunda forma para inducir el proceso de autoenfoco Kerr no requiere del uso de ningún elemento adicional en el resonador, y puede ser lograda por medio del diseño mismo de la cavidad óptica, de tal manera que solamente para algunas configuraciones de los espejos se induzca el efecto Kerr dentro del medio activo. En la Figura 1.14b se muestran las zonas donde es posible colocar los espejos parabólicos y que permiten que la cavidad sea estable y emita radiación láser (zona sombreada). Adicionalmente, con las líneas punteadas se indican las regiones donde la cavidad es estable con el efecto de autoenfoco. A este oscilador se le conoce como oscilador de ranura suave.

En la Figura 1.15 se presenta la configuración clásica de un láser de Ti:zafiro donde el proceso de amarre de modos es autoinducido. El cristal de $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ es bombeado con un láser de Nd:YAG o como en nuestro sistema, con un láser Verdi V5 (Coherent Inc.), a través de un espejo dichroico M_2 transparente al haz de luz “verde”. Los dos prismas P_1 y P_2 se utilizan para compensar la dispersión de velocidad de grupo dentro de la cavidad. El proceso de amarre de fase autoinducido ocurre en el medio de amplificación por medio del efecto Kerr

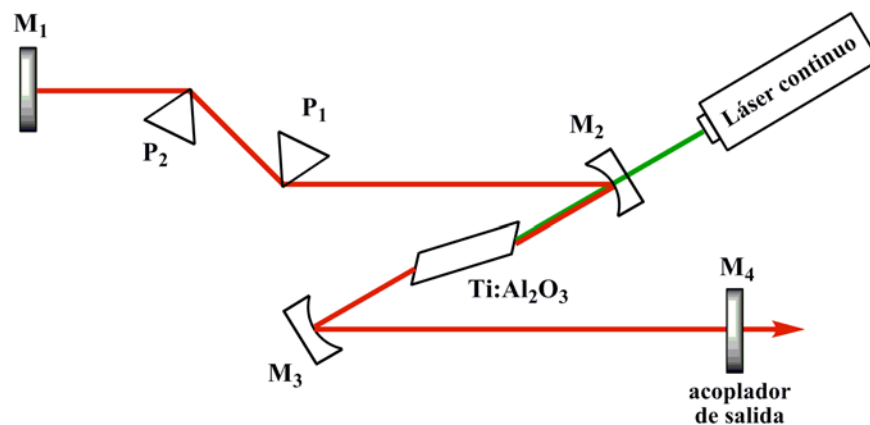


Figura 1.15. Cavidad láser de Ti:zafiro donde el proceso de amarre de modos es autoinducido por medio del efecto Kerr.

1.7. SISTEMA AMPLIFICADOR LÁSER^{8,10,13}

Las energías de los pulsos resultantes de un láser de femtosegundos usualmente no sobrepasan unos cuantos nanojulios (nJ) y potencias del orden de los megawatts (MW). Sin embargo, para un gran número de aplicaciones tanto químicas como físicas, se requieren pulsos de mayor energía. Una de las metodologías utilizadas en la obtención de pulsos ultracortos con energías del orden de los kilojulios (kJ) y potencias en el régimen de los

petawatts (PW) es el principio de amplificación de pulsos dispersos (“*chirped pulse amplification*”) utilizado en nuestro amplificador regenerativo.

Antes de explicar el sistema amplificador láser, debemos introducir los procesos de dispersión que pueden sufrir los pulsos ultracortos al pasar por diferentes componentes ópticos. Debido a que las diferentes componentes espectrales tienen una refracción ligeramente distinta al pasar por diferentes materiales (espejos, prismas, cristales, rejillas, filtros, etc.) unas frecuencias se retrasan temporalmente respecto a otras y como resultado, la duración del pulso aumenta.

1.7.1. Dispersión de retardo de grupo GDD (“*Group Delay Dispersion*”)

El campo eléctrico de un pulso limitado por transformación (Ecuación 1.48) es la suma de muchos modos longitudinales que se pueden expresar como la integral:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp[i(\omega t + \varphi(\omega))] d\omega \quad (1.50)$$

donde $\varphi(\omega)$ es la fase de cada componente espectral.

Es útil expresar la fase espectral en términos de la expansión de Taylor alrededor de la fase de la frecuencia central ω_0

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (1.51)$$

donde $\varphi'_{\omega_0}, \varphi''_{\omega_0}, \varphi'''_{\omega_0}$ son la primera, segunda y tercera derivadas de la fase espectral, respectivamente, evaluadas en ω_0 . Al sustituir $\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$ en las ecuaciones 1.50 y 1.51, la ecuación del campo eléctrico puede escribirse como:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp \left[i \left\{ (\omega_0 + \Delta\omega_p)t + \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\Delta\omega_p) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\Delta\omega_p)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}(\Delta\omega_p)^3 + \dots \right\} \right] d\omega \quad (1.52)$$

En la ecuación anterior el término $\exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))]$ puede factorizarse y sacarse de la integral. Los términos $\varphi''_{\omega_0}, \varphi'''_{\omega_0}$ y las derivadas de orden superior pueden despreciarse para

recobrar la ecuación del campo eléctrico que representa a un pulso limitado por transformación, de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp[i\Delta\omega_p (t + \varphi'_{\omega_0})] d\omega \quad (1.53)$$

El origen temporal del pulso se define con $(t + \varphi'_{\omega_0})$, lo que implica que el valor absoluto de la derivada $|\varphi'_{\omega_0}|$ es el retraso de grupo (“*group delay*”), el cual se denota mediante:

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| \quad (1.54)$$

Ahora, si consideramos a un pulso que recorre una distancia l a través de un material óptico, la fase de cada componente será:

$$\varphi(\omega) = -k(\omega)l \quad (1.55)$$

Así el retraso de grupo τ_g en función de $k(\omega)$ se escribe como:

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| = k'_{\omega_0} l = \frac{dk(\omega_0)}{d\omega} l \quad (1.56)$$

De acuerdo con la ecuación anterior k'_{ω_0} tiene unidades de tiempo sobre distancia, lo que implica que $(k'_{\omega_0})^{-1}$ tenga unidades de velocidad. La velocidad de grupo V_g se define como:

$$V_g = (k'_{\omega_0})^{-1} = \frac{c}{n(\omega_0)} \left\{ 1 + \frac{\omega}{n(\omega_0)} \frac{dn(\omega_0)}{d\omega} \right\} \quad (1.57)$$

Si incluimos a la segunda derivada en la expresión del campo eléctrico la expresión queda,

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp\left[i\Delta\omega_p \left(t + \varphi'_{\omega_0} \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p\right)\right] d\omega \quad (1.58)$$

Lo que significa que la fase de grupo ahora no es independiente de la frecuencia ω , sino que cada componente espectral tiene un retraso que depende de su frecuencia debido al término:

$$\frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p \quad (1.59)$$

La segunda derivada de la fase espectral $\varphi(\omega_0)$, se conoce como dispersión de retardo de grupo y se denota por sus siglas en inglés GDD (*Group Delay Dispersion*).

Una vez definido la dispersión de retardo de grupo podemos explicar el principio del amplificador láser. La amplificación de pulsos dispersos involucra tres etapas: la expansión temporal del pulso, su amplificación y su compresión temporal. En la Figura 1.16 se presenta de manera resumida las etapas generales de este proceso.

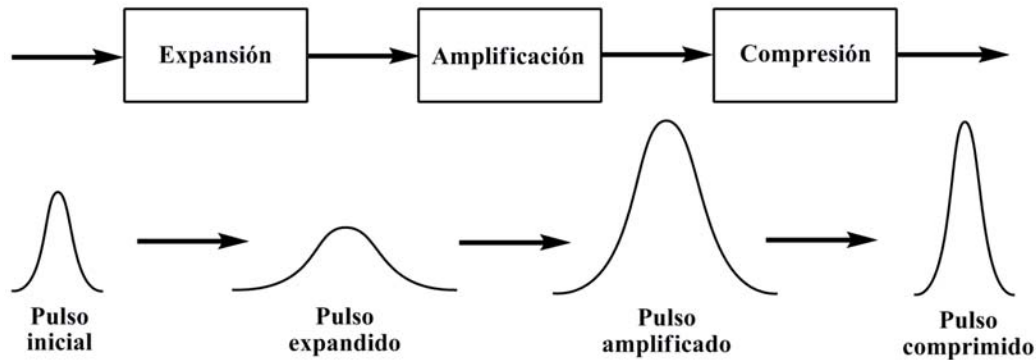


Figura 1.16. Principio de la amplificación de pulsos dispersos.

La expansión temporal del pulso, antes de ser inyectado al amplificador, se realiza para evitar distorsiones no lineales del perfil temporal y espacial del haz láser y daños en los dispositivos ópticos.

1.7.2. Expansión y compresión temporal de pulsos ultracortos^{8,10,13}

La expansión y compresión del pulso puede ser realizada por medio del uso de rejillas de difracción. En el expansor de pulsos el haz se hace incidir sobre una rejilla de difracción, la cual hace que las diferentes frecuencias se dispersen. Además, la rejilla de difracción puede ser configurada de tal manera que las componentes espectrales de frecuencia correspondientes al azul (frecuencias altas) deban recorrer una mayor distancia en comparación con las componentes espectrales rojas (frecuencias bajas). Como resultado, se obtiene que las frecuencias rojas salen primero del expansor que las componentes azules y de esta manera se obtiene un pulso expandido temporalmente. En la Figura 1.17 se presenta un expansor de pulsos que consiste en un par de rejillas de difracción con configuración anti-paralela y de un telescopio invertido entre las dos rejillas donde, como condición fundamental, s_1 y $s_2 < f$, siendo f la distancia focal de cada lente y s_1, s_2 la distancia entre el lente y la rejilla de difracción.

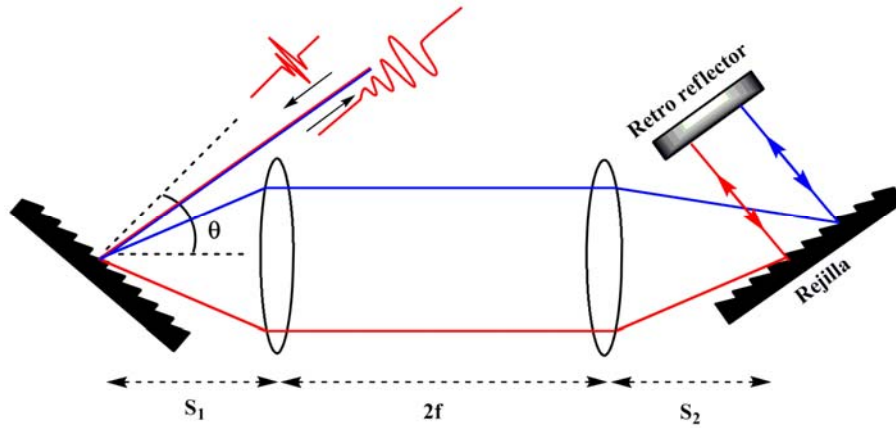


Figura 1.17. Expansor temporal de pulsos.

La expresión analítica de la dispersión de retardo de grupo neto usando el compresor de la figura anterior es:

$$\text{GDD} = \frac{4\pi^2 c}{\omega^3 d^2 \cos^2 \theta} (2f - s_1 - s_2) \quad (1.60)$$

donde ω es la frecuencia angular central del pulso, d es el periodo de la rejilla y θ es el ángulo de incidencia mostrado en la Figura 1.17.

La compresión del pulso es básicamente el proceso inverso de la expansión. Sin embargo, en este caso las rejillas de difracción se arreglan de tal manera que los componentes espectrales de frecuencia correspondientes al azul recorran la menor distancia, y por lo tanto, se igualen en distancia con las componentes espectrales rojas. De esta manera se obtiene un pulso comprimido temporalmente. La expresión analítica de la dispersión de retardo de grupo para el arreglo de rejillas de la Figura 1.18 es:

$$\text{GDD} = -\frac{4\pi^2 c}{\omega^3 d^2} \frac{1}{\{1 - [\text{sen}\beta - (\lambda/d)]^2\}^{3/2}} L_g \quad (1.61)$$

donde ω es la frecuencia angular central del pulso, λ es la longitud de onda central del pulso, d es el periodo de la rejilla, β es el ángulo de incidencia (respecto a la normal) y L_g es la distancia entre las rejillas de difracción.

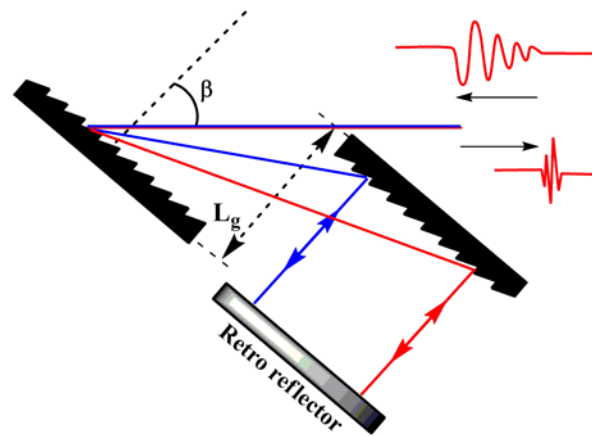


Figura 1.18. Compresor de pulsos.

1.7.3 Amplificador regenerativo^{8,10}

En la Figura 1.19 se presenta el diagrama del amplificador regenerativo. El diseño de nuestro amplificador regenerativo consiste en un medio activo (cristal de Ti:zafiro), dos celdas Pockels (PC1 y PC2), un plato de ondas ($\lambda/4$) y un polarizador que se encuentra entre dos espejos (M1 y M2).

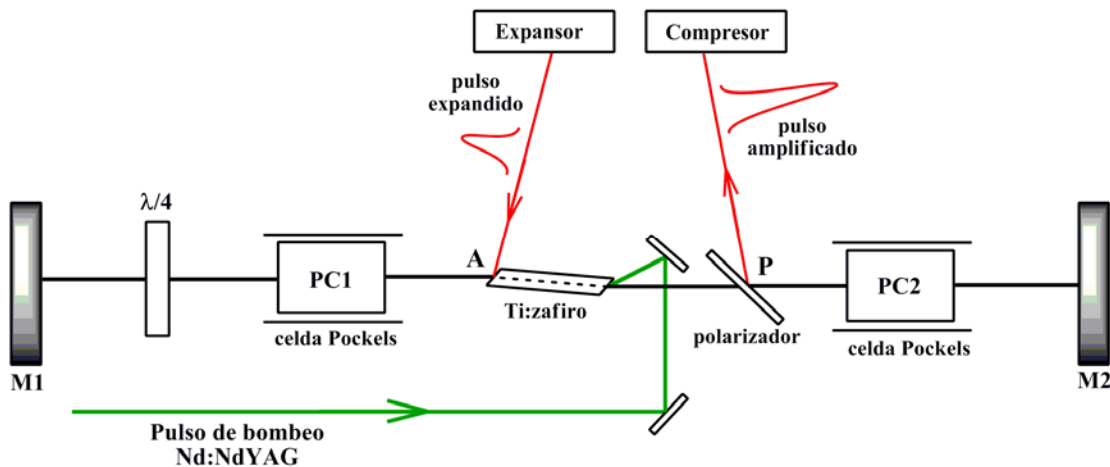


Figura 1.19. Diagrama general del amplificador regenerativo.

El amplificador regenerativo selecciona un pulso individual del tren de pulsos con amarre de modos obtenidos del oscilador Ti:zafiro, el cual ya ha sido expandido temporalmente. Este pulso se denomina pulso semilla “*seed pulse*”. El pulso semilla es atrapado en la cavidad del amplificador y recorre la cavidad óptica entre los espejos M1 y M2 varias veces

(usualmente cerca de 10–20 veces). Cada vez que el pulso atraviesa el medio activo, éste se amplifica. Una vez la energía del pulso se ha incrementado lo suficiente, aproximadamente en un orden de 10^6 , el pulso amplificado es removido de la cavidad hacia el compresor. Es importante recordar que el medio activo (cristal de Ti:zafiro) es bombeado con el segundo armónico de un láser de Nd:YAG, con pulsos con duración de 50 ns y con una energía de aproximadamente 5 mJ. El ángulo de incidencia de este haz respecto del cristal de Ti:zafiro se ajusta al ángulo de Brewster (Apéndice I).

Los principios por los cuales el pulso semilla es atrapado en el amplificador y posteriormente liberado, están basados en la polarización. A continuación, se describe cómo actúan los diferentes dispositivos ópticos del amplificador regenerativo con un haz láser.

1. El plato de ondas $\lambda/4$ cambia la polarización lineal a circular,
2. El plato de ondas $\lambda/2$ rota la polarización lineal en un factor 2α , donde α es el ángulo entre el vector de polarización y el eje óptico,
3. El polarizador de capa delgada actúa como un polarizador reflejante. Por lo tanto, al ángulo de Brewster refleja la polarización perpendicular al plano de reflexión, y transmite la polarización paralela y perpendicular al plano de reflexión (Apéndice I),
4. Las celdas Pockels actúan como los platos de onda $\lambda/4$ y $\lambda/2$ dependiendo del voltaje externo aplicado.

El procedimiento completo de amplificación del pulso se describe a continuación:

1. El pulso semilla con polarización perpendicular al plano del diagrama es introducido al amplificador al ángulo de Brewster por medio de la reflexión desde la superficie del cristal de Ti:zafiro. La polarización del pulso cuando atraviesa la celda Pockels PC1 (inicialmente apagada) no cambia, sin embargo, como atraviesa dos veces el plato de ondas $\lambda/4$ (antes y después de la reflexión en el espejo M1) cambia 90° . Debido a esto, el pulso reflejado por M1 no es reflejado nuevamente por la superficie del cristal en el punto A y es refractado a través del medio de ganancia, permitiendo su amplificación por medio de la emisión estimulada del cristal de Ti:zafiro, en el cual la inversión de la población se ha logrado gracias al haz de bombeo del láser de Nd:YAG. Finalmente, el pulso atraviesa el polarizador y la celda Pockels PC2 (igualmente apagada al principio) hasta ser reflejado nuevamente por el espejo M2.
2. Si las celdas Pockels se mantienen apagadas durante el recorrido de retorno desde el espejo M2 el pulso atraviesa nuevamente dos veces el plato de ondas $\lambda/4$ cambiando su

polarización 90° . Por lo tanto, éste es reflejado en la superficie del cristal en el punto A y sale del amplificador.

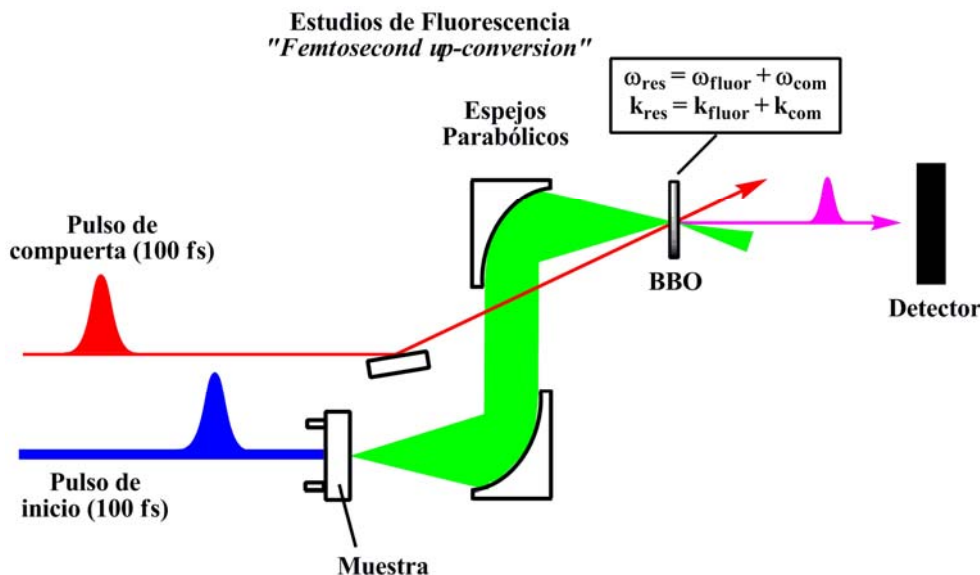
3. Por otra parte, si la celda Pockels PC1 es encendida para que actúe como un plato de ondas de $\lambda/4$ antes que el pulso semilla llegue, el efecto total de plato de ondas $\lambda/4$ y la PC1 sería $\lambda/4 + \lambda/4 + \lambda/4 + \lambda/4 = \lambda$, y como resultado, la polarización del pulso no cambia y es atrapado dentro de la cavidad (no se refleja en la superficie de medio activo).
4. Cada vez que el pulso semilla atraviesa el medio activo, su intensidad se amplifica. De esta manera, cuando el pulso ha sido amplificado al nivel deseado ($\sim 10^6$ veces) se enciende la celda Pockels PC2 ($\lambda/4$). Debido a esto, el pulso que atravesó el medio activo y se dirige hacia el espejo M2 cambia su polarización ($\lambda/4 + \lambda/4 = \lambda/2$) y como resultado, es reflejado por el polarizador en el punto P. De esta manera, el pulso amplificado es removido de la cavidad y se dirige hacia el compresor.

1.8. ESPECTROSCOPIA LÁSER CON RESOLUCIÓN TEMPORAL

La espectroscopia láser con resolución temporal se enfoca en la evolución en función del tiempo de los procesos de emisión, absorción o esparcimiento, para obtener información acerca de la dinámica de sistemas químicos, físicos o biológicos.^{2,4,6,8,13,19} Desde un punto de vista histórico, desde el inicio de las civilizaciones, el ser humano ha explorado fenómenos que transcurren en diferentes escalas de tiempo. Durante esta carrera contra el tiempo, la resolución de femtosegundos ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) ha sido el desarrollo más importante en la investigación de procesos ultrarrápidos, debido a que el movimiento atómico involucrado en las reacciones químicas transcurre en esta escala temporal. El estudio de la dinámica fundamental de los procesos químicos se conoce como femtoquímica y gracias a esto, en la actualidad se puede monitorear en tiempo real la dinámica fundamental de los cambios físicos, químicos o biológicos de las reacciones químicas.

El movimiento molecular involucrado en la dinámica de las reacciones químicas incluye la formación y rompimiento de enlaces, la transformación ultrarrápida que conlleva a la formación de estados de transición, la distribución de energía sobre los diferentes grados de libertad de los sistemas. Como característica común, todos estos procesos transcurren en la escala de tiempo de las vibraciones moleculares. De esta manera, por medio del uso de la espectroscopia láser con resolución de femtosegundos podemos “congelar” las estructura después de haber alcanzado el equilibrio y antes de que transcurran los movimientos vibracionales y rotacionales.

Las medidas con resolución temporal son ampliamente utilizadas en la espectroscopia de fluorescencia y conceptualmente, el método de resolución temporal más sencillo es el método de decaimiento de fluorescencia. En el Esquema 1.2 se presenta de manera general el diagrama de la técnica de suma de frecuencias utilizado en esta tesis doctoral.



La técnica espectroscópica de fluorescencia por suma de frecuencias consiste en la excitación de la muestra de interés por medio de un pulso láser ultracorto con frecuencia correspondiente a la zona espectral UV-Vis. Una vez ha transcurrido el proceso de fotoabsorción, las moléculas excitadas comienzan a emitir radiación de fluorescencia, la cual es captada, colimada y enfocada sobre un cristal de β -BBO (beta-borato de bario) con ayuda de un par de espejos parabólicos, donde simultáneamente, se hace incidir en el mismo punto focal del cristal un segundo pulso ultracorto (de aproximadamente 800 nm), comúnmente denominado pulso de compuerta, como resultado, se genera un tercer pulso llamado señal, cuya frecuencia corresponde a la suma de las frecuencias de ambos pulsos ($\nu_{\text{señal}} = \nu_{\text{fluor}} + \nu_{\text{g}}$). Ahora, como la intensidad del pulso de compuerta es constante, la intensidad de la señal resultante del proceso de suma de frecuencias ($I_{\text{señal}}$) es proporcional a la intensidad de emisión en el momento de arribo del pulso de compuerta. De esta manera, la evolución temporal de la fluorescencia con resolución de femtosegundos se obtiene mediante mediciones de la intensidad de la señal resultante variando de manera diferencial (del orden de décimas de micrómetro) el pulso de compuerta respecto al pulso de fluorescencia (Figura 1.20). Por lo tanto, entre mayor sea la diferencia temporal de los dos pulsos menor será la intensidad de la señal de fluorescencia.

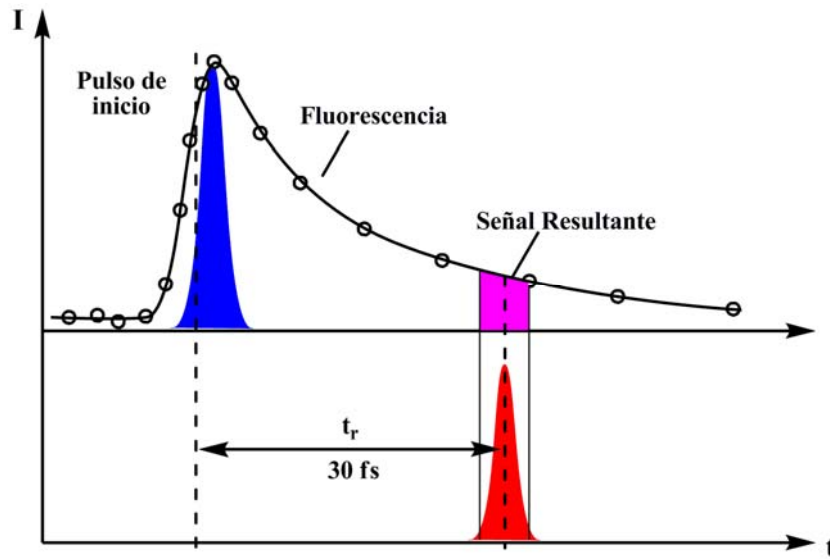


Figura 1.20. Evolución temporal de la fluorescencia con resolución de femtosegundos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la señal obtenida mediante la técnica de suma de frecuencias es resultado de una convolución de tres funciones. Específicamente, es la convolución de la función de decaimiento de fluorescencia (la cual en su forma más sencilla puede expresarse como un decaimiento monoexponencial), de la función de intensidad del pulso de inicio $I_i(t)$ y de la función de intensidad del pulso compuerta $I_g(t)$. De esta manera, la integral de convolución está definida como:

$$I_{señal}(t_r) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} I_i(t') I_g(t - t') dt' \right\} \exp\left(\frac{-(t-t_r)}{\tau}\right) dt = I_i \otimes I_g \otimes \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (1.62)$$

donde la integral entre corchetes corresponde a función de respuesta del instrumento IRF (de sus siglas en inglés: “*impulse response function*”). La función de respuesta del instrumento se determina por medio del esquema de correlación cruzada del pulso de inicio con el pulso de prueba, en donde el pulso de prueba tiene un retraso t respecto al pulso de inicio, con lo cual se induce la generación del tercer armónico ($v_{3A} = v_i + v_g$).

Finalmente, para analizar la señal de los experimentos de detección de fluorescencia por medio de la técnica de suma de frecuencias es necesario extraer τ de la función $I_{señal}(t_r)$ después de realizar los ajustes correspondientes de los datos experimentales. Por consiguiente, por medio de esta técnica obtenemos el decaimiento de emisión de fluorescencia $I(t)$, el cual puede ser descrito como un decaimiento multiexponencial (o monoexponencial dependiendo de la dinámica de relajación de los sistemas bajo estudio) de la forma:

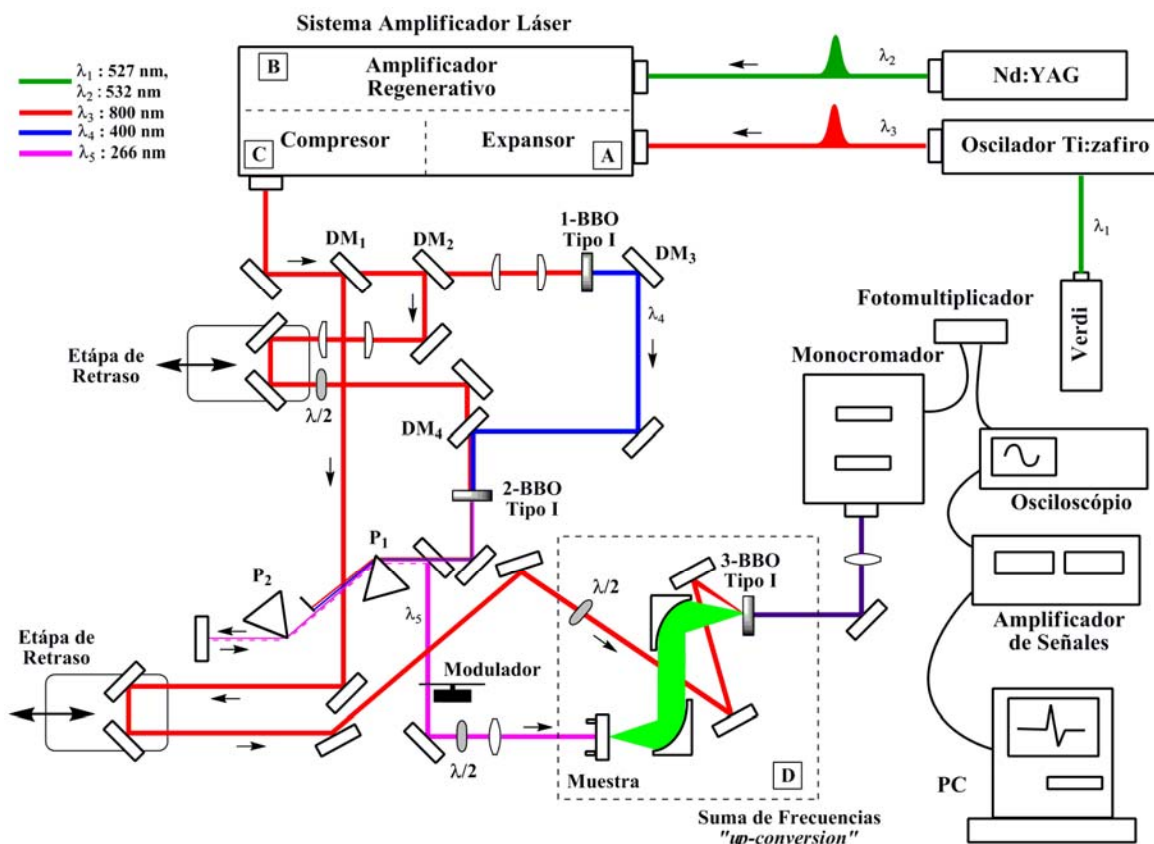
$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (1.63)$$

donde τ_i son los tiempos de decaimiento y α_i son las amplitudes.

En el Esquema 1.3 se presenta el diagrama completo del sistema láser con que cuenta el laboratorio de espectroscopia. De manera resumida, la instalación del sistema láser con resolución de femtosegundos está basada un oscilador de Ti:zafiro (Clark-MXR, NJA-5, 800 nm, 50 fs, 3nJ) bombeado con 5W de un láser Verdi V5 (Coherent Inc., 527 nm). El tren de pulsos generado con frecuencia de repetición de 100 MHz es utilizado como semilla (“seed”) en el sistema amplificador. El amplificador regenerativo láser es bombeado con un láser de Nd:YAG (ORC-1000, 532 nm) con frecuencia de repetición de 1kHz y está compuesto por tres etapas: A) expansión del pulso, B) amplificación del pulso y C) compresión del pulso. El haz láser resultante (800 nm, 100 fs, 0.3 mJ, 1kHz) es dividido en un primer espejo dicróico (DM₁, 1%) y utilizado como pulso de compuerta (“gate”) después de retrasarlo temporalmente por medio de la etapa de retraso. El pulso fundamental remanente es nuevamente dividido por un segundo espejo dicróico (DM₂, 50%), donde la primera parte es utilizada para generar el segundo armónico ($\lambda_4 = 400$ nm) en primer cristal de 0.5 mm de β -borato de bario tipo I (1-BBO), mientras que la segunda parte del haz fundamental es utilizado para generar el tercer armónico por medio de la suma del haz fundamental con el segundo armónico ($\omega_3 + \omega_4 = \omega_5$) en el segundo cristal de BBO (2-BBO). Los dos prismas de CaF₂, P₁ y P₂ se utilizan para comprimir y separar el tercer armónico. La polarización del tercer armónico se ajusta por medio de un plato de ondas ($\lambda/2$) antes de enfocararlo en la celda de flujo que contiene la muestra. La fluorescencia resultante es recolectada por medio de dos espejos parabólicos y reenfocada en un tercer cristal de BBO, donde simultáneamente se enfoca el pulso de compuerta con polarización vertical. La señal resultante de la suma de frecuencias es enfocada con un lente (10 cm de distancia focal) al monocromador doble (Oriel) y detectada por medio de un tubo fotomultiplicador el cual está conectado a un amplificador de señales (“lock-in amplifier”) referenciado con un modulador de señales (“optical chopper”) a 0.333 kHz.

En este sistema láser, además de poder realizar experimentos utilizando como pulso de inicio el haz de tercer armónico (255–276 nm), también se pueden realizar experimentos de suma de frecuencias excitando la muestra con el segundo armónico en un intervalo de longitudes de onda de 370–430 nm. Para poder realizar estos experimentos solamente es necesario dirigir el segundo armónico directamente a la celda que contiene la muestra, lo cual se logra agregando algunos espejos y cambiando algunos elementos ópticos (ver el esquema del sistema en el Apéndice II).

Con base en lo expuesto durante el desarrollo de este capítulo, la presente investigación doctoral se enfocó en el estudio de la dinámica molecular en el estado excitado en diferentes sistemas orgánicos por medio de la técnica de fluorescencia con resolución de femtosegundos. En los siguientes capítulos se presentan de manera detallada cada uno de los estudios realizados durante el desarrollo de esta investigación. En los apéndices se incluyen los diagramas de los diferentes sistemas utilizados en el laboratorio.



Esquema 1.3. Diagrama general de la técnica de fluorescencia con resolución temporal del laboratorio de espectroscopia láser.

Adicionalmente, es importante mencionar que además de realizar el estudio de diferentes procesos fotofísicos fundamentales, el trabajo de investigación doctoral también incluyó el desarrollo e implementación de nuevas técnicas experimentales, las cuales permiten generar pulsos de excitación en el intervalo espectral desde el ultravioleta hasta el visible. De esta manera, hoy en día es posible estudiar un gran número de sistemas tanto orgánicos como inorgánicos de acuerdo con sus propiedades espectroscópicas de absorción. Estas nuevas técnicas se encuentran actualmente instaladas en el laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

1.9. REFERENCIAS

- (1) Klessinger, M.; Michl, J.; Editors *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, 1995.
- (2) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
- (3) Lakowicz, J. R.; Editor *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 2: Principles*, 1991.
- (4) Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2007.
- (5) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry* 1st ed.; University Science Books: California, 1991.
- (6) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
- (7) Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J Chem Phys* **1962**, 32, 814.
- (8) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005.
- (9) Demtröder, W. *Laser spectroscopy : spectroscopy with lasers*; Springer: Berlin :, 1971.
- (10) Rulliere, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments, 2nd Edition*, 2004.
- (11) Siegman, A. E. *Lasers / Anthony E. Siegman*; University Science Books: Mill Valley, Calif. :, 1986.
- (12) Silfvast, W. T. *Laser Fundamentals, Second Edition*, 2005.
- (13) Svelto, O. *Principles of lasers / by Orazio Svelto ; translated by David C. Hanna*; Plenum Press: New York :, 1976.
- (14) Maiman, T. H. *Br. Commun. Electron.* **1960**, 7, 674.
- (15) Maiman, T. H. *Nature* **1960**, 187, 493.
- (16) Strickland, D.; Mourou, G. *Opt. Commun.* **1985**, 56, 219.
- (17) Spence, D. E.; Kean, P. N.; Sibbett, W. *Opt. Lett.* **1991**, 16, 42.
- (18) Spence, D. E.; Evans, J. M.; Sleat, W. E.; Sibbett, W. *Opt. Lett.* **1991**, 16, 1762.
- (19) Lakowicz, J. R.; Editor *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Vol. 1: Techniques*, 1991.

CAPÍTULO 2

TRANSFERENCIA INTRAMOLECULAR DE PROTÓN EN EL ESTADO EXCITADO (ESIPT)

“Natural science does not simply describe and explain nature; it is part of the interplay between nature and ourselves”

Werner Heisenberg

2.1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones que involucran la transferencia de un protón o átomo de hidrógeno son fundamentales en un gran número de procesos y pueden encontrarse en sistemas tanto químicos como biológicos¹⁻³ incluyendo las reacciones enzimáticas⁴ y las reacciones de tipo ácido-base.⁵ Es por esto que se ha denominado como “la reacción más general e importante en la química”.

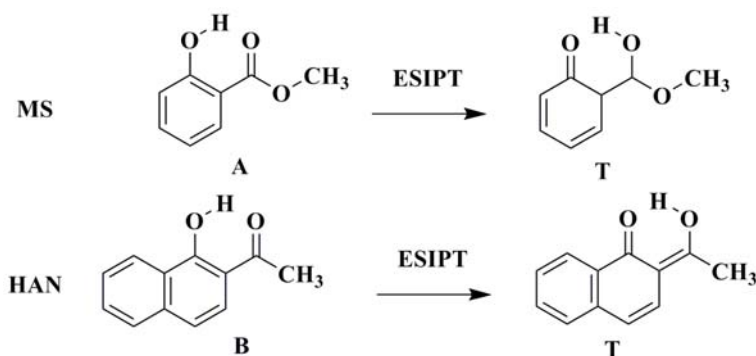
Este tipo de reacciones pueden llevarse a cabo cuando el arreglo estructural en el estado basal presenta un enlace de hidrógeno intramolecular. Una característica importante de la transferencia de protón es que puede ocurrir tanto en el estado fundamental como en el estado excitado de algunos compuestos orgánicos. En el segundo caso, cuando los compuestos interactúan con una onda electromagnética, un fotón puede ser absorbido provocando una redistribución de la carga electrónica; lo que conlleva a una rápida reorganización de la estructura molecular generalmente conocida como transferencia intramolecular de protón en el estado excitado (ESIPT). Las características más importantes de la dinámica de los procesos de ESIPT es su naturaleza ultrarrápida ($k_{\text{ESIPT}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$) y el gran desplazamiento de Stokes que se presenta en los espectros de absorción-emisión (del orden de $6000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$), las cuales, establecen al proceso de ESIPT como la fotoreacción unimolecular más rápida presente en la química.

En la actualidad, los compuestos que involucran tanto procesos fotofísicos de naturaleza ultrarrápida como diferentes geometrías del estado excitado durante su proceso de relajación, son considerados como sistemas de prueba importantes en el desarrollo de cálculos computacionales, en los cuales se busca estudiar la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado. Gracias a los estudios teóricos y experimentales realizados sobre algunas bases de Schiff, los cuales han sido enfocados en el estudio y caracterización de la dinámica del estado excitado, así como en la elucidación del mecanismo del proceso ultrarrápido de ESIPT, estos compuestos se han convertido en los

sistemas caso-estudio más importantes en la calibración de las metodologías de dinámica cuántica molecular y los cálculos del estado electrónicamente excitado.

2.2. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE PROTÓN Y ÁTOMO HIDRÓGENO EN EL ESTADO EXCITADO

El primer estudio fotoquímico de los procesos de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado fue inicialmente desarrollado en el salicilato de metilo por Weller.⁶ Posteriormente, el trabajo de Weller se convirtió en fuente de inspiración del estudio de la fotoquímica de un gran número de compuestos orgánicos que presentan enlaces de hidrógeno intramoleculares.⁷⁻¹¹ Dependiendo del esqueleto molecular del sistema bajo estudio, la reacción de transferencia puede ser descrita como el movimiento de un protón (el fotoproducto tiene carácter de zwitterion) o por la transferencia de un átomo de H (fotoproducto tautomérico llamado ceto). En el Esquema 2.1 se presentan algunos ejemplos del proceso de ESIPT.



Esquema 2.1. Estructuras moleculares de la forma enol (A y B) y el tautómero ceto (T) del salicilato de metilo (MS) y la 1-hidroxi-2-acetonaftona (HAN).

Los diferentes mecanismos por los cuales puede ocurrir el proceso de transferencia de protón dependen fuertemente de la naturaleza de los compuestos. Además, la migración del protón puede transcurrir por medio de procesos intra- o intermoleculares y puede llevarse a cabo a través de activación térmica o ser fotoinducida. Existen dos tipos de mecanismos de transferencia de protón en el estado excitado: a) sobre una superficie de energía potencial que no presenta barrera energética y b) si la superficie de energía potencial presenta una barrera energética, el proceso de transferencia de energía puede llevarse a cabo sobre la barrera energética (proceso activado), o por medio del proceso de tunelamiento cuántico. En la Figura 2.1 se presentan las superficies de energía potencial para cada uno de los

diferentes mecanismos del proceso de ESIPT en compuestos que presentan tautomería ceto-enol.¹²⁻¹³

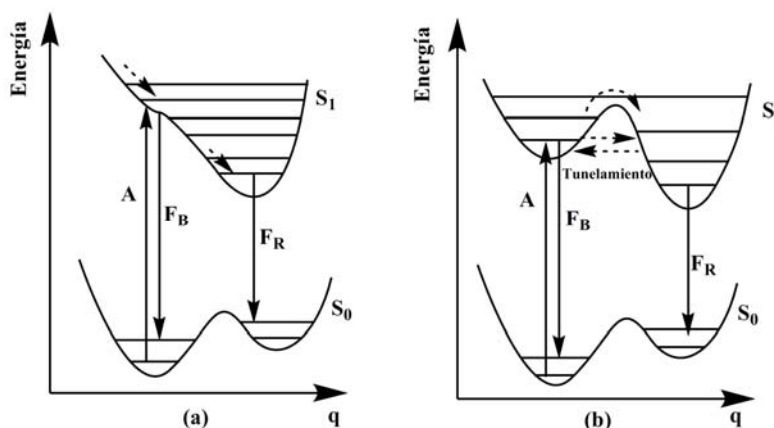


Figura 2.1. (a) Superficie de energía potencial sin barrera de energía y (b) superficie de energía potencial con barrera de energía (proceso activado y tunelamiento cuántico). A: absorción, F_B : fluorescencia azul, F_R : fluorescencia roja.

El Efecto isotópico H/D que se puede presentar en las reacciones de transferencia de protón (o átomo de hidrógeno) es una de las maneras comúnmente utilizadas para determinar la existencia de una barrera en la superficie de energía potencial. El cambio de energía del nivel vibracional debido al intercambio de hidrógeno por deuterio puede predecirse de acuerdo con el cambio de la masa de los átomos involucrados en la vibración, ya que la frecuencia vibracional, y por lo tanto, la energía del punto cero dependen de la masa reducida (ecuaciones 2.1 y 2.2). De acuerdo con la expresión para un modo normal de vibración los niveles de energía vibracionales están dadas por:

$$E_{vib,o} = h\nu_o \left(u + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(u + \frac{1}{2} \right) \quad (2.1)$$

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{y} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \quad (2.2)$$

donde ν_o es la frecuencia vibracional de equilibrio (o armónica), k es la constante de fuerza, μ es la masa reducida, m_1 y m_2 son la masa de los átomos involucrados en la vibración y u es el número cuántico vibracional, se puede observar que el nivel de energía vibracional para un enlace C–D posee un valor de energía inferior al nivel de energía vibracional de un enlace C–H. Lo expuesto anteriormente se representa en la curva de

energía potencial de la Figura 2.2. Esta figura nos muestra que la energía necesaria para romper el enlace C–D es mayor que la energía necesaria para romper el enlace C–H. Por consiguiente, si el proceso de transferencia de protón ocurre sobre una barrera energética, la velocidad de transferencia de protón (o deuterio) debe presentar un marcado efecto isotópico. Por el contrario, si las velocidades obtenidas para cada uno de los isótopos son iguales, se demuestra que el proceso de ESIPT no involucra una barrera energética.

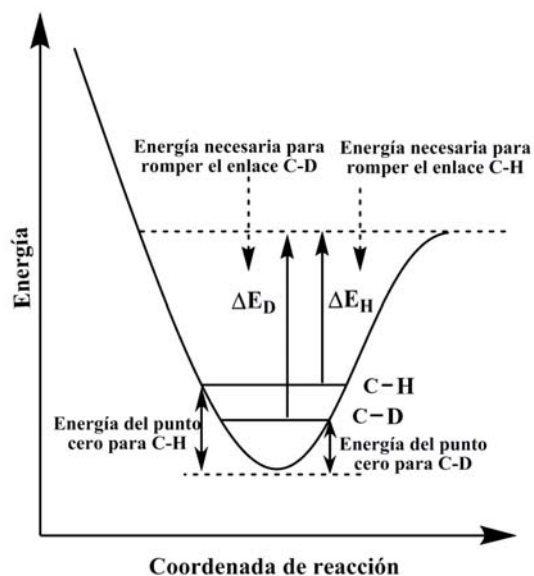


Figura 2.2. Representación de los niveles de energía vibracional de los enlaces C–H y C–D.

En la Figura 2.1 se presentaron los tipos de mecanismos por los cuales puede transcurrir el proceso de ESIPT. En el caso (b) el mecanismo de ESIPT puede ser de tunelamiento cuántico. Sin embargo, la probabilidad de tunelamiento es sensible al cambio de la masa de la partícula de acuerdo con la frecuencia vibracional $\nu_{H,D}$, y como resultado de esta dependencia, el intercambio de protón por deuterio mostraría una variación en la velocidad de transferencia. Esto se puede evidenciar de acuerdo con el modelo simplificado semiclásico,¹⁴⁻¹⁵ donde la expresión de la constante de tunelamiento está dada por:

$$k = \nu_{H,D} \exp \left[(-\pi a_o / \hbar) (2mU_o)^{1/2} \right] \quad (2.3)$$

donde $\nu_{H,D}$ es la frecuencia vibracional, m es la masa efectiva, a_o y U_o son el ancho y la altura de la barrera.

Otro de los procedimientos que se pueden utilizar en la determinación del mecanismo del proceso de ESIPT es realizar las medidas de velocidad de transferencia de protón excitando

el sistema con fotones de diferente frecuencia, de tal manera que el sistema acceda a diferentes niveles vibracionales, (en diferentes experimentos) dentro del primer estado electrónicamente excitado. En la Figura 2.3 se pueden observar dos perfiles de superficie de energía potencial en el primer estado excitado S_1 , donde la línea punteada corresponde a un proceso de ESIPT que transcurre sobre una barrera de energía potencial, mientras que la superficie representada por la línea sólida corresponde a un proceso que no transcurre sobre una barrera energética. Adicionalmente, como se puede apreciar por medio de las flechas verticales, el uso de dos fotones de diferente frecuencia ubica al sistema en diferentes niveles vibracionales dentro de la misma superficie de energía potencial. Por lo tanto, si el proceso de ESIPT ocurre sobre una barrera energética la velocidad de transferencia de protón desde el nivel vibracional superior (con exceso de energía vibracional) debería ser mayor comparada con la velocidad de transferencia de protón desde del nivel vibracional de menor energía.

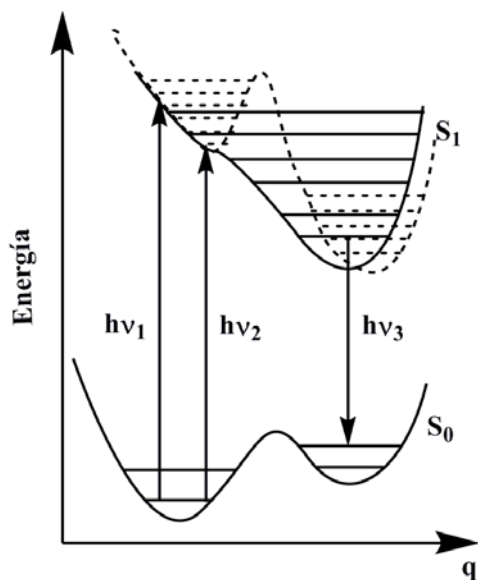


Figura 2.3. Representación de los diferentes niveles vibracionales a los cuales puede acceder el sistema cuando es excitado con dos fotones de diferente frecuencia.

Con base en lo descrito en esta sección y aprovechando que las bases de Schiff pertenecen a la gran variedad de compuestos orgánicos que presentan el proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado, además de otras propiedades fotoquímicas, en este trabajo nos propusimos sintetizar y estudiar dos compuestos pertenecientes a esta familia, el *o*-((fenilimino)metil)fenol y su compuesto análogo el 2-((naftalen-1-ilimino)metil)fenol, a los cuales nos referiremos de aquí en adelante como salicilidenanilina: SA y saliciliden-1-naftilamina: SN. Por esta razón, las siguientes secciones de este capítulo están enfocadas en esta clase de compuestos.

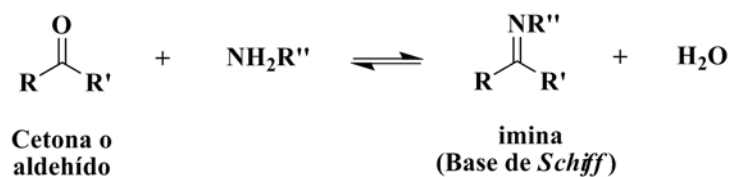
2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS BASES DE SCHIFF

Debido a su fotocromismo y al enlace de hidrógeno intramolecular, las bases de Schiff son algunos de los compuestos más importantes en la fotoquímica. El proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado presente en estos compuestos los convierte en sistemas interesantes como caso-estudio para estudios teóricos de dinámica molecular del primer estado electrónicamente excitado S_1 . Entre los diversos métodos conocidos de preparación de estos compuestos podemos nombrar la reacción de nitrilos con compuestos orgánicos, la deshidrogenación de aminas, la reacción de fenoles con nitrilos y la reducción parcial de compuestos carbono-nitrógeno.¹⁶ entre otros. Sin embargo, el método más sencillo y, tal vez, el más utilizado es la condensación de aldehídos con aminas primarias descubierto por Hugo Schiff hace más de 100 años. Es por esta razón, que estos compuestos también se conocen como bases de Schiff o aldiminas.

La elección de estos sistemas como objeto de estudio en la presente investigación se realizó de acuerdo con sus propiedades espectroscópicas de absorción; ya que estos compuestos presentan bandas de absorción con un alto coeficiente de absorción en la región ultravioleta-visible. Además, son compuestos de fácil obtención por medio de metodologías sintéticas tradicionales, las cuales presentan diversas ventajas, como son los altos rendimientos de reacción¹⁷⁻¹⁸ y la facilidad de adquisición de los reactivos de partida.

2.3.1. Estructura e importancia

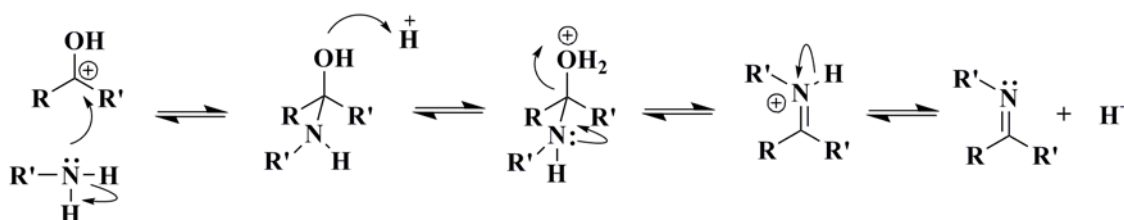
Las bases de Schiff, en general, son productos de la condensación de aminas primarias y aldehídos o cetonas, y son representadas por la fórmula general $R-HC=N-R'$, donde R y R' representan sustituyentes alquílicos o arílicos (Esquema 2.2). Las iminas N-sustituidas son denominadas frecuentemente como azometinas.



Esquema 2.2. Esquema general de la formación de las iminas.

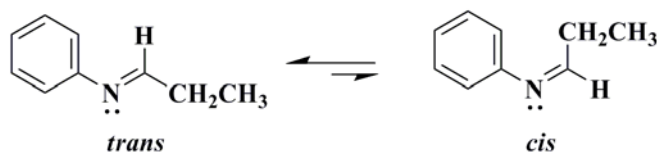
Las condiciones de reacción en la síntesis de iminas son muy importantes ya que el pH de la reacción es crítico, se necesita suficiente ácido para protonar el oxígeno del grupo

carbonilo, ya sea de una cetona o un aldehído y de esta manera formar el carbocatión. La condensación ocurre por medio del ataque nucleofílico de la amina al carbocatión, formando así una carbinolamina. La siguiente etapa de la reacción es la deshidratación de la carbinolamina por medio de la hidrólisis ácida, obteniéndose de esta manera la correspondiente imina (Esquema 2.3). Sin embargo, si el ácido está presente en un gran exceso la amina podría también sufrir protonación, lo cual detendría la reacción ya que las aminas protonadas pierden su poder nucleofílico y no se adicionarían al carbono carbonílico. Se ha determinado que el pH óptimo para ésta condensación se encuentra en el intervalo de 4 a 5.



Esquema 2.3. Mecanismo de la reacción de formación de iminas.

Otra característica importante de las bases de Schiff es que presentan isomería *cis/trans*, siendo generalmente el isómero más estable el que posee el grupo R más grande en la posición *trans*. Esto se puede apreciar en el ejemplo concreto de la *N*-(1-propiliden)anilina (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Isomería *cis/trans* presente en las iminas.

Otra propiedad presente en algunas bases de Schiff aromáticas es el fenómeno de fotocromismo. El fotocromismo se define como el cambio reversible de color de una especie debido a su exposición con radiación electromagnética. En la Figura 2.4 se representa el proceso de absorción de radiación de un compuesto fotocromático A mediante el cual se obtiene el compuesto fotocromático B. Gracias a las características de la especie B, la cual es una especie fotoquímicamente estable, el proceso es reversible y puede ser inducido por medio de un proceso térmico o fotoquímico. El fenómeno del fotocromismo ha sido ampliamente estudiado debido a su importancia en varios procesos químicos y

biológicos,¹⁹ además, de su relevancia y aplicación en la construcción de sensores²⁰⁻²¹ e interruptores (“switches”) moleculares.²²

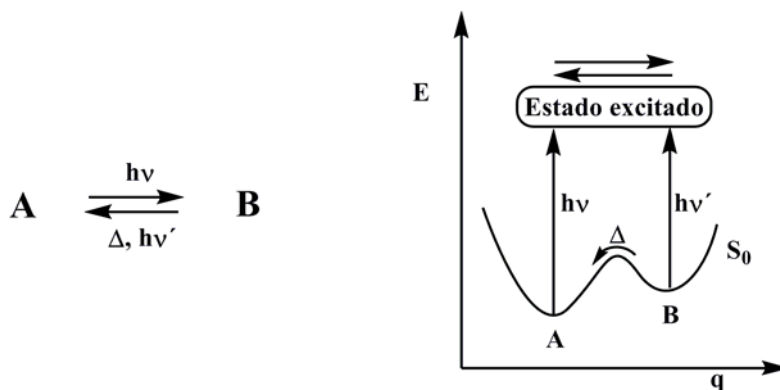


Figura 2.4. Reacción fotoquímica y diagrama de energía potencial del proceso de fotocromismo.

A partir del estudio de los procesos fotoquímicos de las bases de Schiff realizados con diferentes métodos espectroscópicos y acercamientos teóricos, se ha propuesto un mecanismo unificado para el proceso de fotocromismo, en el cual, el proceso de fotoisomerización involucra la transferencia de un protón desde el grupo *o*-hidroxilo al átomo de nitrógeno del grupo imino seguido por la reorganización del esqueleto molecular (Figura 2.5).

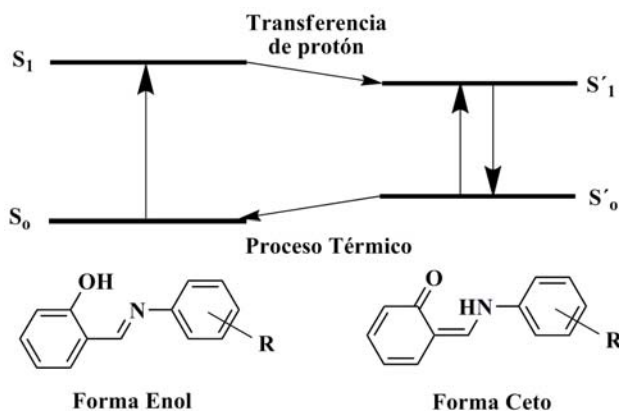


Figura 2.5. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómicos.

Las reacciones de transferencias de protón intramoleculares en fase sólida o líquida son de gran interés desde el punto de vista científico,²³⁻²⁵ así como aplicado.²⁶⁻²⁸ Las moléculas con grupos funcionales ácidos y básicos adyacentes son capaces de realizar la transferencia intramolecular del protón en el estado basal, y en muchos casos, la afinidad de éstos sitios

activos cambia una vez ha ocurrido la fotoexcitación, y como resultado, el proceso de transferencia intramolecular de protón también puede ocurrir en el estado excitado.

Las bases de Schiff aromáticas son una familia típica de especies fotocromáticas que presentan procesos de ESIPT y posteriormente, de isomerización *cis/trans* para formar un fotoproducto generalmente coloreado rojo-anaranjado. Además, el fotocromismo de estos compuestos se presenta tanto en su forma cristalina como en solución. Sin embargo, en solución, el producto final posee una existencia transitoria. El estudio de las reacciones fotocromáticas de la salicilidenanilina (SA) y algunos de sus derivados ha demostrado que en estos compuestos ocurre la transferencia del protón en el estado excitado correspondiente al tautomerismo enol–ceto, así como el reordenamiento estructural, el cual se manifiesta en la ruptura y formación del enlace de hidrógeno entre los átomos oxígeno y nitrógeno.²⁹ En la Figura 2.6 se presentan los diferentes conforméromos de posición involucrados en el proceso de ESIPT de SA.

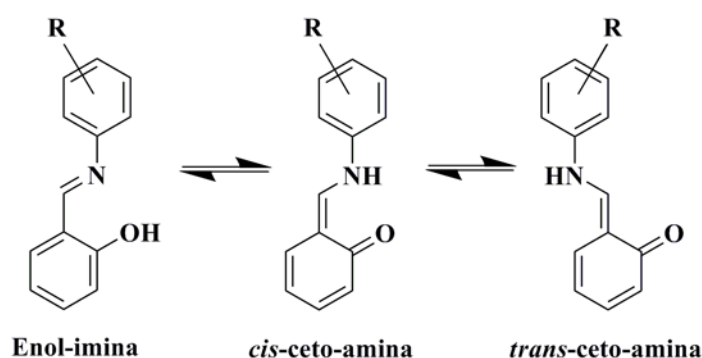


Figura 2.6. Serie de isómeros conformacionales de SA presentes en las reacciones fotocromáticas.

Gracias a estas interesantes propiedades fisicoquímicas las bases de Schiff son algunos de los compuestos más importantes, no sólo en la química orgánica, donde han sido ampliamente utilizadas como precursores de compuestos heterociclos complejos, sino también en la fotoquímica,³⁰⁻³⁷ donde han sido objeto de estudio de un gran número de procesos fotoinducidos.

2.4. ANTECEDENTES DE LA FOTOQUÍMICA DE LAS BASES DE SCHIFF

Las bases de Schiff que presentan un enlace de hidrógeno intramolecular representan un grupo especial de sistemas moleculares en los cuales ocurren dos fenómenos interesantes: la transferencia intramolecular de un protón en el estado excitado y el fotocromismo. Debido a que la salicilidenanilina presenta ambos procesos fotoquímicos, este compuesto

ha sido ampliamente estudiado tanto en el estado basal como en el estado excitado por medio de diversas técnicas espectroscópicas.

El mecanismo general del fotocromismo de la SA y algunas bases de Schiff similares se describe en detalle a continuación.^{24,29,38-55} La forma enol en el estado basal es excitada al primer singulete excitado desde el cual el protón hidroxílico es rápidamente transferido al átomo de nitrógeno imínico. La geometría resultante corresponde al tautómero *cis*-ceto fluorescente (también es un estado ($\pi-\pi^*$)) el cual puede relajarse hacia el estado basal del isómero *trans*-ceto (tautómero fotocromático)). Como el decaimiento del estado excitado de la forma enol es ultrarrápido, el espectro de emisión del estado estacionario es dominado por el tautómero *cis*-ceto el cual presenta un tiempo de vida superior a los diez picosegundos^{29,38-40,42-48,50,53-56} (Figura 2.7).

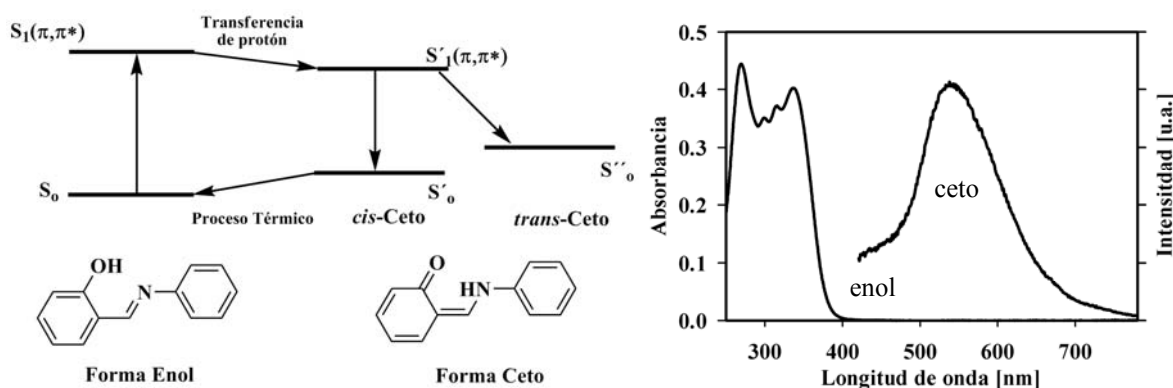


Figura 2.7. Diagrama de correlación de energía de los procesos foto- y termocrómico y espectro de absorción-emisión estático de SA.

En las últimas décadas el desarrollo de las técnicas ultrarrápidas ha permitido la observación directa de la dinámica de la transferencia del protón en un gran número de sistemas moleculares.⁵⁷⁻⁷¹ Gracias a estas técnicas varios detalles de la fotoquímica de las bases de Schiff han sido elucidados en los últimos años. En el 2005 el grupo de Ziólek realizó un estudio con resolución temporal de la fotoquímica de la SA por medio de la técnica de absorción transitoria,²⁹ donde se escogieron como sistemas de estudio la salicilidenanilina, la salicilaldehído-azina (SAA) y la *N,N*-bis(saliciliden)-*p*-fenilidendiamina (BSP) (Figura 2.8). Los resultados obtenidos mostraron que las señales de absorción transitoria y de emisión estimulada asignadas a la forma *cis*-ceto aparecen en el intervalo de su resolución temporal de 50 fs. Los valores de decaimiento de 6.8 ± 1.1 ps en solución de acetonitrilo son congruentes con estudios previos citados en la literatura^{46-48,51-52,56} (absorción para $\lambda < 530$ nm y emisión estimulada para $\lambda > 530$ nm).

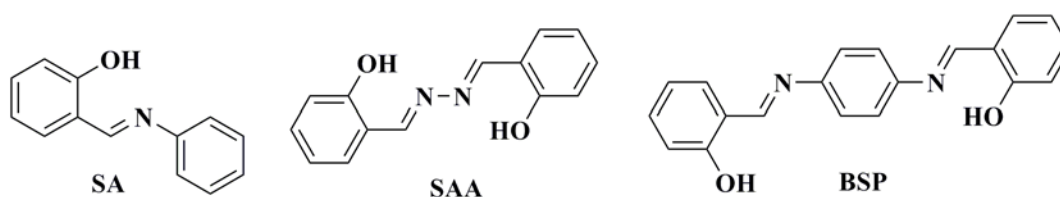


Figura 2.8. Estructuras de los compuestos SA, SAA y BSP.

A pesar de los marcados esfuerzos utilizando la técnica de absorción transitoria no ha sido posible detectar el estado "previo" de la transferencia de protón; debido principalmente a la congestión espectral. Por consiguiente, no ha sido posible asignar una región del espectro de absorción correspondiente a la transición tipo $S_1 \leftarrow S_n$ del estado molecular de la forma enol preliminar al proceso de ESIPT. Es importante hacer énfasis que aunque existen publicados algunos trabajos enfocados en el estudio de la fotoquímica de las bases de Schiff, aspectos críticos de la fotoquímica ultrarrápida del proceso aún se encontraban sin dilucidar hasta el presente trabajo. Por ejemplo, todavía no se sabe con completa certeza si el proceso de transferencia del protón transcurre a través de una barrera energética en la coordenada de reacción.

Por otro lado, por medio de metodologías *ab initio* y de dinámica molecular se han realizado estudios teóricos de la SA y algunos de sus análogos. Sin embargo, los resultados obtenidos para algunas bases de Schiff pertenecientes a la misma familia de SA han mostrado marcadas diferencias especialmente en el mecanismo de reacción por el cual transcurre la ESIPT. El estudio teórico del proceso de ESIPT en SA realizado por Zgierski y Grabowska⁷² predijo la existencia de una barrera de energía potencial y que el estado enol ($\pi-\pi^*$) corresponde a un mínimo local en dicha superficie. Por medio del nivel de teoría CIS/6-31G(d), la energía de activación calculada fue 7.2 kcal/mol, mientras que para la misma geometría del estado de transición utilizando la metodología TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) se calculó una barrera energética mucho menor de 3.2 kcal/mol. Los calculos también establecieron un marcado efecto isotópico en las velocidades de reacción, donde la sustitución del átomo de hidrógeno hidroxílico por deuterio disminuye la velocidad de reacción aproximadamente cuatro veces (30 fs para el hidrógeno y 115 fs para deuterio).

Posteriormente, Gelabert y colaboradores,¹³ utilizando cálculos a un nivel de teoría HF y DFT para el estado electrónico basal (S_0) y las metodologías CIS y TD-DFT combinados con simulaciones de dinámica cuántica molecular para el estado excitado de la saliciliden metilamina (SMA), determinaron que el perfil energético a través de la coordenada de reacción de esta molécula no involucra una barrera energética y de esta manera, concluyeron que no existe un mínimo local en la geometría de forma enol en el primer estado electrónicamente excitado. Los resultados obtenidos en el estudio del efecto

isotópico por medio de cálculos de dinámica cuántica molecular predijeron valores para la velocidad de reacción menores que los valores calculados por Zgierski y Grabowska (11 fs para el hidrógeno y 25 fs para deuterio).

Con base en lo expuesto en este capítulo acerca de la fotoquímica de las bases de Schiff, la primera parte de esta tesis doctoral se enfocó tanto en el estudio de la dinámica como en la elucidación del mecanismo del proceso de transferencia de protón en el estado excitado de dos bases de Schiff por medio de la técnica de suma de frecuencia con resolución de femtosegundos “*fluorescence up-conversion*”. La elección de esta técnica se debe principalmente a que es una metodología que resuelve el problema de congestión espectral propia de otras técnicas y por lo tanto, se puede realizar la caracterización del proceso de ESIPT mediante el seguimiento de la emisión molecular durante la transformación de las especies involucradas en el proceso.

Los compuestos seleccionados como objeto de estudio fueron la salicilidenanilina **1**, la saliciliden-1-naftilamina (SN) **2**, y sus respectivas formas monodeuteradas **3** y **4**. En la Figura 2.9 se presentan las estructuras químicas de SA y SN, así como las correspondientes estructuras deuteradas.

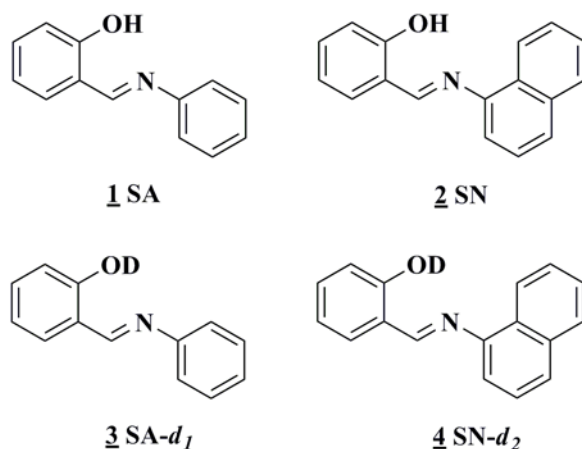


Figura 2.9. Estructuras moleculares de las bases de Schiff objeto de estudio.

El estudio de fluorescencia con resolución temporal realizado en esta primera parte de la investigación se presenta de manera resumida en las siguientes cuatro etapas:

1. Detección y seguimiento del decaimiento del estado electrónicamente excitado de la forma enol.
2. Estudio del efecto isotópico en el proceso de ESIPT. Estos estudios se realizaron sobre los compuestos SA, SN y sus respectivas formas hidroxil-deuteradas.

3. Estudio del efecto del exceso de energía vibracional en el proceso ESIPT. Este estudio de llevo a cabo sobre el compuesto 2 por medio de la fotoexcitación con pulsos láser de diferente longitud de onda.
4. Estudio de la anisotropía de emisión de los compuestos 1 y 2. Éste estudio se realizó para determinar si la evolución del estado excitado durante la transferencia del protón implicaba cambios en la orientación del momento dipolar de transición.

2.5. OBJETIVOS

2.5.1. Objetivos generales

Estudiar el mecanismo y la dinámica molecular del proceso de transferencia intramolecular de protón desde el grupo hidroxilo (-OH) al grupo imino (-C=N-) de la salicilidenanilina y la saliciliden-1-naftilamina en el primer estado electrónicamente excitado.

2.5.2. Objetivos específicos

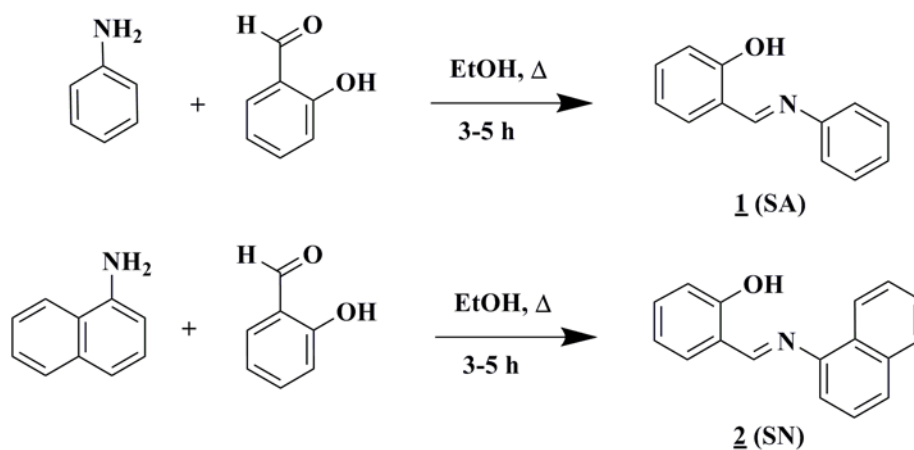
- Realizar la síntesis de la salicilidenanilina y la saliciliden-1-naftilamina.
- Llevar a cabo la deuteración de las respectivas bases de Schiff.
- Caracterizar cada uno de los compuestos sintetizados mediante diversas técnicas espectroscópicas como IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN unidimensional, UV-Vis y espectrometría de masas.
- Realizar la primera detección y seguimiento de la forma enol S_1 ($\pi-\pi^*$).
- Determinar el mecanismo de la ESIPT por medio de dos experimentos
 1. Estudio el efecto isotópico.
 2. Estudio de la influencia de la energía vibracional de exceso
$$h\nu = \Delta E (S_0 - S_1) + \Delta E (V_n - V_0)$$
- Generación de datos confiables y precisos sobre la dinámica molecular en estados excitados en dos sistemas modelos.

2.6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.6.1. Síntesis de las aldiminas 1 y 2.

El estudio del proceso de transferencia intramolecular de protones en el estado excitado inició con la síntesis de las bases de Schiff seleccionadas como objeto de estudio.

Procedimiento general:^{50,73-74} soluciones equimolares de las respectivas aminas (1.0 mmol) con el 2-hidroxibenzaldehído (1.0 mmol) en 15 mL de etanol seco fueron calentadas a reflujo durante 3-5 horas. El etanol fue destilado y el residuo recristalizado dos veces en etanol (Esquema 2.5). Las estructuras químicas de los compuestos fueron confirmadas por medio de las técnicas espectroscópicas de IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN unidimensional, UV-Vis y espectrometría de masas. Los datos espectroscópicos obtenidos son perfectamente comparables con resultados presentados en diferentes estudios experimentales.^{50,73-74} En el Apéndice 3 se presenta de manera completa la metodología experimental, el tratamiento de los disolventes utilizados en este estudio y las asignaciones espectroscópicas de los sistemas sintetizados.



Esquema 2.5. Síntesis de las bases de Schiff SA y SN.

2.6.2. Espectroscopia del estado estacionario

Todas las medidas espectroscópicas fueron realizadas a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ \text{C}$) en acetonitrilo de calidad HPLC (Aldrich). Los espectros de absorción, emisión y excitación del estado estacionario fueron adquiridos en una celda de cuarzo de 1 cm con los espectrofotómetros Cary-50 y Cary Eclipse (Varian), respectivamente. Los espectros de emisión y excitación se adquirieron con una apertura de 5 mm.

Ti:zafiro, se hace pasar por un compresor de prismas de sílice fundida antes de doblar su frecuencia en el primer cristal de BBO de 0.5 mm. El segundo armónico es separado del pulso fundamental remanente por medio del espejo dicróico DM_1 y su polarización se ajusta con un plato de ondas ($\lambda/2$) antes de ser enfocado a la celda de flujo de 1 mm que contiene la muestra. La fluorescencia resultante es recolectada por medio de un par de espejos parabólicos y enfocada al segundo cristal de BBO de 0.5 mm, donde de manera simultánea, es enfocado el pulso de compuerta con polarización vertical y el cual es temporalmente retrasado por medio de la etapa de retraso. La señal resultante de la suma de frecuencias es enfocada con un lente (de 10 cm de distancia focal) al monocromador doble (Oriel) y detectada por medio de un tubo fotomultiplicador. La función de respuesta de nuestro sistema láser se midió por medio de un esquema de correlación cruzada entre el pulso de compuerta y el esparcimiento Raman del pulso de inicio en acetonitrilo utilizando la misma celda de flujo. La función de respuesta (IRF) utilizada en estos experimentos fue de $180 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$ a la mitad del ancho de banda (FWHM) para los experimentos realizados con longitud de onda de excitación de 385 nm y de $210 \pm 10 \text{ fs}$ para los experimentos con 415 nm de excitación. Las trazas de fluorescencia por suma de frecuencias fueron modeladas como decaimientos multiexponenciales convolucionados analíticamente con la función de respuesta del instrumento. Las curvas de decaimiento de emisión con resolución temporal fueron adquiridas con una solución con concentración de $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ para SA y $2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ para SN, para obtener una absorbancia de 0.4 y 1.2, respectivamente, a la longitud de onda de excitación. La influencia de la concentración se verificó en el intervalo de concentración de $3.0 \times 10^{-4} - 6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ para SA y SN, donde no se observaron cambios en la forma del espectro de absorción. En los experimentos con las muestras deuteradas se utilizó acetonitrilo anhidro, y las soluciones de las bases de Schiff se mantuvieron aisladas del aire por medio de la inyección de nitrógeno seco a la solución durante los experimentos.

2.7. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.7.1. Síntesis de las aldminas 1 y 2.

Los compuestos 1 y 2 fueron aislados como sustancias cristalinas y los rendimientos de reacción fueron del 98% antes de realizar las respectivas recrystalizaciones. Los espectros de IR muestran las bandas características del grupo imino, vibración de tensión C=N, en 1616 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} para SA y SN, respectivamente, así como la ausencia de la banda de tensión C=O del aldehído precursor alrededor de 1668 cm^{-1} y las bandas de tensión N-H alrededor de $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ de la anilina y la naftalen-1-amina. (Figura 2.10).

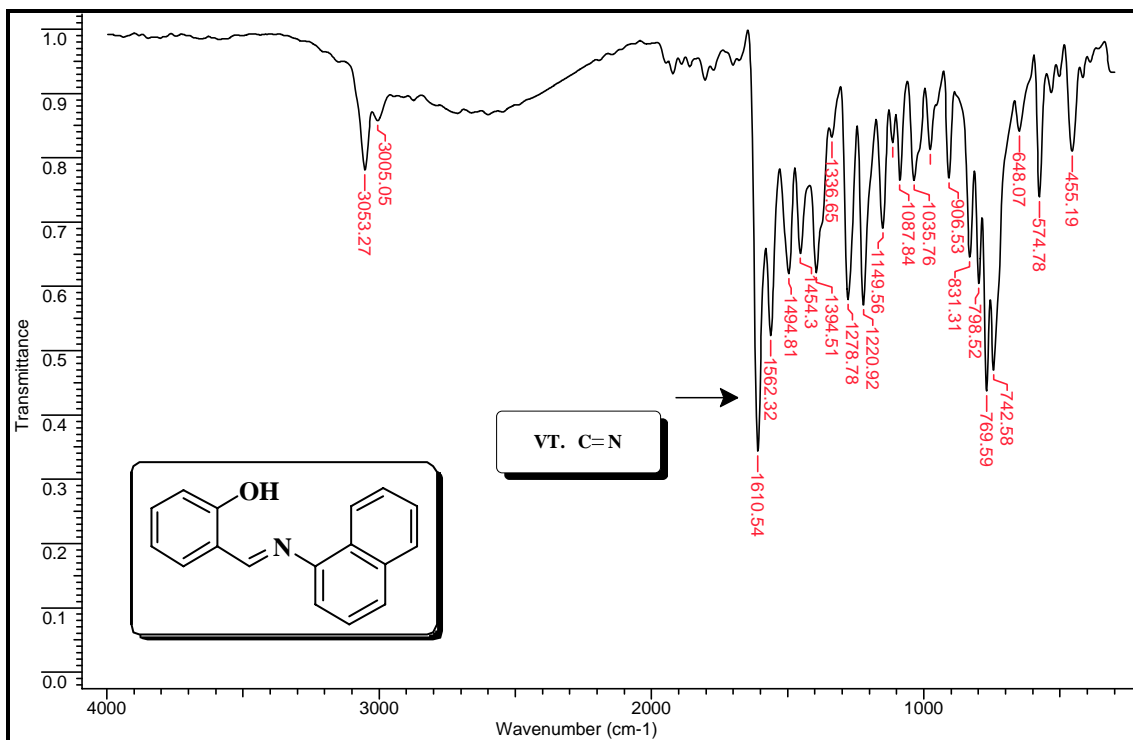
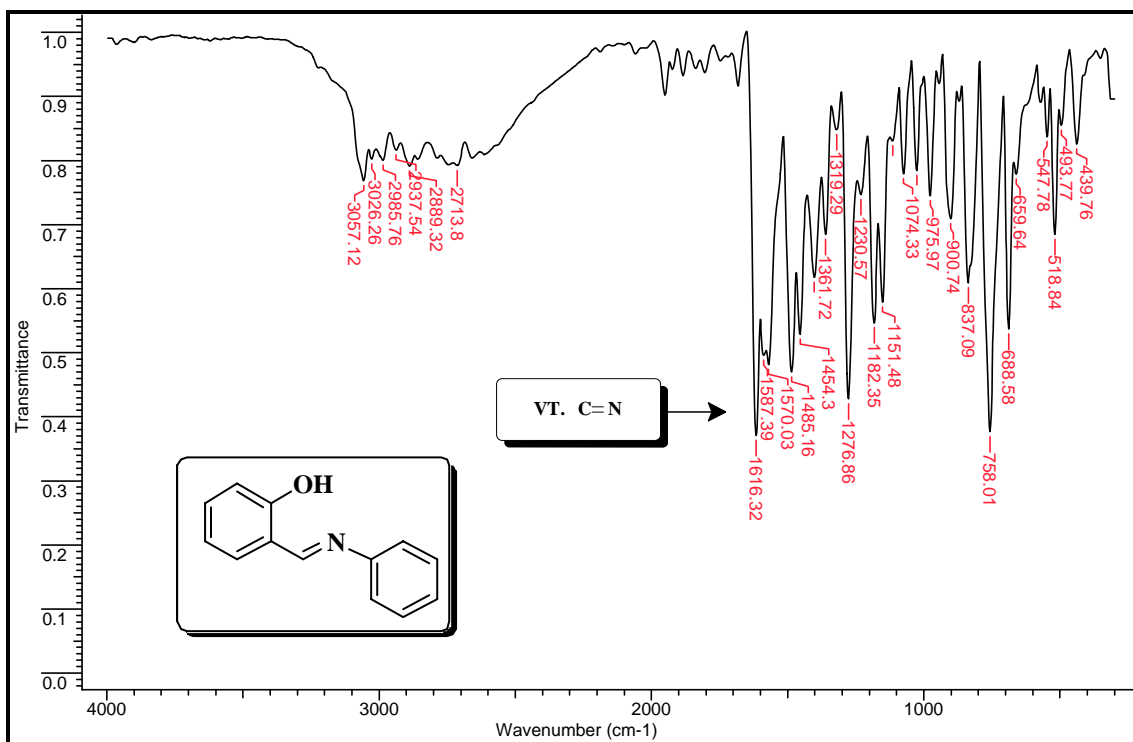


Figura 2.10. Espectros de Infrarrojo de SA y SN.

2.7.2. Salicilidenanilina **1**

El espectro de ^1H -RMN muestra claramente las señales características generadas por los protones aromáticos en la región de 7.50 a 6.80 ppm. Sin embargo, la asignación de todas las señales no se pudo realizar debido a que algunos acoplamientos de los protones del anillo anilínico se encuentra superpuestos con las señales de los protones del anillo fenólico.

Como característica general de las iminas podemos apreciar un singulete a 8.63 ppm que integra en una unidad y que corresponde al protón imínico 8 (HC=N). La señal del protón hidroxílico aparece a 13.20 ppm como un singulete ancho. En la región de 6.98 a 6.91 ppm se observa un triplete de dobletes que integra también para una unidad correspondiente al protón 2, el cual se encuentra en posición "para" respecto al grupo hidroxilo del anillo fenólico. Por último, observamos un doblete en 7.04 ppm que corresponde al protón 6.

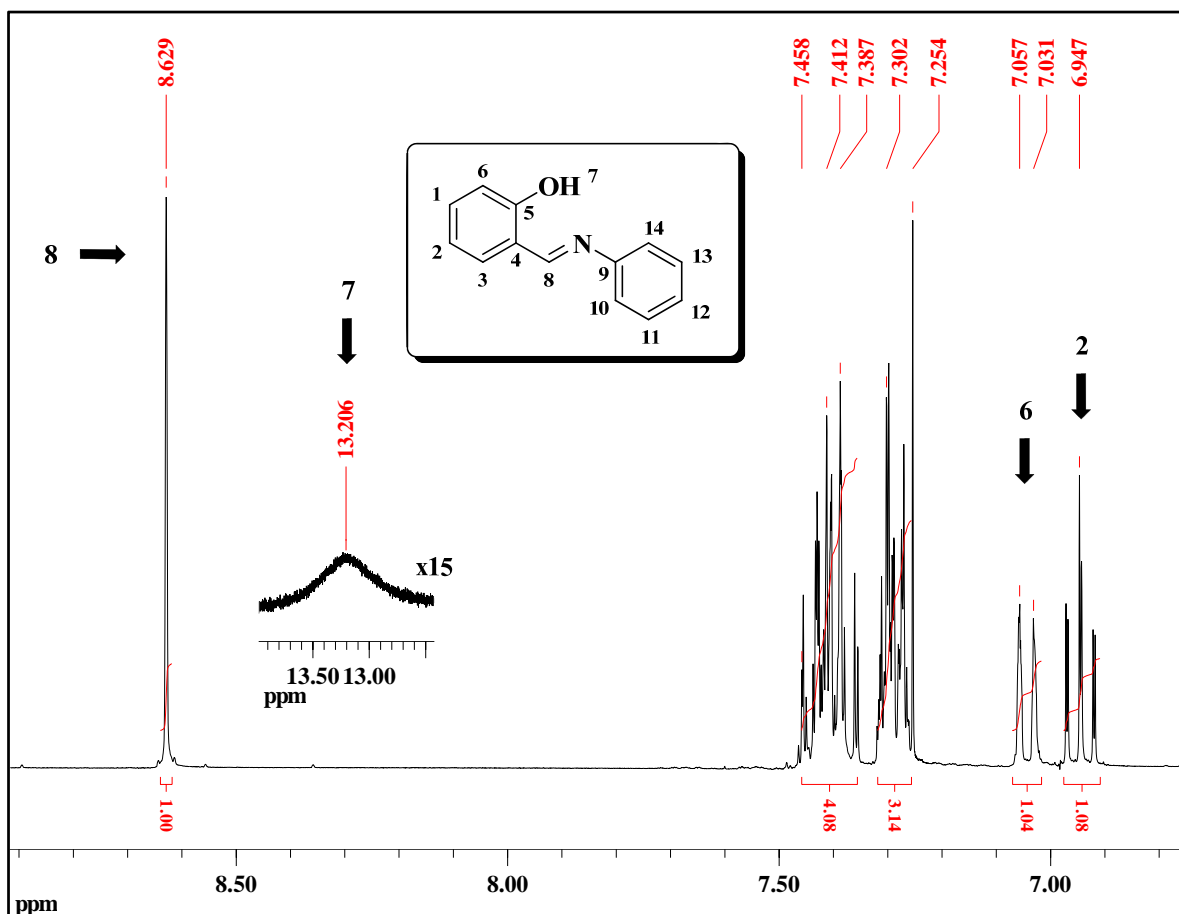


Figura 2.11. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz) de SA.

En el espectro de ^{13}C -RMN se pueden observar las señales características de los carbonos aromáticos entre 161–110 ppm. La señal correspondiente al carbono imínico del doble enlace $-\text{C}=\text{N}-$ aparece a 163.5 ppm, mientras que los picos correspondientes a los carbonos C-5, C-9 y C-4 se observan a 160.9, 148.3 y 119.0 ppm, respectivamente.

Los picos observados a 120.9 ppm y 129.2 ppm fueron asignados a los carbonos en posición *orto* (C-10 y C-14) y *meta* (C-11 y C-13), mientras que la señal a 126.8 ppm corresponde al carbono en posición *para* del anillo anilínico. Las señales correspondientes de los carbonos del anillo fenólico, aparecen en 117.0 (C-6), 132.9 (C-1), 132.0 (C-3) y 118.8 (C-2).

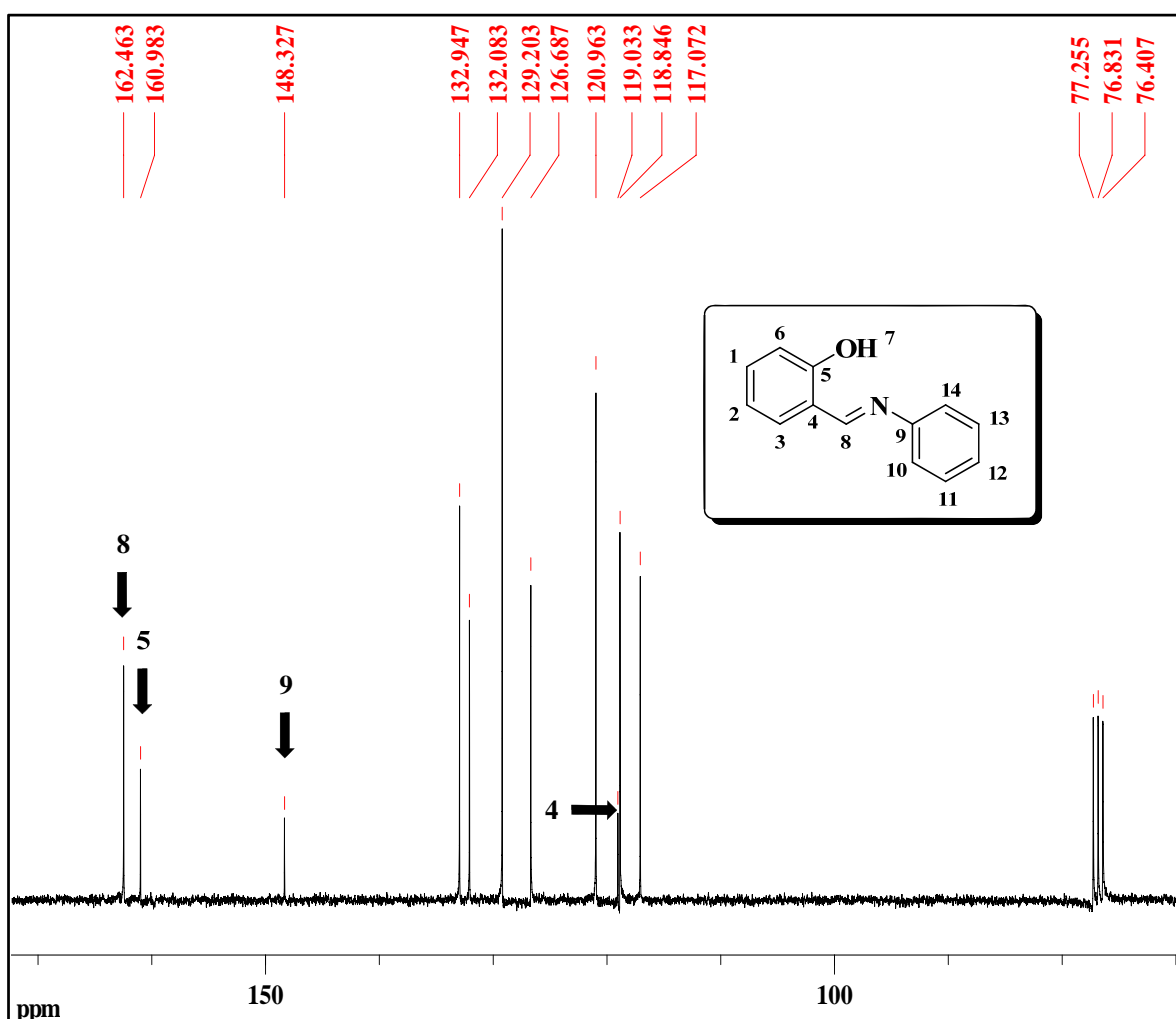


Figura 2.12. Espectro de ^{13}C -RMN (75 MHz) de SA.

2.7.3. Saliciliden-1-naftilamina **2**

Como una clara diferencia con el espectro de ^1H -RMN del compuesto **1**, en el espectro de protones de la saliciliden-1-naftilamina presentado en la Figura 2.13 se pueden observar las señales correspondientes a los protones del naftaleno.

El singulete en 8.73 ppm corresponde al protón imínico 8 ($\text{HC}=\text{N}$), mientras que la señal del protón hidroxílico se puede observar en el recuadro como un singulete ancho con un desplazamiento químico de 13.35 ppm. Al igual que en el compuesto anterior, las señales de los protones 2 y 6 del anillo fenólico aparecen como un triplete de dobletes en 7.00 ppm y un doblete en 7.15 ppm, respectivamente. Las señales correspondientes a los protones 17, 12 y 14 se observan como un doble doblete a 8.26 ppm, un doble doblete a 7.90 ppm y un doblete a 7.81 ppm, respectivamente.

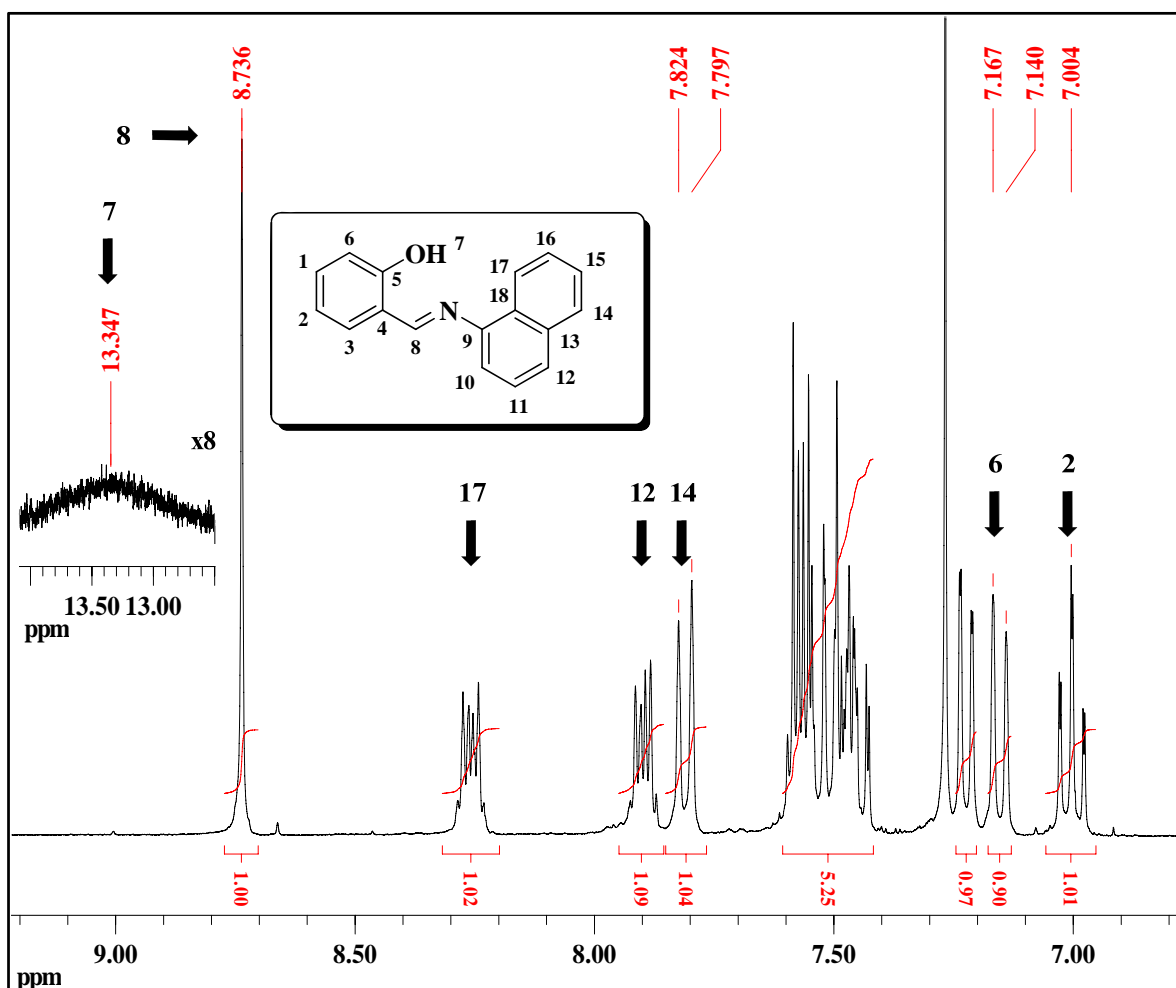


Figura 2.13. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz) de SN.

De manera análoga con el espectro de carbono de SA, el espectro de ^{13}C -RMN de SN muestra claramente las señales características de los carbonos aromáticos entre 164–110 ppm. De igual forma, se pueden apreciar las señales correspondientes al carbono imínico del doble enlace $-\text{C}=\text{N}-$ a 163.6 ppm y de los carbonos C-5, C-9 y C-4 161.2, 146.9 y 119.5 ppm, respectivamente.

Las señales de los carbonos del anillo bencénico aparecen en la región aromática junto con los carbonos del naftaleno. Sin embargo, las señales correspondientes de los carbonos del anillo fenólico aparecen en 117.3 (C-6), 132.3 (C-1), 133.4 (C-3) y 119.2 (C-2), mostrando una clara correspondencia con el espectro de ^{13}C -RMN de SA. Por otro lado, los picos observados a 134.0 (C-18) y 128.2 (C-13) ppm fueron asignados a los carbonos cuaternarios del naftaleno

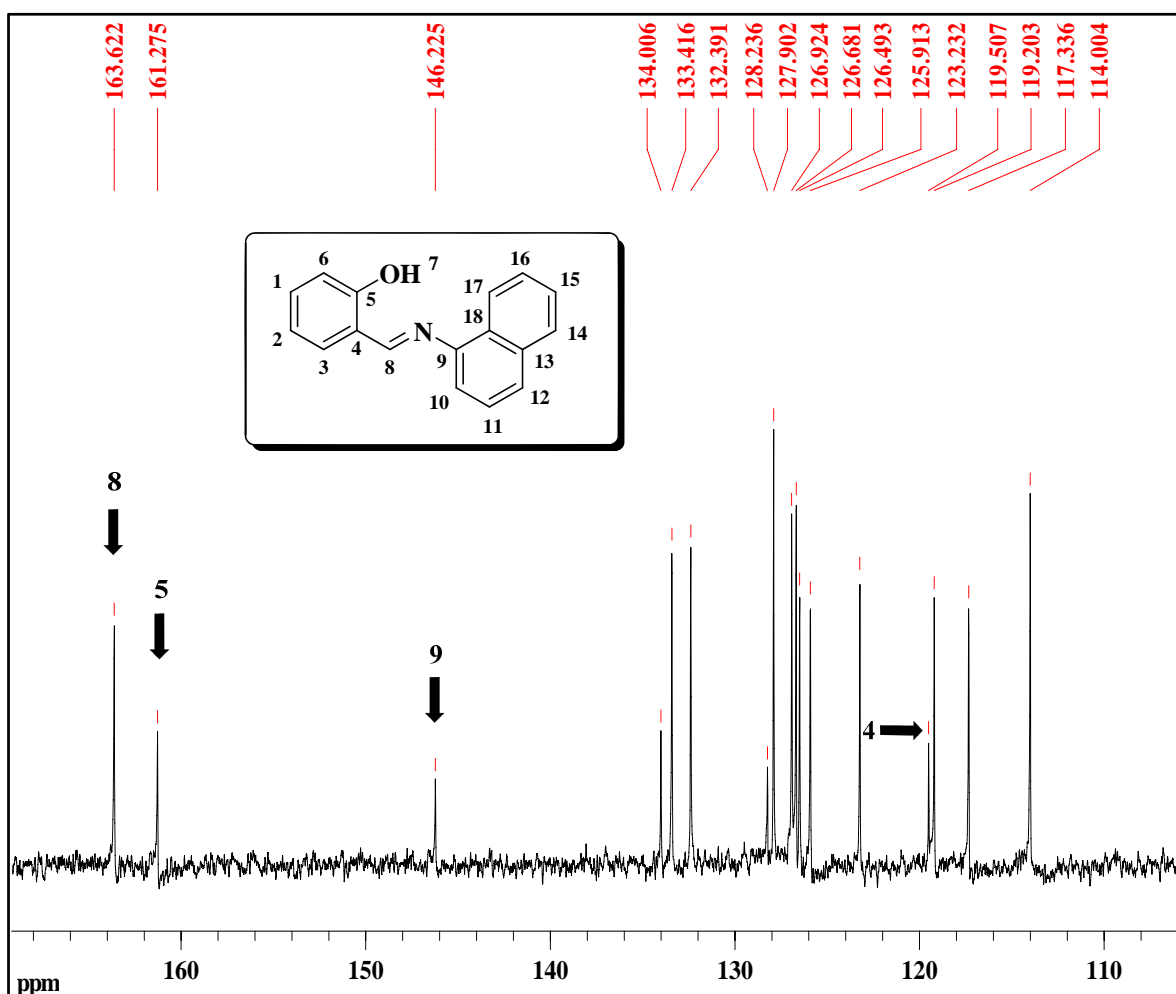
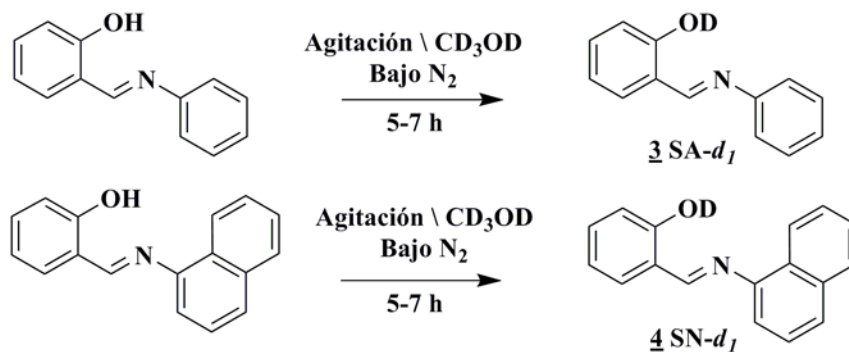


Figura 2.14. Espectro de ^{13}C -RMN (75 MHz) de SN.

2.7.4. Deuteración de las aldminas SA 1 y SN 2

Como se había mencionado anteriormente, uno de los objetivos fundamentales de la presente investigación fue el estudio del efecto isotópico en el proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado excitado. Por consiguiente, en la siguiente etapa de esta investigación se realizó la deuteración de SA y SN por medio de la metodología descrita a continuación.

Procedimiento general:⁷⁶ Soluciones de SA y SN en CD₃OD seco fueron introducidas en un sistema cerrado equipado con un agitador mecánico y un flujo constante de N₂ seco. Después de 7 horas de vigorosa agitación y la evaporación del disolvente por medio de vacío se obtuvieron los compuestos monodeuterados en el grupo hidroxílico (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Deuteración de SA y SN.

Para corroborar la reacción de intercambio de protón por deuterio se adquirieron los respectivos espectros de ¹H-RMN de los compuestos **3** y **4**, en los cuales no se observaron las señales de los protones hidroxílicos a 13.20 ppm y 13.35 ppm para SA y SN, respectivamente. Este resultado indicó que la deuteración había transcurrido (Figura 2.15). Sin embargo, como se puede apreciar en los correspondientes espectros de ¹H-RMN de los compuestos **1** y **2** de las Figuras 2.12 y 2.14 (especies protonadas), las señales de los protones hidroxílicos son anchas y débiles, siendo casi imperceptible en el caso de la salicilidenanilina (la señal se presenta ampliada 15 veces) debido al rápido intercambio entre los átomos de oxígeno y nitrógeno. Caso contrario al espectro de ¹H-RMN de la saliciliden-1-naftilamina donde la banda sí se alcanza a observar. En este contexto, los resultados obtenidos por medio de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones de las formas deuteradas no son completamente conclusivos.

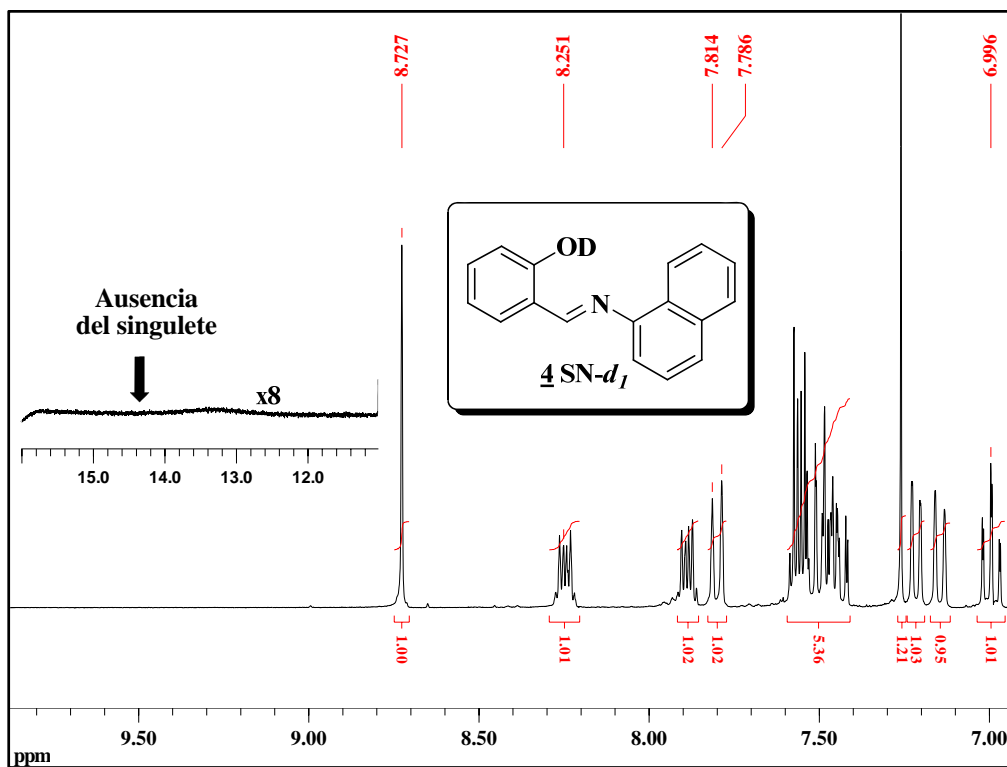
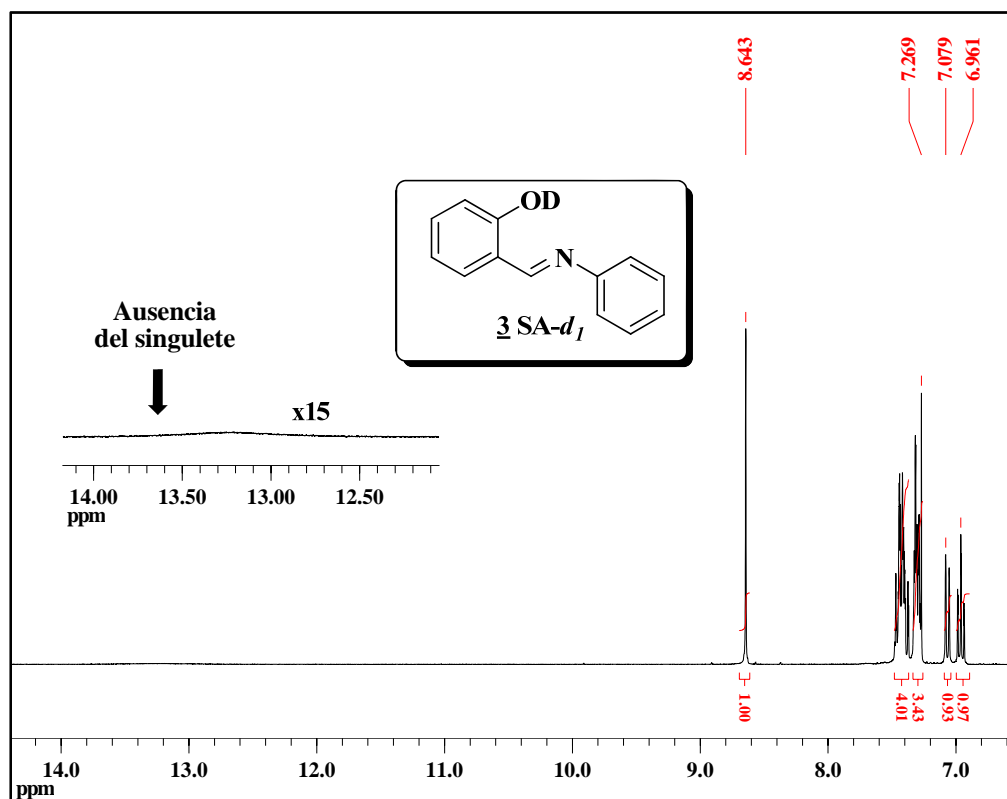


Figura 2.15. Espectros de ^1H -RMN (300 MHz) de SA- d_1 y SN- d_1 .

Para poder confirmar de manera inequívoca la sustitución del átomo de hidrógeno por el átomo de deuterio en SA- d_1 y SN- d_1 se adquirieron los respectivos espectros de ^2H -RMN. Los espectros de la Figura 2.16 presentan una única señal presente en los valores de desplazamientos químicos correspondientes al protón del grupo O-H para SA y SN, confirmando de esta manera el proceso de deuteración.

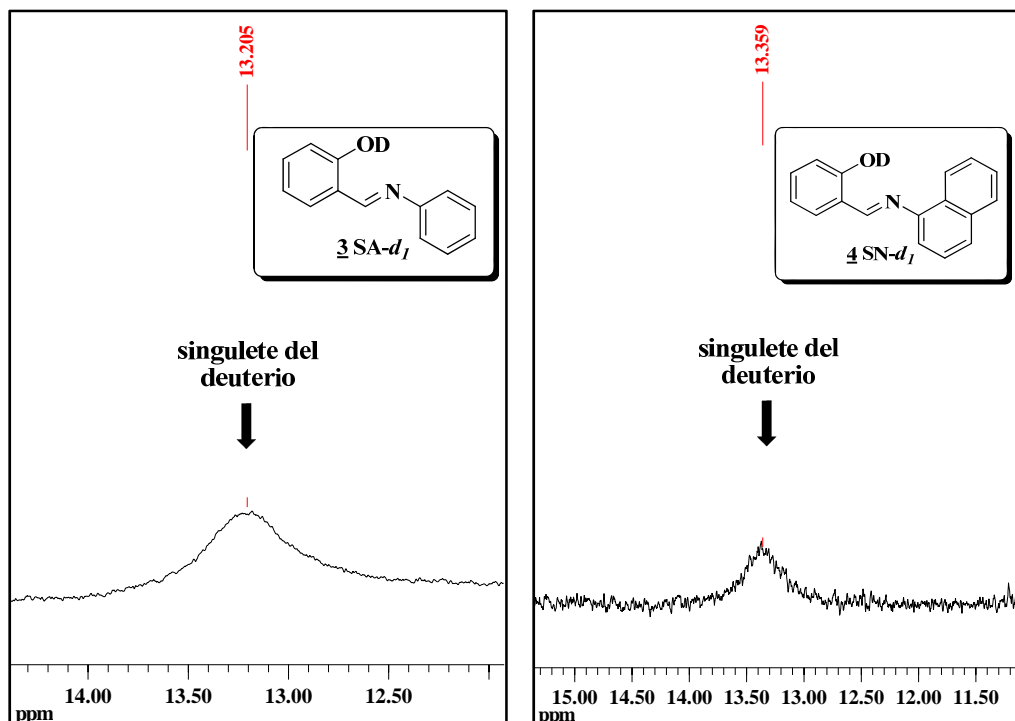


Figura 2.16. Espectros de ^2H -RMN (300 MHz) de SA y SN.

Una vez sintetizadas y caracterizadas las diferentes bases de Schiff, tanto protonadas como deuteradas, procedimos a realizar el estudio espectroscópico por medio de la técnica de suma de frecuencias con resolución de femtosegundos. Los detalles del estudio espectroscópico realizado son el tema de la siguiente sección.

2.7.5. Espectroscopia del estado estacionario

En la Figura 2.17 se presentan los espectros de absorción, emisión y excitación en el estado estacionario de SA **1** y SN **2** en solución de acetonitrilo. Los espectros de emisión de fluorescencia y excitación se midieron con una longitud de onda de excitación de 360 nm y detectando la emisión a 570 nm.

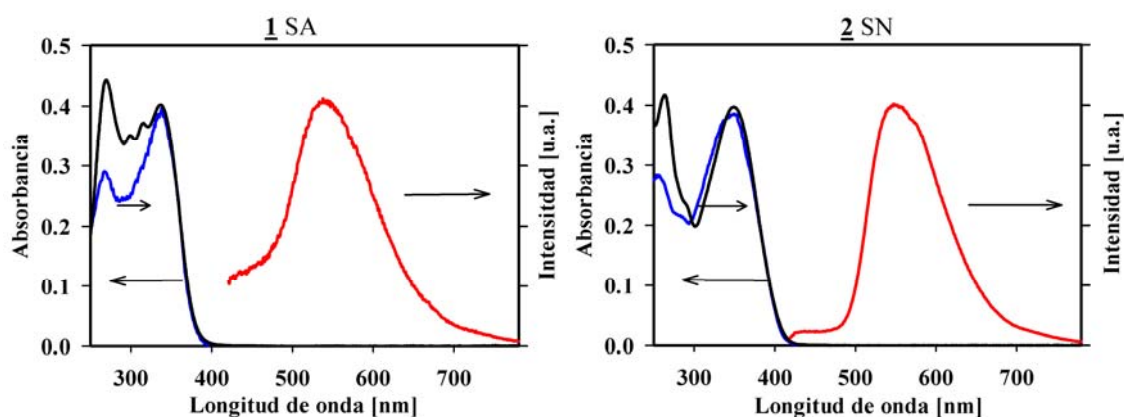


Figura 2.17. Espectros de absorción (línea negra), emisión (línea roja) y excitación (línea azul) de SA y SN. λ_{exc} : 360 nm y λ_{fluor} : 570 nm, respectivamente.

Estudios previos realizados en ambos compuestos en solución de acetonitrilo han establecido que el tautómero responsable de la absorción del estado basal es la forma enol y que la primera banda con fuerza de oscilador significativa corresponde a una transición (π - π^*), con máximos a 337 nm para SA y 350 nm para SN.^{29,50,70} Los espectros de emisión de fluorescencia de los dos compuestos muestran un gran desplazamiento de Stokes de 11051 cm^{-1} para SA ($\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$) y de 10289 cm^{-1} para SN ($\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$). En ambos casos, la banda principal en el espectro estacionario corresponde a la emisión desde el tautómero *cis*-ceto formado después de la transferencia fotoinducida del protón.^{29,38,46-48,50} Adicionalmente, en ambos espectros se puede apreciar que además de la banda principal de emisión se detecta una pequeña cantidad de fluorescencia en el intervalo de 400–500 nm. Esta banda débil ha sido asociada con especies emisivas que preceden la aparición del tautómero fluorescente *cis*-ceto.^{46,48,70} Es importante mencionar que el objetivo principal de nuestra investigación fue el estudio de la emisión con resolución temporal en esta zona espectral.

2.7.6. Espectroscopia con resolución temporal

En la Figura 2.18 se pueden observar los resultados obtenidos tanto para SA como para SN por medio de la técnica de suma de frecuencias detectando la fluorescencia a ambos lados de la banda principal de emisión de la forma *cis*-ceto. Estas curvas de decaimiento fueron adquiridas en solución de acetonitrilo en un intervalo de decenas de picosegundos para dos longitudes de onda representativas. En el caso de SA se utilizó una longitud de onda de excitación de 385 nm, mientras que la fluorescencia se detectó a 510 nm (principal) y a 605

nm (recuadro). En el caso de SN se utilizó la misma longitud de onda de excitación pero la fluorescencia fue detectada a 525 nm (principal) y 625 nm (recuadro). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes de los decaimientos multiexponenciales.

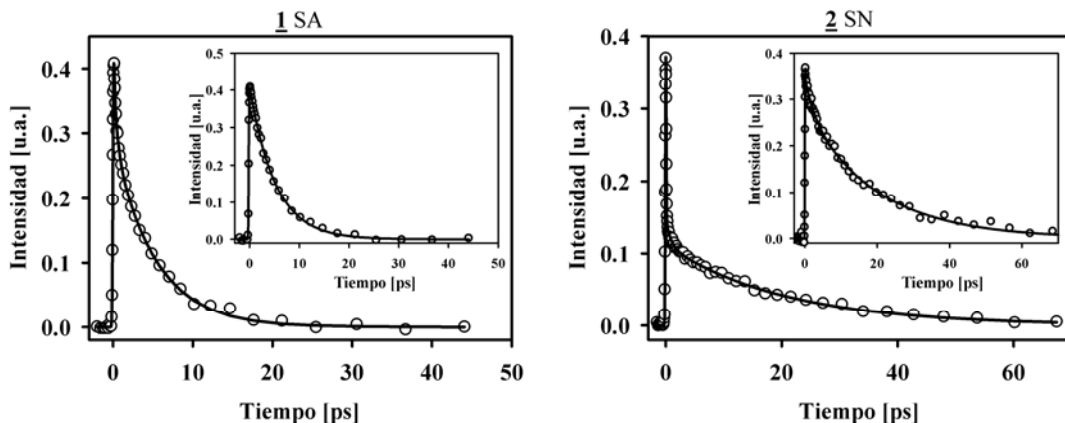


Figura 2.18. Decaimientos largos de fluorescencia de SA y SN en solución de acetonitrilo. λ_{exc} : 385 nm para SA y SN.

En la Figura 2.19 se presentan las curvas de decaimiento obtenidas en el intervalo de tiempos cortos monitoreadas a varias longitudes de onda. Los resultados espectroscópicos de las dos bases de Schiff muestran que la emisión decae en múltiples componentes en el intervalo de los sub-100 femtosegundos hasta varios picosegundos con diferentes contribuciones a través del espectro de emisión.

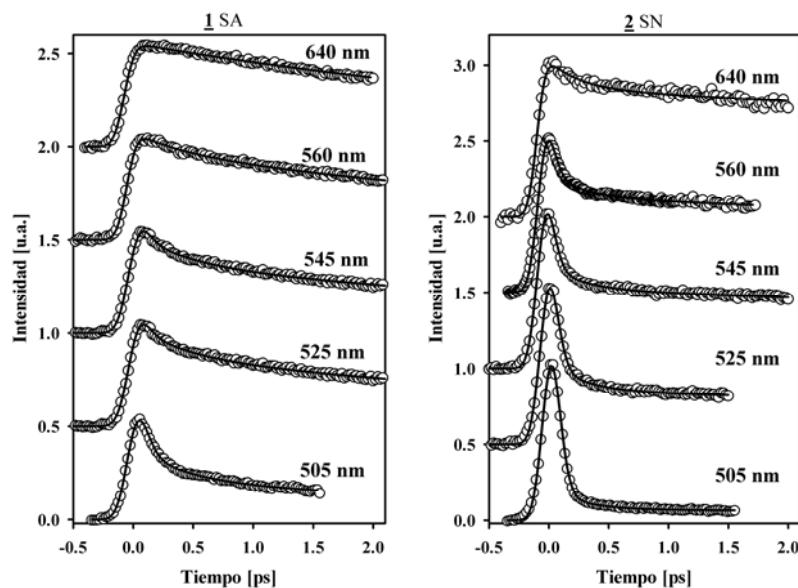


Figura 2.19. Decaimientos de fluorescencia de SA y SN en soluciones de acetonitrilo en el intervalo de los primeros picosegundos detectados a varias longitudes de onda de emisión.

Un análisis preliminar de los decaimientos multiexponenciales (Ecuación 1.63 del capítulo 1) considerando solamente los tiempos superiores a 1 ps mostró que prácticamente se obtiene un tiempo de decaimiento constante (con 0.5 ps de diferencia) para $t > 1$ ps en toda la región espectral de 490 a 640 nm. Estos tiempos “largos” de decaimiento fueron determinados como 5.2 ± 0.5 ps para SA y 20 ± 1 ps para SN. Este componente de fluorescencia en el intervalo de los picosegundos ha sido anteriormente atribuido al estado ($\pi-\pi^*$) del tautómero *cis*-ceto el cual se forma por la transferencia del protón, y decae debido a su conversión hacia el estado basal, y en algún grado, a la formación de la forma fotocromica (estado basal del confórmero del tautómero ceto). El tiempo de vida de 5.2 ps del estado S_1 de la forma *cis*-ceto en acetonitrilo se puede comparar muy bien con el tiempo de vida de 6.7 ± 1.5 ps obtenido por Ziólek et al. por medio de la técnica de recuento de fotones individuales correlacionados temporalmente “*time-correlated single photon counting*” con una resolución aproximadamente de 1 ps.²⁹

Una vez establecidos los tiempos de los decaimientos largos, se realizó un ajuste global en el intervalo temporal completo de los datos experimentales obtenidos por medio de la técnica de suma de frecuencias utilizando un esquema de mínimos cuadrados para funciones no lineales y considerando los datos globalmente. Los datos fueron modelados con términos de decaimiento de tres exponenciales convolucionados analíticamente con la función de respuesta del instrumento. Los análisis globales fueron realizados manteniendo constante los tiempos de decaimientos largos (5.2 and 20 ps, respectivamente) para obtener el mismo valor global en todas las longitudes de onda de fluorescencia y permitiendo que las amplitudes de los tres términos de decaimiento variaran libremente.

Los resultados de los análisis multiexponenciales se resumen en la Tabla 2.1. Para SA se pueden observar decaimientos de emisión con tiempos de $\tau_1 = 50$ fs, $\tau_2 = 430$ fs, y $\tau_3 = 5.2$ ps. El componente de 50 fs presenta una contribución mayor del 80% del decaimiento total en la zona de longitudes de onda corta del espectro de emisión del estado estacionario. En el casos de los experimentos detectando a 560 y 575 nm, los datos fueron descritos satisfactoriamente manteniendo solamente los componentes de 430 fs y 5.2 ps, mientras que para longitudes de onda ≥ 590 nm, los datos se pudieron describir con un sólo componente exponencial. En particular, de acuerdo con los datos obtenidos a 640 nm, observamos que la señal es consistente con un pequeño aumento con un tiempo de decaimiento de 40 fs y aproximadamente 15% de la amplitud del componente de decaimiento. Este ejercicio muestra que, con nuestro tiempo de resolución, un pequeño componente de aumento a 640 nm existe y queda asociado al incremento ultrarrápido de la forma ceto por la transferencia del protón.

Similarmente, los tiempos de decaimiento de SN fueron determinados como $\tau_1 = 40$ fs, $\tau_2 = 270$ fs, y $\tau_3 = 20$ ps. Los tres componentes son importantes para describir los datos obtenidos a longitudes de onda mayores de 605 nm, mientras que para la emisión de fluorescencia detectada a 625 y 640 nm los datos deben ser ajustados manteniendo solamente los dos términos exponenciales superiores. En este caso, los datos son inconsistentes con términos de acumulación para todas las longitudes de onda.

λ_{fluor} (nm)	SN ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)			SA ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)		
	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3
490	98	1	1	82	9	9
505	96	2	1	74	13	13
525	88	5	7	49	15	35
545	82	5	13	27	15	58
560	74	7	19		19	81
575	67	6	27		9	91
590	56	8	36			100
605	50	10	40			100
625		26	74			100
640		24	76			100

λ_{fluor} (nm)	SN- d_1 ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)			SA- d_1 ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)		
	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3
490	98	1	1	82	9	9

λ_{fluor} (nm)	SN ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ nm)					
	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	α_1	α_2	α_3
505	0.05	0.49	20	92	3	5
525	0.05	0.29	20	78	7	15
560		0.08	20		59	41

Tabla 2.1. Parámetros de decaimiento multiexponenciales obtenidos para los decaimientos de fluorescencia de SA y SN en solución de acetonitrilo.

Por otro lado, la evolución espectral que se lleva a cabo durante los primeros picosegundos después de la fotoexcitación fue determinada calculando los espectros de emisión con resolución temporal (“*time-resolved emission spectra*”, TRES) utilizando el procedimiento de escalamiento con las trazas de cada una de las longitudes de onda y el espectro del estado estacionario.⁷⁷ Los espectros de emisión con resolución temporal tanto de SA como de SN se presentan en las Figuras 2.20 y 2.21.

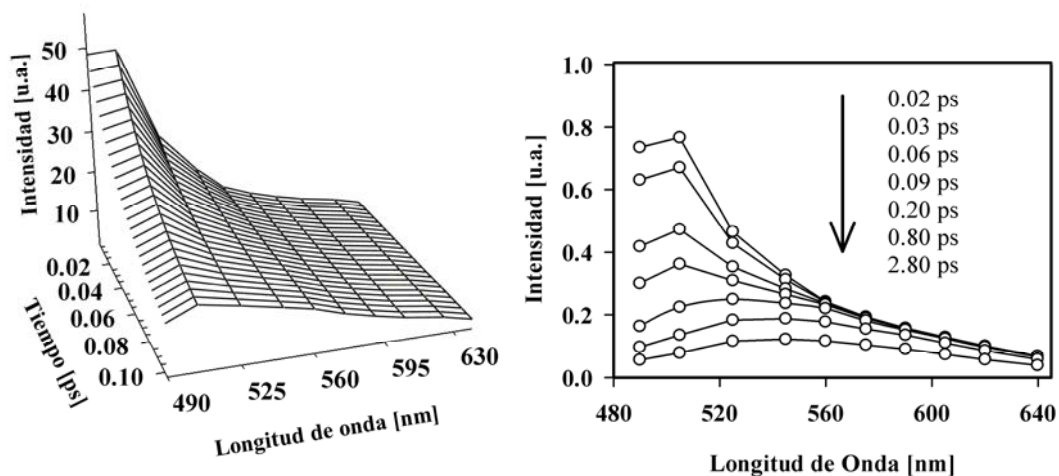


Figure 2.20. Espectros de emisión con resolución temporal de SA en solución de acetonitrilo. Longitud de onda de excitación: 385 nm.

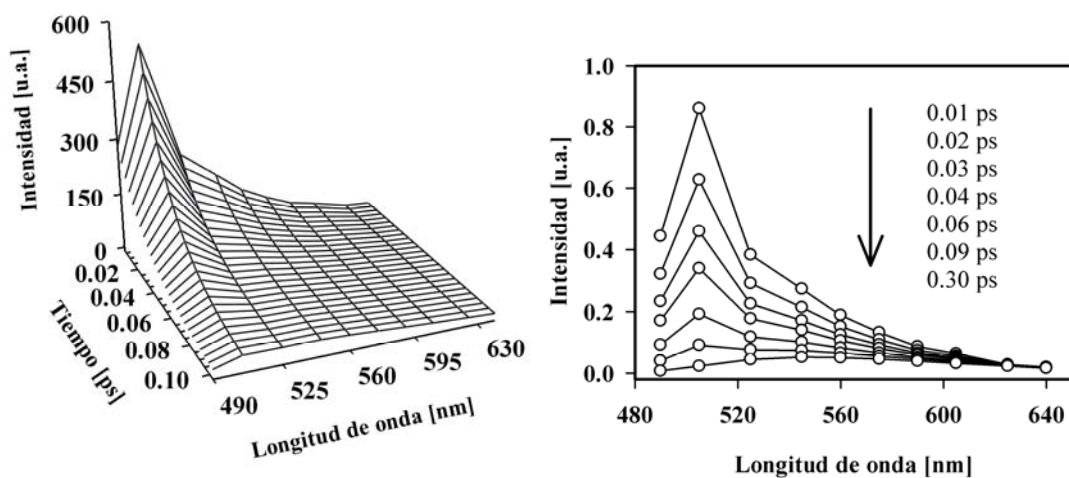


Figure 2.21. Espectros de emisión con resolución temporal de SN en solución de acetonitrilo. Longitud de onda de excitación: 385 nm.

Posteriormente, para poder estudiar la evolución en femtosegundos de la orientación relativa del momento dipolar de transición de excitación y de emisión durante el proceso de transferencia de protón y el proceso de relajación, medimos la anisotropía de fluorescencia de SA y SN en solución de acetonitrilo después de la excitación con un pulso de 385 nm. La anisotropía fue determinada a ambos lados de la banda principal del espectro de fluorescencia a 505 y 640 nm para cada uno de los compuestos bajo estudio. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.22 para SA y SN, respectivamente.

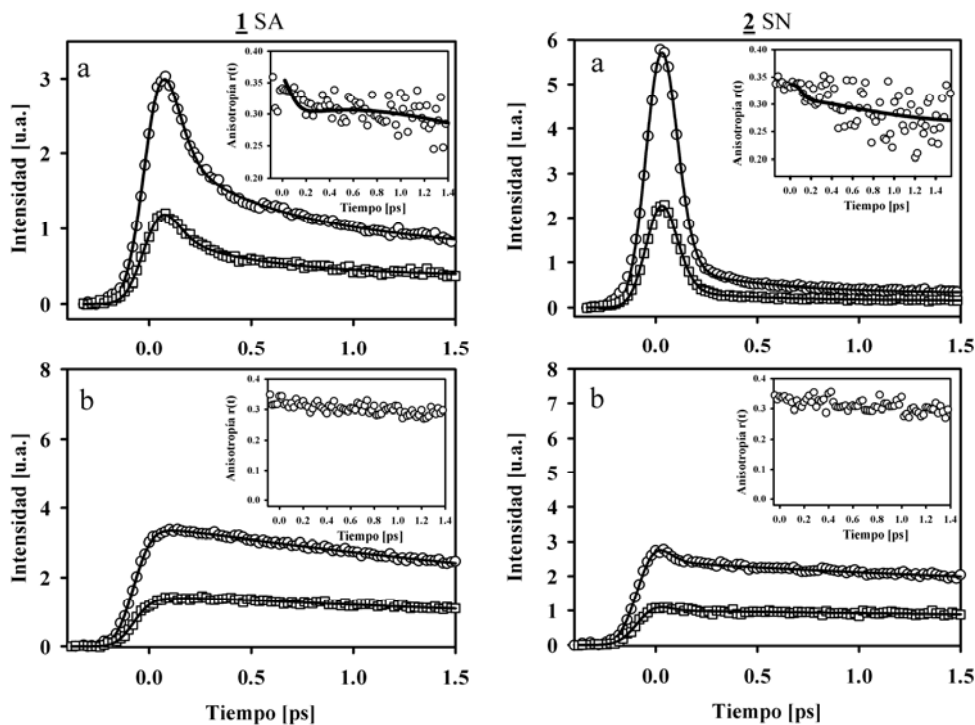


Figure 2.22. Figuras Principales: Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de SA y SN en solución de acetonitrilo adquiridas con configuración excitación–detección en paralelo (círculos) y perpendicular (cuadrados). En (a) λ_{fluor} : 505 nm y en (b) λ_{fluor} : 640 nm. Los recuadros muestran la anisotropía calculada a partir de las dos trazas experimentales.

La anisotropía en función del tiempo fue calculada de acuerdo con la relación general $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp})$. Este valor fue evaluado directamente de los datos experimentales obtenidos a partir de la técnica de suma de frecuencias adquiridos con configuración excitación–detección en paralelo (I_{\parallel}) y perpendicular (I_{\perp}) (círculos en los recuadros). Adicionalmente, en el caso de los datos a 505 nm, la anisotropía fue determinada a partir de las funciones multiexponenciales (Ecuación 1.20 del capítulo 1) desconvolucionadas obtenidas del ajuste de I_{\parallel} y I_{\perp} . Este resultado corresponde a las líneas sólidas en los recuadros. Estas gráficas muestran que para ambos compuestos la anisotropía cerca de $t = 0$ tiene un valor cercano a 0.34 en ambas longitudes de onda. La anisotropía presenta solamente un rápido cambio en los primeros 100 fs (ver las líneas continuas a 505 nm), debido al cambio de geometría de la forma enol a la forma *cis*-ceto. Después de esta pequeña modulación, $r(t)$ decae en una escala de tiempo menor debido a la difusión rotacional del estado fluorescente *cis*-ceto. Los ajustes monoexponenciales de los tiempos de decaimiento de anisotropía debidos a la relajación rotacional son aproximadamente 11 y 16 ps para SA y SN, respectivamente.

La siguiente etapa en esta investigación fue estudiar el efecto isotópico en los tiempos de decaimiento en la zona del espectro de fluorescencia correspondiente a la emisión de la forma enol. Las medidas con resolución de femtosegundos obtenidas por medio de la técnica de suma de frecuencias de las bases de Schiff monodeuteradas en solución de acetonitrilo fueron adquiridas utilizando un esquema experimental donde se intercalaron las muestras protonadas y las deuteradas (SA, SA- d_1 , SN y SN- d_1). Este esquema fue utilizado para evitar cualquier pequeño cambio en la función de respuesta del equipo, el cual puede ocurrir en el transcurso del día. En la Figura 2.23 se presentan los resultados obtenidos tanto para SA- d_1 como para SN- d_1 .

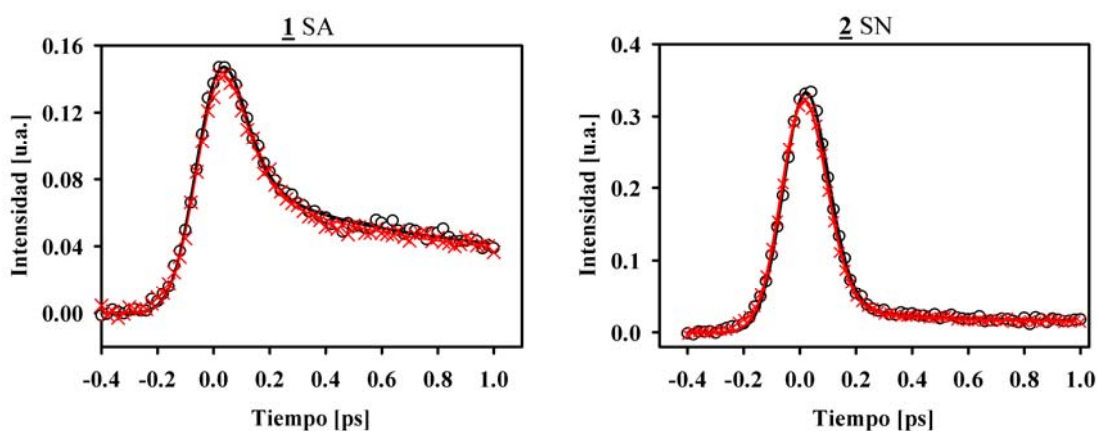


Figura 2.23. Medidas de fluorescencia con suma de frecuencias de SA y SN (círculos) y sus formas deuteradas SA- d_1 y SN- d_1 (cruces) en solución de acetonitrilo. La longitud de onda de excitación fue 385 nm y la longitud de onda de detección fue 490 nm. Las líneas sólidas son los ajustes a los decaimientos multiexponenciales convolucionados con la función de respuesta del instrumento.

Como se puede observar en la figura anterior, no existe ningún cambio en las trazas de decaimiento de fluorescencia de las bases de Schiff deuteradas en comparación de las soluciones regulares, además, los tiempos de decaimiento y las amplitudes se encuentran entre los intervalos de incertidumbre de las medidas experimentales. Las pequeñas diferencias entre la amplitud de las señales y sus máximos son debidas a pequeñas diferencias en la concentración de las soluciones. A partir de estos experimentos se puede concluir que el intercambio del protón hidroxílico por deuterio **no tiene efecto en el decaimiento multiexponencial observado en la región de longitudes de onda corta del espectro de emisión**. Como se había mencionado anteriormente, la emisión de fluorescencia a longitudes de onda corta se encuentra dominada por el precursor del estado S_1 de la forma *cis*-ceto, por lo tanto, la ausencia del efecto isotópico^{12,25,78-79} nos muestra que el mecanismo del proceso de transferencia del protón en el estado excitado no involucra una barrera de energía potencial.

Finalmente, se repitieron varias medidas de fluorescencia con suma de frecuencias en el caso de SN, pero utilizando una longitud de onda de excitación de 415 nm (ver sección 2.2). La excitación vertical con longitud de onda de 385 nm ubica a la molécula de SN en una geometría tipo enol con una energía de 5975 cm^{-1} (0,74 eV) por encima de la transición 0–0 de la emisión de la forma *cis*-ceto (límite de menor longitud de onda de la emisión ceto: 500 nm), mientras que la excitación con longitud de onda de 415 nm promueve a la molécula de SN a un estado vibracional excitado con una energía de 4096 cm^{-1} (0.51 eV), esto es, una diferencia de 0.23 eV. Los resultados de estos experimentos están incluidos en la Tabla 2.1 y la Figura 2.24.

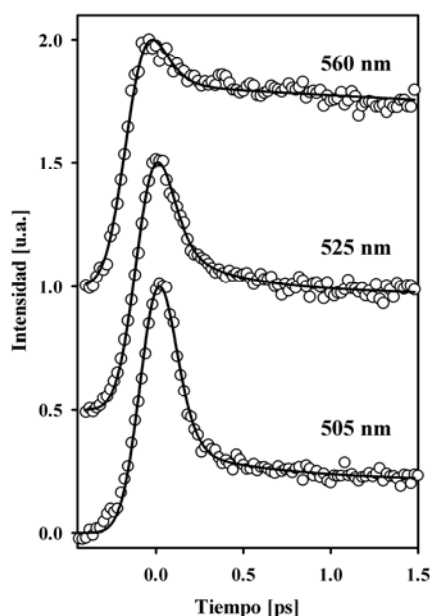


Figura 2.24. Medidas de fluorescencia con suma de frecuencias de SN en solución de acetonitrilo en el intervalo de longitudes de onda corta. La longitud de excitación fue 415 nm. Las líneas sólidas son los ajustes a los decaimientos multiexponenciales convolucionados con la función de respuesta del instrumento.

De acuerdo con estos resultados, aún con la longitud de onda de excitación de 415 nm, la cual es el límite del espectro de absorción de SN (transición 0–0 para la geometría enol), las señales de la región de longitud de onda corta (505 nm) también son dominadas por un componente ultrarrápido de $\tau_1 \approx 50\text{ fs}$ con más del 90% de amplitud del decaimiento multiexponencial. Este comportamiento indica **que el mecanismo por el cual transcurre la transferencia del protón en el estado excitado es insensible al exceso de energía vibracional en el primer estado excitado.**

2.8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.8.1. Decaimiento ultrarrápido en la región de longitudes de onda corta y evolución espectral

Estudios previos de las bases de Schiff han utilizado la técnica de absorción transitoria para determinar la dinámica de la transferencia del protón.^{46-48,69-71} Particularmente, el grupo de Ziólek²⁹ estudió recientemente la SA en solución de acetonitrilo. Sin embargo, debido a las limitaciones de la función de respuesta y a los tiempos asignados al tautómero *cis*-ceto se estimó un tiempo límite de 50 fs para el proceso de transferencia de protón, y además, debido al solapamiento de las bandas de absorción transitoria $S_1 \rightarrow S_n$ del estado *cis*-ceto ($\pi-\pi^*$), sus experimentos no lograron detectar decaimientos de absorción transitoria que pudieran ser asignados al estado precursor del estado *cis*-ceto. Por medio de la técnica de suma de frecuencias pudimos resolver los decaimientos en los primeros 100 sub-femto y picosegundos evitando la congestión espectral presente en otros estudios. Adicionalmente, por medio de la resolución en femtosegundos del decaimiento de fluorescencia ultrarrápido de la forma enol y en concordancia con los resultados de la referencia²⁹, las señales de los sub-100 femtosegundos fueron atribuidas a la rápida pérdida de población del precursor de la especie *cis*-ceto, esto es, el rápido movimiento del paquete de ondas vibracional fuera de la geometría enol. La escala temporal en este tipo de transferencia de protón está gobernada por la frecuencia de los modos vibracionales los cuales pueden modular la distancia donador-aceptor, haciendo que la energía potencial disminuya en la coordenada de transferencia de protón.^{61-62,80-82} La participación de estos modos vibracionales de baja frecuencia ha sido identificada por medio del comportamiento oscilatorio de las señales de absorción transitoria y corresponden a deformaciones en el plano de moléculas como el 2'-(2-hidroxifenil)benzooxazol (HBO). La geometría de SA en el estado basal corresponde a una estructura no plana donde el anillo anilino forma un ángulo diedro de 49° con el resto de la molécula.^{52,72-73} A pesar de esta diferencia con moléculas como la HBO, la cual es plana,⁸³ existen modos vibracionales similares que reducen la distancia oxígeno-nitrógeno y determinan la velocidad de transferencia del protón. Se debe mencionar que los experimentos REMPI en fase gaseosa de la referencia⁵¹ determinaron que el tiempo de la transferencia de protón en SA es menor que 750 fs. Nuestros resultados, al igual que los obtenidos por el grupo Ziólek, establecen que en solución el tautómero fluorescente *cis*-ceto puede ser formado en una escala de tiempo muy corta del orden de 50 fs, tiempo comparable con la transferencia intramolecular de protón en otros sistemas.^{29,61-62,80-82}

Por otro lado, el segundo componente exponencial de las señales (270 fs para SN y 430 fs para SA) es atribuido a la redistribución de energía y enfriamiento vibracional, el cual ocurre después del evento de transferencia de protón. Esta escala de tiempo es comparable

con experimentos recientes de inicio-UV y prueba-IR donde se estudio la relajación vibracional que ocurre inmediatamente después de la transferencia de protón inducida por luz ultravioleta en el 2'-(2-hidroxifenil)benzotiazol.⁸²

Finalmente, las medidas de anisotropía en estos dos sistemas de estudio muestran claramente que la orientación entre las direcciones de los momentos dipolares de transición (absorción vs emisión) prácticamente no cambian cuando la emisión molecular se desplaza hacia longitudes de onda mayores mientras transcurren los procesos de transferencia de protón y de relajación vibracional. Este resultado es una clara evidencia de que la pérdida de aromaticidad del anillo fenólico involucrado en la fotoexcitación (el cual conlleva a la transferencia del protón¹²) ocurre en los primeros sub-50 fs y a lo largo del tiempo de vida del estado S₁ de la forma *cis*-ceto, indicando que el proceso a lo largo de la coordenada de la transferencia del protón es similar al movimiento de un paquete de ondas vibracionales en una porción de la superficie de energía con potencial repulsivo.

Adicionalmente, posterior a la publicación de estos resultados, Gelabert y colaboradores⁸⁴ realizaron el estudio teórico de la SA por medio de la teoría TD-DFT y cálculos de dinámica molecular. Sus resultados predijeron un tiempo de transferencia de protón de 49.6 fs y un mecanismo que no involucra una barrera energética.

2.8.2. Efecto de la deuteración y exceso de energía vibracional

El estudio comúnmente utilizado para la determinación de la existencia de barreras energéticas en reacciones que involucran hidrógeno es el estudio cinético del efecto isotópico.^{25,78-79} El tratamiento semiclásico predice un aumento significativo en los tiempos de reacción cuando el protón es intercambiado por deuterio, ya sea que la reacción transcurra por medio del mecanismo de tunelamiento cuántico o sea activada térmicamente.^{12,85} Nuestros experimentos muestran de manera concluyente, que para ambas bases de Schiff (SA y SN), no hay cambios en los decaimientos de emisión a longitudes de onda corta una vez se ha realizado la deuteración, incluso en el caso de la excitación en la transición 0-0 de la banda de absorción de la forma enol (385 nm para SA y 415 nm para SN). Este resultado se encuentra en desacuerdo con los cálculos teóricos realizados con el nivel de teoría CIS/6-31G(d).⁷² Nuestros resultados muestran que el perfil de reacción en SA y en SN es consistente con los resultados obtenidos por Gelabert et al., donde se establece una transferencia de protón directa. Las diferencias cualitativas entre los resultados teóricos obtenidos en el caso de SMA y los cálculos de la referencia⁷², están probablemente relacionados con las diferentes metodologías computacionales utilizadas. Particularmente, el estado de transición de la referencia⁷² fue determinado utilizando un

nivel de teoría CIS/6-31G(d), mientras que en la referencia ¹³ se utilizó el método TD/B3LYP/6-31G(d,p).

Otras evidencias experimentales de que el proceso ESIPT ocurre **sin una barrera energética**, provienen de la comparación entre los decaimientos ultrarrápidos obtenidos con pulsos de excitación de 385 nm (3.22 eV) y 415 nm (2.99 eV). Los resultados de las Figuras 2.19 y 2.24 muestran que el decaimiento ultrarrápido de la emisión a longitudes de onda corta de SN permanece invariable a pesar de realizar la excitación electrónica con energía vibracional cercana al punto cero de la geometría enol. **Esto significa, que la forma de la superficie de energía potencial de la forma enol electrónicamente excitada hace que la molécula evolucione directamente como un paquete de ondas vibracional hacia la geometría *cis*-ceto (sin una barrera), y la cantidad de energía vibracional tiene un efecto mínimo en el decaimiento de la emisión asignada al estado enol S₁ “en tránsito” (precursor del estado *cis*-ceto).**

2.9. CONCLUSIONES

Por medio de este estudio se logró elucidar la emisión ultrarrápida del precursor del tautómero excitado *cis*-ceto de SA y SN en solución de acetonitrilo. A pesar que la molécula localmente excitada con geometría tipo enol es altamente fluorescente, su corto tiempo de vida determina la pequeña contribución que realiza este estado al espectro de emisión del estado estacionario. A partir de los resultados de la evolución espectral, la ausencia de efecto isotópico, el dominio de los componentes de los primeros **sub-100 fs**, aun con excitación en el límite del espectro de absorción de la forma enol, se concluye que el proceso dinámico involucra un paquete de ondas vibracional el cual evoluciona sobre la coordenada de transferencia de protón y desaparece en una escala de tiempo de pocos periodos vibracionales. La geometría relajada *cis*-ceto se establece dentro de los primeros picosegundos a través de la combinación de la redistribución vibracional intermolecular y el enfriamiento vibracional. Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo han contribuido al desarrollo y calibración de los diferentes niveles de teoría utilizados en el estudio de la dinámica del estado excitado. Gracias a esto, en la actualidad se encuentran publicados varios trabajos relacionados con el estudio del proceso de transferencia intramolecular de protón en el estado electrónicamente excitado de diferentes compuestos orgánicos,^{84,86} los cuales predicen tiempos de transferencia del orden de femtosegundos y mecanismos que no involucran barreras energéticas en la coordenada de transferencia del protón.

2.10. REFERENCIAS

- (1) Caldin, E. F., Gold, V. *Proton-transfer reactions* 2nd Ed ed.; Chapman and Hall: London, 1975.
- (2) Cha, Y.; Murray, C. J.; Klinman, J. P. *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1989**, *243*, 1325.
- (3) Robinson, G. W.; Thistlethwaite, P. J.; Lee, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4224.
- (4) Kotlyar, A. B.; Borovok, N.; Kiryati, S.; Nachliel, E.; Gutman, M. *Biochemistry* **1994**, *33*, 873.
- (5) Douhal, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13131.
- (6) Weller, A. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 1144.
- (7) Acuna, A. U.; Costela, A.; Munoz, J. M. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2807.
- (8) Barbara, P. F.; Walsh, P. K.; Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 29.
- (9) Chou, P.; McMorrow, D.; Aartsma, T. J.; Kasha, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4596.
- (10) Hibbert, F. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 113.
- (11) Rossetti, R.; Rayford, R.; Haddon, R. C.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4303.
- (12) Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477.
- (13) Ortiz-Sanchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4649.
- (14) Bell, R. P. *The tunnel effect in chemistry*, 2nd Ed ed.; Chapman and Hall, London: New York, 1980.
- (15) Lowdin, P. O. *Advan. Quantum Chem.* **1965**, *2*, 213.
- (16) Layer, R. W. *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 489.
- (17) Nath, D. *J. Sci. Ind. Res.* **1982**, *41*, 501.
- (18) Brown, A. D.; Colvin, E. V. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5187.
- (19) Nassau, K. *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, 2nd Ed ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001.
- (20) Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed ed.; VCH: Weinheim, 1995.
- (21) Vögtle, F. *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 1991.
- (22) Irie, M. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 1683.
- (23) Antonov, L.; Fabian, W. M. F.; Nedeltcheva, D.; Kamounah, F. S. *Perkin 2* **2000**, 1173.
- (24) Becker, R. S.; Richey, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1298.
- (25) Schwartz, B. J.; Peteanu, L. A.; Harris, C. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3591.
- (26) Acuna, A. U.; Amat, F.; Catalan, J.; Costela, A.; Figuera, J. M.; Munoz, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *132*, 567.
- (27) Catalan, J.; del Valle, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4321.
- (28) Sharma, K. S.; Bhushan, K.; Singh, G. P. *J. Photochem. Photobiol., A* **1990**, *52*, 473.
- (29) Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4682.
- (30) Amimoto, K.; Kawato, T. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6*, 207.
- (31) Benniston, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 573.

- (32) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lycka, A.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13554.
- (33) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.
- (34) Padwa, A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37.
- (35) Potashnik, R.; Ottolenghi, M. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3671.
- (36) Richey, W. F.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2092.
- (37) Yokoyama, Y. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **2000**, *100*, 1717.
- (38) Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5631.
- (39) Barbara, P. F.; Rentzepis, P. M.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2786.
- (40) Becker, R. S.; Lenoble, C.; Zein, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3509.
- (41) Fujiwara, T.; Harada, J.; Ogawa, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4035.
- (42) Grabowska, A.; Kownacki, K.; Kaczmarek, L. *J. Lumin.* **1994**, *60-61*, 886.
- (43) Joshi, H.; Kamounah, F. S.; Gooijer, C.; van der Zwan, G.; Antonov, L. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *152*, 183.
- (44) Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Kletskii, M. E.; Millov, A. A.; Besugliy, S. *O. J. Mol. Struct.* **2000**, *526*, 65.
- (45) Kownacki, K.; Mordzinski, A.; Wilbrandt, R.; Grabowska, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 270.
- (46) Mitra, S.; Tamai, N. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 391.
- (47) Mitra, S.; Tamai, N. *Chem. Phys.* **1999**, *246*, 463.
- (48) Mitra, S.; Tamai, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4647.
- (49) Ogawa, K.; Harada, J.; Fujiwara, T.; Yoshida, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3425.
- (50) Ohshima, A.; Momotake, A.; Arai, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 473.
- (51) Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Inokuchi, Y.; Nishi, N.; Sekiya, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9436.
- (52) Otsubo, N.; Okabe, C.; Mori, H.; Sakota, K.; Amimoto, K.; Kawato, T.; Sekiya, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *154*, 33.
- (53) Rospenk, M.; Krol-Starzomska, I.; Filarowski, A.; Koll, A. *Chem. Phys.* **2003**, *287*, 113.
- (54) Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10645.
- (55) Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 644.
- (56) Vargas, V. C. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 281.
- (57) Higelin, D.; Sixl, H. *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 391.
- (58) Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Bushkov, A. J.; Aldoshin, S. M. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *97*, 121.
- (59) Kobayashi, T.; Sekikawa, T.; Inabe, T. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 508.
- (60) Laermer, F.; Elsaesser, T.; Kaiser, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 119.
- (61) Lochbrunner, S.; Stock, K.; Riedle, E. *J. Mol. Struct.* **2004**, *700*, 13.
- (62) Lochbrunner, S.; Wurzer, A. J.; Riedle, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10699.
- (63) Mandal, A.; Fitzmaurice, D.; Waghorne, E.; Koll, A.; Filarowski, A.; Guha, D.; Mukherjee, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *153*, 67.
- (64) Turbeville, W.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4060.
- (65) Wiechmann, M.; Port, H.; Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1918.
- (66) Wiechmann, M.; Port, H.; Laermer, F.; Frey, W.; Elsaesser, T. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 28.

- (67) Yuzawa, T.; Takahashi, H.; Hamaguchi, H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 221.
- (68) Zhong, D.; Douhal, A.; Zewail, A. H. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2000**, *97*, 14056.
- (69) Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 80.
- (70) Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *J Chem Phys* **2006**, *124*, 124518.
- (71) Ziolk, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Luniewski, W.; Grabowska, A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *180*, 101.
- (72) Zgierski, M. Z.; Grabowska, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6329.
- (73) Destro, R.; Gavezzotti, A.; Simonetta, M. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1978**, *B34*, 2867.
- (74) Simion, A.; Simion, C.; Kanda, T.; Nagashima, S.; Mitoma, Y.; Yamada, T.; Mimura, K.; Tashiro, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2071.
- (75) Rodriguez-Cordoba, W.; Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6241.
- (76) Borowicz, P.; Faurskov-Nielsen, O.; Christensen, D. H.; Adamowicz, L.; Les, A.; Waluk, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1998**, *54A*, 1291.
- (77) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd Ed ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
- (78) Frey, W.; Laermer, F.; Elsaesser, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10391.
- (79) Herek, J. L.; Pedersen, S.; Banares, L.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9046.
- (80) Chudoba, C.; Riedle, E.; Pfeiffer, M.; Elsaesser, T. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 622.
- (81) Lochbrunner, S.; Szeghalmi, A.; Stock, K.; Schmitt, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244315/1.
- (82) Rini, M.; Dreyer, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 13.
- (83) Segala, M.; Domingues, N. S., Jr.; Livotto, P. R.; Stefani, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1123.
- (84) Ortiz-Sanchez, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 214308/1.
- (85) Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Barroso, M. *J. Mol. Struct.* **2006**, *786*, 207.
- (86) Jezierska, A.; Novic, M.; Panek, J. *J. Pol. J. Chem.* **2009**, *83*, 799.

CAPÍTULO 3

ESTUDIO DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA EN SISTEMAS MULTICROMÓFOROS PPV-PIRENO

“Imagination is more important than knowledge”

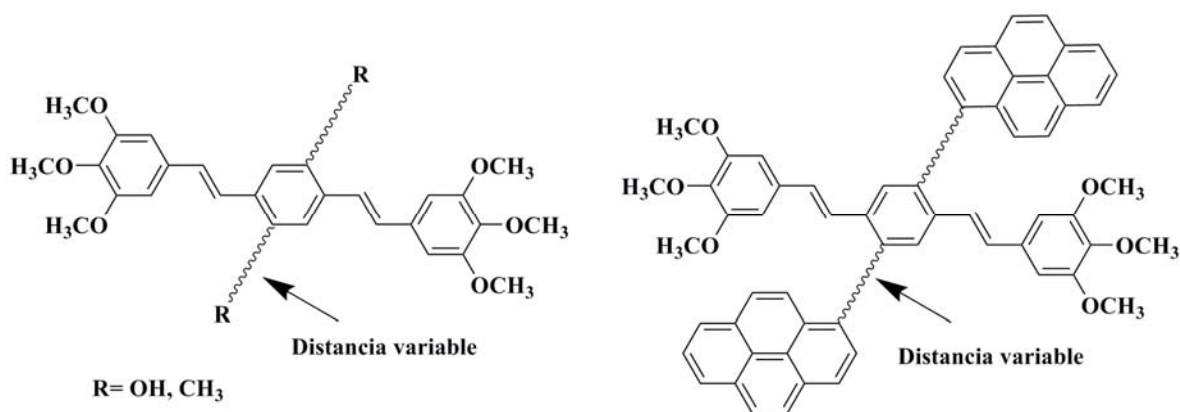
Albert Einstein

3.1. INTRODUCCIÓN

La reacción de fotosíntesis presente en la naturaleza ha sido la principal fuente de inspiración en el desarrollo de un gran número de sistemas multicromóforos, donde el objetivo principal es que la conversión de la luz en energía química o eléctrica sea un proceso altamente eficiente. A pesar de que el estudio de los procesos de transferencia de energía y de electrones fotoinducidos en sistemas bicromóforos es un campo muy bien establecido, el diseño de nuevos sistemas tipo antena–puente–aceptor donde la luz sea eficientemente dirigida es actualmente objeto de un gran número de investigaciones. En la actualidad, la incorporación de uno o más compuestos cromóforos a sistemas derivados del poli(*p*-fenil vinileno) (PPV) ha sido un gran reto a nivel sintético debido a que los grupos sustituyentes seleccionados deben poseer características específicas, las cuales permitan controlar tanto las propiedades emisivas del sistema como su solubilidad en diferentes medios orgánicos.

Existe un gran número de compuestos cromóforos que han sido utilizados como antenas en el diseño de nuevos sistemas multicromóforos derivados de polímeros. Sin embargo, el pireno es quizás uno de los compuestos más utilizados debido principalmente a sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas. Entre las principales ventajas del uso de pireno como antena en estos sistemas podemos mencionar su fácil adquisición y amplio espectro de reactividad química, lo que permite realizar un gran número de modificaciones estructurales, su alto coeficiente de absorptividad molar en la región ultravioleta–visible (aproximadamente $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y la existencia de un gran solapamiento entre el espectro de emisión de fluorescencia del pireno (donador) y el espectro de absorción de varios cromóforos orgánicos (aceptor), siendo esta última, la condición fundamental para que pueda ocurrir el proceso fotofísico de transferencia de energía.

Con el objetivo de entender el proceso de transferencia de energía fotoinducido, en esta investigación decidimos estudiar los procesos fotofísicos de diferentes sistemas multicromóforos derivados del PPV con grupos colgantes de pireno unidos por medio de cadenas alquílicas flexibles de diferente longitud (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Estructuras químicas de los oligómeros de PPV con cadenas alquílicas flexibles y de distancia variable.

El estudio completo de la fotofísica de estos sistemas se realizó por medio de las técnicas de fluorescencia con resolución de femtosegundos y de espectroscopia en el estado estacionario. Gracias a las propiedades de absorción de los diferentes sistemas multicromóforos pudimos realizar la elucidación de la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado tanto del núcleo de PPV como del sistema aromático pireno por separado, utilizando pulsos de excitación en zonas espectrales donde solamente absorbe uno de los dos cromóforos. De esta manera, en este trabajo medimos el incremento de la intensidad de fluorescencia del primer estado excitado del núcleo de PPV (aceptor) resultante del proceso de transferencia de energía desde el cromóforo de pireno (donador), así como el decaimiento de la emisión de fluorescencia del cromóforo de PPV. Nuestros resultados demostraron que el proceso de transferencia de energía presente en estos sistemas se debe principalmente al acercamiento entre los diferentes cromóforos por medio de fluctuaciones y rotaciones moleculares, las cuales transcurren en una escala de tiempo menor que el tiempo de vida característico del pireno.

3.2. DINÁMICA DE RELAJACIÓN DE LOS SISTEMAS DERIVADOS DE PPV

Entre el gran número de estudios tanto teóricos como experimentales enfocados en la caracterización de los estados electrónicos y en el proceso de relajación de oligómeros y polímeros derivados del PPV¹⁻⁹ podemos mencionar los trabajos realizados por Di Paolo¹⁰ y Seixas de Melo,¹¹ en los cuales se estudió el proceso de relajación conformacional y la dinámica del estado excitado en varios oligómeros derivados del PPV con sustituyentes

alquílicos en solución de metilciclohexano. En la Figura 3.1 se presentan las estructuras químicas de los oligómeros utilizados en esos estudios.

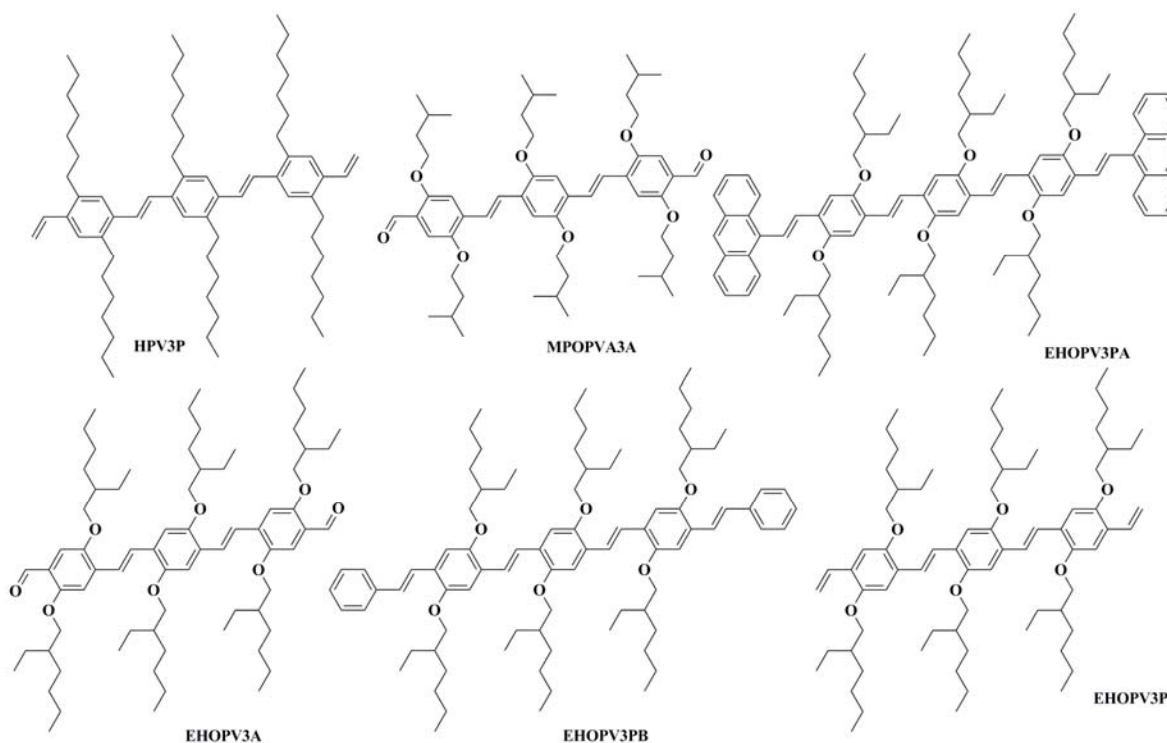


Figura 3.1. Estructuras y acrónimos de los compuestos derivados del PPV con diferentes grupos sustituyentes alquílicos.

En un estudio preliminar realizado por Seixas de Melo,¹¹ utilizando técnicas espectroscópicas con resolución temporal, se obtuvieron los tiempos de vida de cada uno de los compuestos de la figura anterior con valores de tiempo de decaimiento en el intervalo de 0.7 a 1.7 ns. Adicionalmente, el análisis detallado realizado solamente en uno de los compuestos permitió concluir que una vez transcurre la fotoexcitación, inmediatamente inicia el proceso de relajación conformacional hacia una estructura coplanar del estado electrónicamente excitado.

Posteriormente, Di Paolo y colaboradores¹⁰ realizaron el estudio completo de la dinámica de relajación conformacional sobre los compuestos EOHPV3A y MBOPV3A (Figura 3.1). En dicho trabajo las curvas de decaimiento fueron ajustadas como funciones triexponenciales, a partir de las cuales se determinaron tiempos de decaimiento de $\tau_3=37$ ps, $\tau_2=695$ ps y $\tau_1=1577$ ps, y $\tau_3=24$ ps, $\tau_2=670$ ps y $\tau_1=1514$ ps para EOHPV3A y MBOPV3A, respectivamente. Los diferentes estudios de emisión con resolución temporal y

del estado estacionario permitieron a los autores realizar la asignación de los diferentes componentes de decaimiento y de esta manera, el tiempo de decaimiento más largo fue asignado al tiempo de vida del estado en equilibrio S_1 (conformación plana), el tiempo corto fue asociado con el proceso dinámico de relajación conformacional del primer estado excitado, mientras que el tiempo de decaimiento intermedio fue asignado a la emisión del isómero *cis*.

Con base en sus resultados podemos observar que la dinámica del estado excitado de los oligómeros de PPV puede ser tan compleja como la dinámica de los polímeros de PPV. Debido a esto, el estudio del proceso de relajación de este tipo de sistemas requiere el uso de técnicas espectroscópicas con mayor resolución temporal, las cuales permitirían realizar una descripción completa y detallada de la evolución del estado excitado en los primeros picosegundos posteriores al proceso de absorción de la radiación.

3.3. ESTUDIOS DE LA FOTOFÍSICA DEL PIRENO

Desde el descubrimiento de la formación de excímeros realizado por Förster y Kasper¹²⁻¹³ el pireno ha sido ampliamente utilizado como sistema cromóforo en varios compuestos que involucran procesos de transferencia de carga y energía. A pesar que existe un gran número de estudios relacionados con los procesos fotofísicos presentes en el pireno, en los cuales se ha investigado su espectro electrónico,¹⁴ la formación de excímeros,¹³ la formación de los estados excitados,¹⁵ la fotoionización¹⁶ y la luminiscencia retardada,¹⁷ algunos detalles de la dinámica del estado electrónicamente excitado, principalmente en el caso de procesos fotofísicos complejos como la transferencia de energía y electrones, todavía requieren de investigación.

El pireno es una molécula plana totalmente simétrica (grupo puntual D_{2h}) en la cual el estado basal presenta simetría A_{1g} . Los dos primeros estados electrónicamente excitados del pireno han sido asignados con simetría ${}^1B_{2u}$ y ${}^1B_{1u}$ y se encuentran polarizados a través del eje corto y largo de la molécula, respectivamente¹⁸⁻²² (Figura 3.2a). Generalmente se asume que el primer estado electrónicamente excitado, denominado como estado localmente excitado (LE), es el estado S_1 . A pesar que la primera transición ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ no está prohibida por simetría, ésta transición posee un coeficiente de absorptividad molar muy pequeño y su banda de absorción es poco intensa. En la Figura 3.2b se presenta el espectro de absorción del pireno en solución de acetonitrilo, donde adicionalmente, para una mejor visualización, la región correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ se presenta ampliada cien veces. La banda con máximo de absorción aproximadamente a 335 nm corresponde a la transición $S_0 \rightarrow S_2$. Una característica importante del espectro de absorción del pireno es la presencia de bandas espectroscópicas con estructura vibracional definida en el intervalo de

225–350 nm, las cuales permiten realizar la excitación selectiva del estado basal del pireno hacia diferentes estados excitados superiores.

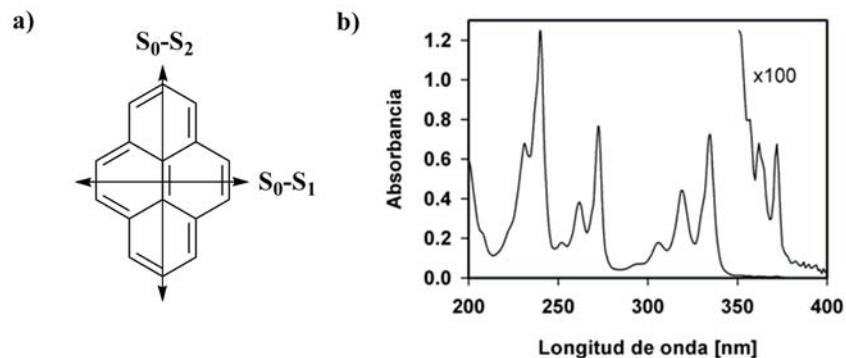


Figura 3.2. a) Orientación de los momentos de transición del Py y b) Espectro de absorción del pireno en solución de acetonitrilo.

En la literatura existen varios estudios de la dinámica de los estados excitados superiores del pireno, los cuales han sido realizados por medio de la técnica de absorción transitoria^{21,23-24} utilizando pulsos de inicio de diferente longitud de onda, y de esta manera, se ha realizado el seguimiento de la población de los estados excitados S_1 y S_2 . A partir de estos estudios se ha demostrado que el proceso de conversión interna (CI) $S_2 \rightarrow S_1$ es un proceso ultrarrápido debido principalmente a la pequeña diferencia de energía entre los niveles electrónicos ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ en solución²⁵), lo que a su vez, permite un eficiente acoplamiento vibracional.²⁵⁻²⁸ Además, se han presentado evidencias experimentales correspondientes al enfriamiento vibracional (EV) de los estados superiores excitados por medio de las moléculas del disolvente. Habitualmente es aceptado que, sin importar con que longitud de onda se excite el sistema, después de algunas decenas de picosegundos solamente el estado excitado de menor energía se encuentra poblado. Por lo tanto, los resultados obtenidos por medio de los espectros de absorción transitoria proporcionan información de las transiciones $S_n \rightarrow S_1$.

Recientemente, Raytchev y colaboradores²³ realizaron el estudio del pireno y de dos compuestos análogos derivados del aril pireno en solución de acetonitrilo por medio de la técnica de pulsos de inicio–prueba con resolución de femtosegundos. Los autores reportan que el proceso de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ en el pireno transcurre con una constante de tiempo de 75 femtosegundos, mientras que en el caso de los compuestos de pireno sustituidos, este mismo proceso transcurre en una escala de tiempo inferior a los 50 fs en el caso del 1-fenilpireno, a diferencia de los 105 fs determinados para el 1-bifenil-4-il-pireno.

La dinámica del estado excitado del pireno en solución se resume de manera general en diagrama de energía de la Figura 3.3. Como se puede observar en este esquema, por medio de la excitación del pireno con un pulso de longitud de onda de 337 nm se logra acceder al segundo estado excitado (S_2) desde el cual ocurre el proceso ultrarrápido de conversión interna hacia el estado excitado de menor energía en aproximadamente 75 fs. Posteriormente, el estado S_1 , formado inicialmente con un exceso de energía vibracional, se relaja por medio del proceso de redistribución de energía vibracional intramolecular (IVR) con una constante tiempo de aproximadamente 1 ps. Finalmente, el decaimiento del primer estado excitado por medio de la emisión de fluorescencia transcurre en un proceso muy lento del orden de cientos de nanosegundos (~ 400 ns) dependiendo del disolvente.

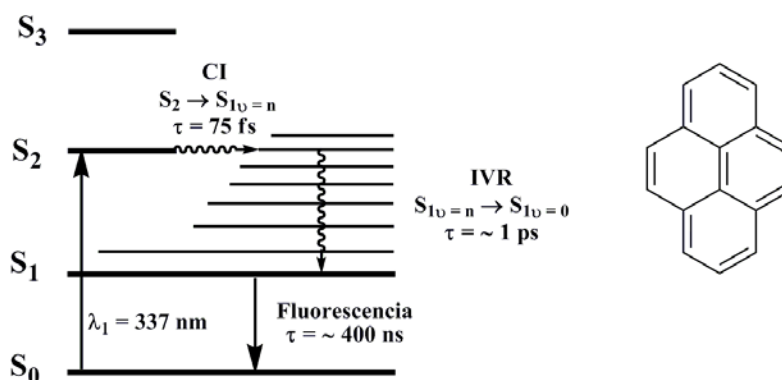


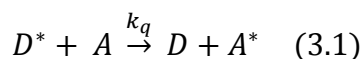
Figura 3.3. Dinámica de relajación de los estados excitados del pireno en solución.

3.4. ASPECTOS GENERALES DEL PROCESO DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

La transferencia de energía es quizás el proceso fotofísico más importante en la naturaleza; ya que juega un papel fundamental en el proceso de fotosíntesis. La fotosíntesis se define como un proceso fotofísico altamente eficiente realizado por diferentes organismos como las plantas, las bacterias y las algas, mediante el cual la energía solar es convertida en energía química por medio de varios procesos de transferencia de energía y de electrones.

El proceso de transferencia de energía electrónica (EET) involucra sistemas compuestos de al menos dos especies moleculares. Donde, una molécula en el estado excitado puede transferir energía por medio de procesos intramoleculares radiativos y no radiativos, o a través de procesos de transferencia de energía intermoleculares (inter-ET). Sin embargo, en algunas especies moleculares, el proceso de relajación del estado excitado involucra, además de las transiciones electrónicas y vibracionales, procesos de transferencia de energía intramolecular (intra-ET) entre dos cromóforos incorporados en una misma

molécula. El proceso de transferencia de energía se describe generalmente en términos de la desactivación bimolecular de la especie donadora D como:



donde la energía de excitación es transferida desde una molécula donadora excitada D^* hacia una molécula aceptora A que se encuentra en el estado basal, resultando en la desactivación de D y en la sensibilización de A . La transferencia de energía desde una molécula excitada (donador) a otra que es químicamente diferente (aceptor) se conoce como heterotransferencia, por el contrario, si las dos entidades involucradas en dicho proceso son iguales, este proceso se denomina homotransferencia. De acuerdo con el proceso 3.1, además de los diferentes canales de desactivación por los cuales la especie excitada D^* puede retornar al estado fundamental se debe adicionar un canal no radiativo. Por consiguiente, la constante de velocidad de decaimiento está dada por medio de la relación de Ster-Volmer²⁹ como:

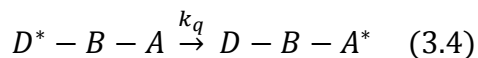
$$k = 1/\tau_D + k_q[A] \quad (3.2)$$

donde k_q es la constante de velocidad de desactivación bimolecular y τ_D es el tiempo de vida de D^* . k_q se encuentra relacionada con la constante de velocidad de transferencia de energía intermolecular k_{ET} por medio de la ecuación

$$k_{ET} = k_q[A] \quad (3.3)$$

En la mayoría de los casos la constante de velocidad de transferencia de energía intermolecular es atribuida a dos contribuciones. 1) A la contribución Coulómbica de largo alcance formulada por Galanin³⁰ y por Förster³¹⁻³⁴ en términos de la interacción dipolo-dipolo y 2) a la interacción de intercambio de corto alcance formulada por Dexter.³⁵

El proceso de transferencia intramolecular en sistemas bicromóforos usualmente se describe en términos del proceso

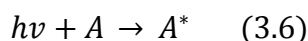
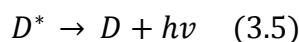


donde la energía de excitación es transferida desde el cromóforo D^* hacia el estado basal del cromóforo aceptor A . En este caso, B indica una molécula espaciadora que conecta los dos cromóforos, la cual se denomina frecuentemente como puente, y juega un papel importante en el proceso de transferencia de energía intramolecular.

Resumiendo, la transferencia de energía puede llevarse a cabo por medio de dos tipos de procesos: el proceso radiativo y el no radiativo, donde a su vez, el proceso no radiativo puede transcurrir a través de dos tipos de interacciones: la interacción Coulómbica o la interacción de intercambio. Es importante poder distinguir el proceso de transferencia de energía radiativa y no radiativa, e igualmente, entre los diferentes tipos de interacciones (Coulómbico e intercambio) por medio de los cuales puede transcurrir el proceso de transferencia de energía no radiativa. En la siguiente sección de este capítulo se describen brevemente las principales características de dichos procesos.

3.4.1. Transferencia de energía radiativa

El proceso de transferencia radiativa es un proceso de dos etapas. La primera etapa corresponde a la emisión de un fotón por el donador y la segunda etapa es la absorción del fotón por el aceptor



La eficiencia del proceso de transferencia de energía radiativa, usualmente denominado como *trivial* debido a su simplicidad, no depende de la interacción entre el donador y el aceptor, pero sí se encuentra influenciado por la concentración y por el solapamiento entre el espectro de emisión del donador (D) y el espectro de absorción de aceptor (A). Como resultado de la transferencia radiativa, la intensidad de fluorescencia del donador disminuye en la región del solapamiento espectral. La fracción a de fotones emitidos por D y absorbidos por A está dada por la siguiente ecuación:

$$a = \frac{1}{\Phi_D^0} \int_0^{\infty} I_D(\lambda) [1 - 10^{-\varepsilon_A(\lambda)C_A l}] d\lambda \quad (3.7)$$

donde C_A es la concentración molar del aceptor, Φ_D^0 es el rendimiento cuántico de fluorescencia de D en ausencia del aceptor, l es la distancia óptica, $I_D(\lambda)$ y $\varepsilon_A(\lambda)$ son la intensidad de fluorescencia del donador y el coeficiente de absorción molar del aceptor, respectivamente, con la condición de normalización $\int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = 1$. Si la densidad óptica no es muy grande, a puede aproximarse por medio de:

$$a = \frac{2.3}{\Phi_D^0} C_A l \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (3.8)$$

donde la integral representa el solapamiento entre el espectro de fluorescencia del donador y el espectro de absorción del aceptor.

3.4.2. Transferencia de energía no radiativa

El proceso de transferencia de energía no radiativa requiere alguna interacción entre la molécula del donador y la molécula del aceptor, y esto puede ocurrir si el espectro de emisión de fluorescencia del donador se solapa con el espectro de absorción del aceptor (Figura 3.4a). Por consiguiente, varias de las transiciones vibrónicas del donador tienen prácticamente la misma energía de las correspondientes transiciones del aceptor. Dicho de otra manera, estas transiciones están acopladas (Figura 3.4b).

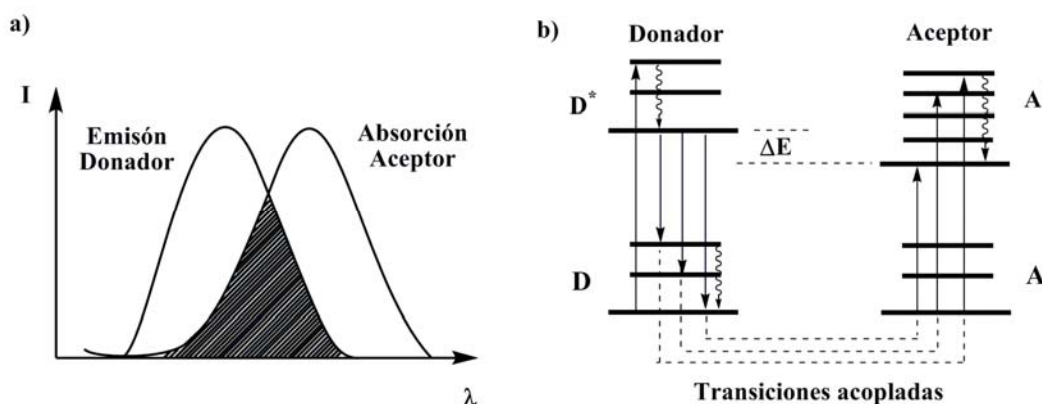


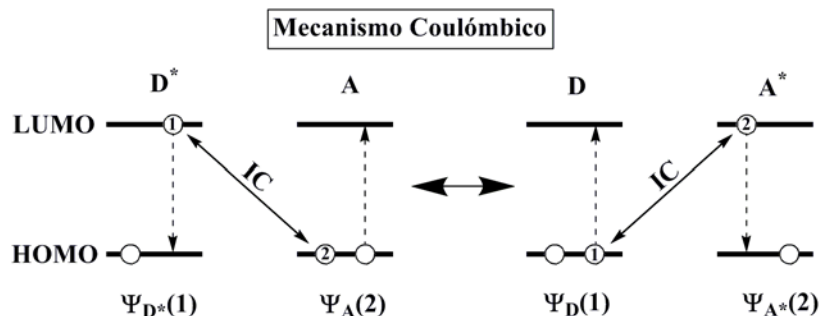
Figura 3.4. Transiciones electrónicas acopladas del donador y el aceptor en solución.

Sin embargo, debido a que el proceso de transferencia de energía electrónica en solución es lento comparado con el proceso de relajación vibracional de las especies excitadas D^* y A^* , el estado inicial (en D^*) y final (en A^*) son estados vibracionalmente relajados, tal como se ilustra en la Figura 3.4b. Las transiciones acopladas se determinan por medio del principio de Franck–Condon en las frecuencias de solapamiento comunes de D y A . Es importante mencionar que las teorías de Förster y Dexter preceden el desarrollo de la teoría de decaimiento no radiativo, y que la conexión entre estas teorías fue desarrollada finalmente por Lin.³⁶⁻³⁷

3.4.2.1. Interacción Coulómbica. Formulación de Förster

Förster³⁴ derivó una expresión para describir la velocidad del proceso de transferencia de energía electrónica en el caso de interacciones débiles, donde de acuerdo con el proceso de

transferencia de energía presentado en el Esquema 3.2, el estado inicial (D^*+A) y final ($D+A^*$) del sistema pueden ser descritos por sus funciones de onda antisimétricas teniendo en cuenta solamente los electrones involucrados en las transiciones (electrón 1 y 2).



Esquema 3.2. Representación esquemática del mecanismo Coulómbico del proceso de transferencia de energía. IC: Interacción Coulómbica.

De esta manera, las funciones de onda del estado inicial y final del sistema pueden escribirse como:

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_{D^*(1)}\Psi_A(2) - \Psi_{D^*(2)}\Psi_A(1)] \quad (3.9)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_D(1)\Psi_{A^*(2)} - \Psi_D(2)\Psi_{A^*(1)}] \quad (3.10)$$

donde Ψ es la función de onda total incluyendo la parte de espín. El elemento matricial de interacción resultante en el proceso de EET no radiativa que describe el acoplamiento entre el estado final e inicial del sistema bimolecular está descrito por:

$$V_{ET} = \langle \Psi_i | V | \Psi_f \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_{D^*(1)}\Psi_A(2) | V | \Psi_D(1)\Psi_{A^*(2)} \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_{D^*(1)}\Psi_A(2) | V | \Psi_D(2)\Psi_{A^*(1)} \rangle \quad (3.11)$$

donde V es la perturbación del Hamiltoniano total $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$ y está dado por:

$$V = e^2 / \varepsilon r_{12} \quad (3.12)$$

En la ecuación anterior r_{12} es la distancia entre los electrones y ε representa la constante dieléctrica del medio. El primer término de la ecuación 3.11 es la interacción Coulómbica (V_c) y el segundo término es la interacción de intercambio (V_{in}). Es importante observar

que la única diferencia del término de intercambio respecto al término Coulómbico es que los electrones 1 y 2 se encuentran intercambiados en Ψ_D y en Ψ_A . El término correspondiente a la interacción Coulómbica representa la interacción de la distribución de carga $Q_1(1) = |e|\Psi_{D^*}(1)\Psi_D(1)$ y $Q_1(2) = |e|\Psi_{A^*}(2)\Psi_A(2)$ y puede ser expandido como la suma de varios términos: dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, etc. Ahora, teniendo en cuenta que la interacción dipolo-dipolo usualmente es el término predominante en las transiciones permitidas, el término Coulómbico puede aproximarse como:

$$V_c = V_c^{d-d} \sim \frac{\vec{M}_D \cdot \vec{M}_A}{R^3} \quad (3.13)$$

donde \vec{M}_D y \vec{M}_A son los momentos dipolares de transición de cada una de las transiciones $D^* \rightarrow D$ y $A \rightarrow A^*$ y R es la distancia entre el donador y el aceptor.

Usando la regla de oro de Fermi, la constante de velocidad del proceso de EET inducida por la interacción dipolo-dipolo de Förster puede derivarse como:

$$k_{ET}^{d-d} = \frac{9000 \ln 10 \Gamma^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A \tau_D R^6} \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (3.14)$$

donde para orientaciones aleatorias $\Gamma^2 = 2/3$. Los elementos de matriz y los factores de Franck-Condon son expresados en términos de cantidades espectroscópicas medibles como el índice de refracción del medio n , el rendimiento cuántico de fluorescencia Φ_D , el tiempo de vida de fluorescencia τ_D , el espectro de fluorescencia normalizado $\bar{F}_D(\bar{\nu})$, el espectro de absorción del aceptor expresado por medio del coeficiente de absortividad molar $\bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu})$, el promedio de las frecuencias de transición $\bar{\nu}$ y el número de Avogadro N_A . Adicionalmente, la ecuación 3.14 puede escribirse en términos del radio de transferencia crítica de Förster (R_0) como:

$$k_{ET}^{d-d} = 1/\tau_D \left(R_0/R \right)^6 \quad (3.15)$$

$$R_0 = \frac{9000 \ln 10 \Gamma^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (3.16)$$

El proceso de EET tipo Förster se manifiesta para transiciones permitidas como las transiciones tipo singulete-singulete, en las cuales, el radio crítico de transferencia se encuentra en el intervalo de 10–100 Å. Este intervalo depende tanto de las intensidades de

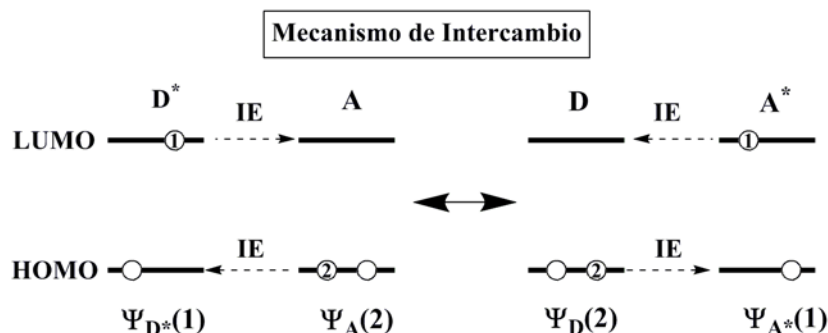
las transiciones electrónicas relevantes de D y de A como del solapamiento espectral, de acuerdo con la integral de solapamiento espectral de la interacción dipolo–dipolo

$$J_{dd} = \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (3.17)$$

La teoría de Förster y varias de sus extensiones son ideales para interpretaciones cuantitativas y predicciones de observaciones experimentales en varios sistemas orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, para describir procesos de EET que involucra transiciones prohibidas se debe considerar la contribución de la interacción de intercambio.

3.4.2.2. Interacción de intercambio. Formulación de Dexter

En el caso de transiciones prohibidas la interacción Coulómbica es despreciable y por lo tanto, el término de intercambio de la Ecuación 3.11 debe ser considerado. De manera análoga a la sección anterior, Dexter propuso un esquema general para el mecanismo de intercambio, el cual se presenta en el siguiente esquema.



Esquema 3.3. Representación esquemática del mecanismo de intercambio del proceso de transferencia de energía. IE: Intercambio de electrones.

La interacción de intercambio es un efecto cuántico, el cual se presenta debido a la propiedad de antisimetría de las funciones de onda con respecto al intercambio de las coordenadas de espín y las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2 en el sistema D–A. La parte espacial de la interacción de intercambio está definida por el elemento matricial

$$V_{in} = - \left\langle \Psi_{D^*}(1) \Psi_A(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \Psi_D(2) \Psi_{A^*}(1) \right\rangle \quad (3.18)$$

La velocidad de transferencia k_{ET} se determina por medio de la “regla de oro de Fermi”

$$k_{ET} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) V^2 \rho \quad (3.19)$$

donde ρ es una medida de la interacción de la densidad del estado inicial y final, y está relacionada con la integral de solapamiento (J) del espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor. De esta manera, la velocidad de transferencia de energía de la interacción de intercambio puede expresarse como:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} K J_{in} \exp(-2R/L) \quad (3.20)$$

donde L es una constante relacionada con el promedio de los radios de los orbitales moleculares del estado final e inicial del sistema D–A, K es un parámetro, que a diferencia del caso de Förster, no puede ser relacionado con algún parámetro experimental, R es la distancia entre D y A y J_{in} es la integral de solapamiento espectral de la interacción de intercambio entre la fluorescencia del donador y el espectro de absorción del aceptor, la cual se define como:

$$J_{in} = \int_0^\infty \bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (3.21)$$

donde \bar{F}_D y $\bar{\varepsilon}_A$ son los espectros normalizados de fluorescencia del donador y de absorción del aceptor, respectivamente.

$$\int_0^\infty \bar{F}_D(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1 \quad \text{y} \quad \int_0^\infty \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = 1 \quad (3.22)$$

Como J_{in} depende de $\bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu})$ (normalizado), a diferencia de $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ de la ecuación 3.17, la transferencia de energía por medio de transiciones prohibidas (del tipo singulete-triplete) en A, se ven ampliamente favorecidas debido a la interacción de intercambio.

A continuación se resumen las principales características de las teorías de Förster y Dexter:

- a) En el caso de procesos de transferencia electrónica de energía que involucran transiciones permitidas tipo singulete–singulete, tanto la interacción inducida por la interacción dipolo–dipolo (Coulómbica) como la interacción de intercambio no son despreciables. Sin embargo, para transiciones prohibidas del tipo triplete–triplete y

singulete–singulete, la integral de solapamiento espectral de la interacción dipolo–dipolo es despreciable debido a que $\varepsilon_A(\bar{\nu}) \approx 0$, y por lo tanto, en dichos procesos de EET solamente contribuye la interacción de intercambio.

- b) La velocidad de EET inducida por la interacción dipolo–dipolo disminuye de acuerdo con R^6 mientras que el proceso inducido por el intercambio disminuye de acuerdo con $\exp(-2R/L)$.
- c) La velocidad de EET inducida por dipolo depende de la fuerza de oscilador de las transiciones radiativas $D^* \rightarrow D$ y $A \rightarrow A^*$, mientras que la velocidad de transferencia inducida por el intercambio no depende de la fuerza de oscilador de las dos transiciones involucradas en el proceso. Por consiguiente, en contraste con J_{dd} , la magnitud de J_{in} en la ecuación 3.21 depende solamente de la forma de las líneas espectrales y no de sus intensidades, y como resultado, la teoría de Dexter puede ser aplicada a procesos de EET que están prohibidos dentro del marco de la teoría de Förster como son las transiciones de EET prohibidas del tipo singulete–singulete, EET tipo triplete–tripleto y el proceso de aniquilación triplete–tripleto.

3.5. ANTECEDENTES DEL PROCESO DE EET EN SISTEMAS MULTICROMÓFOROS DERIVADOS DEL PIRENO

Como ya se ha mencionado previamente, el pireno ha sido ampliamente utilizado como sistema cromóforo en diferentes tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos debido a sus propiedades fotofísicas, donde la mayoría de los estudios han sido enfocados en el diseño y la síntesis de nuevos sistemas multicromóforos, los cuales puedan realizar de manera altamente eficiente procesos simultáneos de transferencia de energía tal como ocurre en el proceso de fotosíntesis natural.

Recientemente Würthner y colaboradores³⁸ publicaron un trabajo enfocado en el proceso de transferencia de energía en un sistema pireno–perileno bisimida (Figura 3.5). En este trabajo los autores realizaron un estudio completo de las propiedades fotofísicas de este sistema por medio de técnicas espectroscópicas de fluorescencia con resolución temporal y espectroscopia de absorción transitoria con resolución de femtosegundos. Los resultados obtenidos demostraron la existencia del proceso fotoinducido de transferencia de energía, el cual transcurre en una escala de tiempo de 0.12 ns con un rendimiento del 90% y una $k_{ET} \approx 6.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, y donde posteriormente a este proceso, ocurre la transferencia de electrones (70% y $k_{TE} \approx 6.6 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$). Ambos procesos ocurren desde la unidad de pireno hacia el

núcleo de perileno. Adicionalmente, la distancia donador–aceptor, con $R = 8.6 \text{ \AA}$, fue calculada a partir de la constante de velocidad de transferencia de energía usando la teoría de Förster.

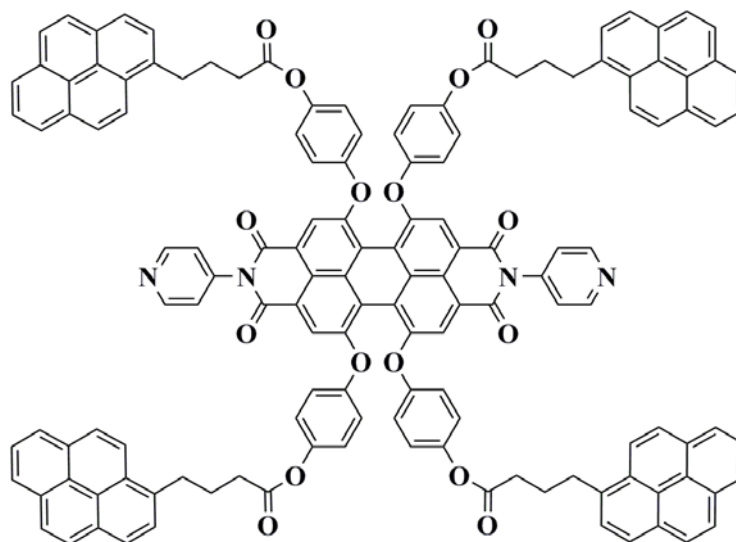


Figura 3.5. Estructura química del sistema pireno-perileno bisimida.

Posteriormente, Würthner³⁹ publicó un nuevo estudio, donde por primera vez, estructuras moleculares cuadradas han sido utilizadas en el diseño de una superestructura multicromófora compleja con dieciséis cromóforos de pireno, la cual exhibe características estructurales y funcionales relacionadas con los procesos fotofísicos encontrados en la fotosíntesis natural de algunos pigmentos. Este estudio demostró que el compuesto multicromóforo actúa como un sistema conductor de luz, el cual combina el rápido proceso de transferencia de energía ($k_{\text{en}} = 5.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ y eficiencia del 90%) con el proceso ultrarrápido, aún más eficiente (eficiencia > 94%), de transferencia de electrones con constantes de velocidad con valores en el intervalo de 5×10^{11} a $43 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Con base en lo expuesto durante este capítulo acerca de la fotoquímica y fotofísica de los compuestos derivados del PPV y el sistema aromático de pireno decidimos estudiar el proceso de transferencia de energía en diferentes oligómeros derivados de PPV sustituidos con el cromóforo de pireno, así como su dinámica de relajación. Todos los sistemas bajo estudio fueron adquiridos por medio de vínculos entre la Universidad Nacional Autónoma de México, la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad de Massachussets, donde se estableció el envío de los compuestos derivados del pireno, los cuales fueron sintetizados por los Doctores Cesar A. Sierra y Paul M. Latí, en el departamento de química de la Universidad de Massachussets.

3.6. OBJETIVOS

3.6.1. Objetivos generales

Realizar una medición directa de la cinética del proceso de transferencia de energía y estudiar la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado de los diferentes oligómeros derivados del PPV–Pireno por medio de la técnica espectroscópica de fluorescencia con resolución de femtosegundos.

3.6.2. Objetivos específicos

- Estudiar el proceso de transferencia de energía y la dinámica de relajación de los sistemas PPV–Pireno por medio de tres experimentos:
 3. Excitación directa del núcleo de PPV. Detección y seguimiento del estado excitado S_1 del núcleo de poli(*p*-fenil vinileno).
 4. Estudio de la anisotropía de fluorescencia de los oligómeros.
 5. Excitación directa del sistema aromático de pireno. Detección y seguimiento del incremento de la emisión de fluorescencia del estado excitado del núcleo de PPV debido al proceso de transferencia de energía desde el cromóforo de pireno.
- Determinar las constantes de velocidad del proceso de transferencia de energía para cada uno de los sistemas multicromóforos
- Estudiar la influencia de la longitud y la conformación estructural del puente en el proceso de transferencia de energía intramolecular.
- Comparar la escala de tiempo del proceso de ET con la escala temporal de las fluctuaciones y rotaciones moleculares en los diferentes sistemas bajo estudio.
- Caracterizar las propiedades fotofísicas de cada uno de los sistemas por medio de estudios de absorción–emisión–excitación utilizando las técnicas de fluorescencia del estado estacionario y con resolución temporal.
- Estudiar el mecanismo del proceso de transferencia de energía por medio de la teoría de Förster.

3.7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las propiedades fotofísicas de dos sistemas modelos derivados del poli(*p*-fenil vinileno) y de algunos sistemas multicromóforos de tres componentes constituidos por el núcleo central de PPV y dos cromóforos de pireno. En estos sistemas el anillo aromático de pireno actúa como donador de energía y el núcleo de PPV como aceptor, formando así un sistema tipo Py–Puente–PPV–Puente–Py.

3.7.1. Compuestos utilizados en el presente estudio

En la Figura 3.6 se presentan las estructuras químicas de los diferentes compuestos utilizados en el estudio de la dinámica del estado excitado y el proceso de transferencia de energía.

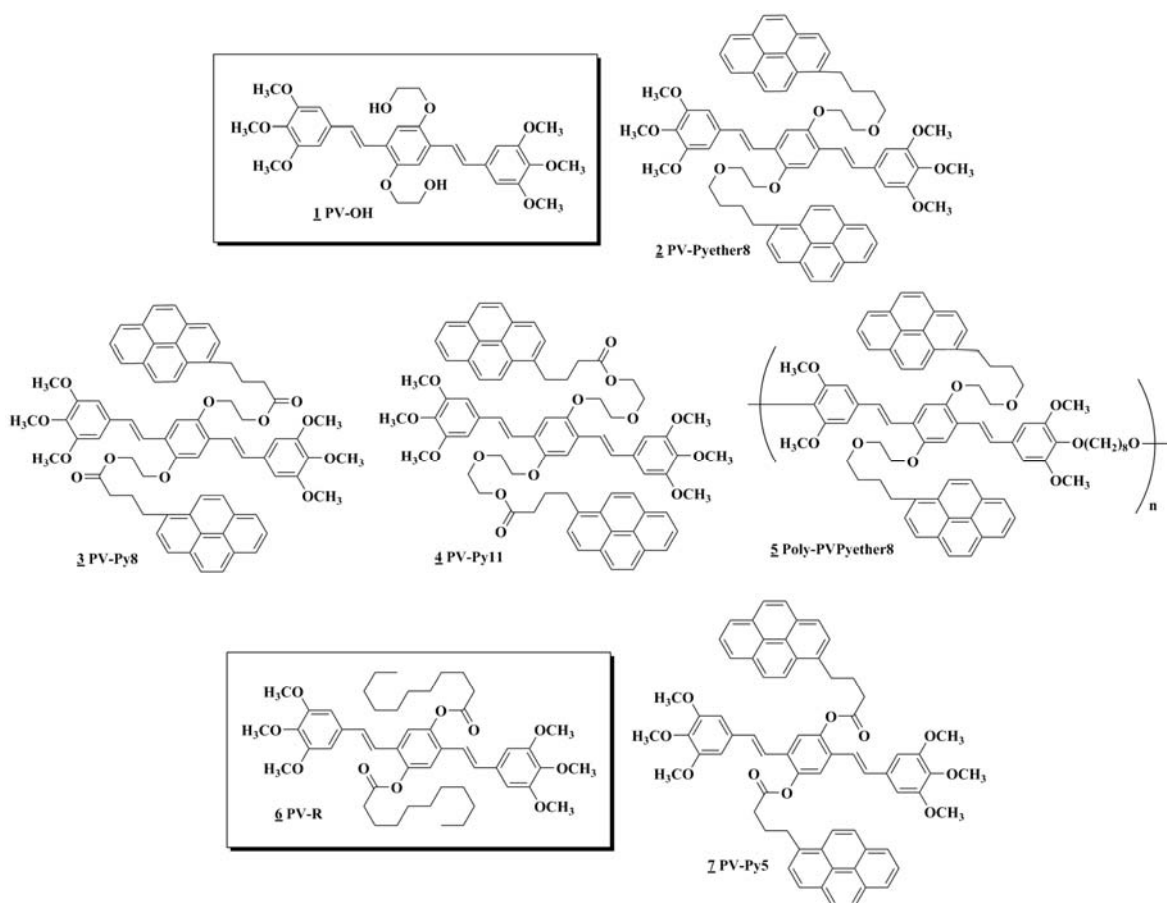


Figura 3.6. Estructuras de los oligómeros de PPV.

Los diferentes sistemas derivados del PPV están conformados por el grupo cromóforo pireno, el cual se encuentra unido al núcleo de *p*-diestirilbenceno (2.5-oligo-PPV) por medio de diferentes cadenas carbonadas de distancia y estructura variable. El conjunto de sistemas multicromóforos antena–puente–aceptor fueron sintetizados con base en el diseño de dos grupos donadores pireno (antena) conectados al núcleo aceptor de bis-1,4-(3,4,5-trimetoxiestiril)benceno utilizando varias cadenas alquílicas no conjugadas con grupos funcionales éster o éter como puente. Los detalles específicos de las diferentes rutas sintéticas utilizadas, así como la elucidación estructural y algunas propiedades fotofísicas y fotoquímicas, se pueden encontrar en el correspondiente artículo publicado por los doctores Sierra y Lathi en el 2006.⁴⁰

Adicionalmente, como se puede apreciar en la figura anterior, los sistemas multicromóforos fueron divididos en dos grupos de acuerdo con las similitudes estructurales con los respectivos sistemas de referencia. El primer grupo está conformado por el sistema de referencia **1** PV-OH y los compuestos **2** a **5**, mientras que el segundo grupo está conformado por el sistema de referencia **6** PV-R y el compuesto **7** PV-Py5. La principal diferencia estructural de estos dos grupos radica en la conformación del puente que une los sistemas aromáticos de pireno con el cromóforo de PPV. En el segundo grupo el puente está conformado por una cadena alifática unida directamente al núcleo de PPV por medio del grupo funcional éster, a diferencia del primer grupo, donde el puente está unido por medio de un enlace tipo éter (PPV–O–CH₂CH₂–O–R).

3.7.2. Espectroscopia del estado estacionario

Todas las medidas espectroscópicas fueron realizadas a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ \text{C}$) en acetonitrilo de calidad HPLC (Aldrich). Los espectros de absorción, emisión y excitación del estado estacionario fueron adquiridos en una celda de cuarzo de 1 cm con los espectrofotómetros Cary-50 y Cary Eclipse (Varian), respectivamente. Los espectros de emisión y excitación de todos los compuestos fueron medidos en el intervalo de respuesta lineal de la intensidad de fluorescencia (densidad óptica de 0.05) para evitar los efectos de frente de celda.

3.7.3. Espectroscopia con resolución temporal

El estudio de fluorescencia con resolución temporal realizado por medio de la técnica de suma de frecuencias de los sistemas multicromóforos se dividió en dos etapas:

1. Determinación de los tiempos de vida del núcleo de PPV y su correspondiente anisotropía de fluorescencia.
2. Estudio del proceso de transferencia de energía electrónica fotoinducido de los diferentes sistemas bicromóforos PPV–Pireno.

Esta división fue necesaria debido a que las longitudes de onda de excitación específicas para poder estudiar los tiempos de vida del sistema de PPV y el proceso de transferencia de energía fotoinducido difieren en varios órdenes de magnitud. En la primera etapa se utilizó un pulso de excitación con longitud de onda de 410 nm correspondiente a la región del espectro de absorción donde absorbe únicamente el núcleo de PPV. La generación de este pulso de excitación se realizó por medio del proceso de óptica no lineal de generación de segundo armónico, donde la frecuencia de un pulso de 820 nm fue doblada en el cristal de BBO. Por otro lado, en el estudio del proceso fotofísico de transferencia de energía se utilizó un pulso de excitación con longitud de onda de 265 nm correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_6$ del sistema aromático pireno. Este pulso de excitación fue obtenido por medio de la suma de frecuencias de un pulso de 795 nm y uno de 397 nm en el segundo cristal de BBO (generación del tercer armónico) de acuerdo con el diagrama general del sistema láser presentado en el Capítulo 1 (Esquema 1.3). De esta manera, la determinación de los tiempos de vida del núcleo de PPV y su correspondiente anisotropía fue realizada por medio del sistema láser utilizando solamente el oscilador de Ti:zafiro (Esquema 2.6, Capítulo 2) con una función de respuesta (IRF) de $225 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$ a la mitad del ancho de banda (FWHM), mientras que el estudio del proceso de transferencia de energía electrónica fotoinducido de los diferentes sistemas bicromóforos PPV–Pireno fue realizado con el sistema láser presentado en el Esquema 1.3 del Capítulo 1 con una función de respuesta de $590 \text{ fs} \pm 10 \text{ fs}$ a la mitad del ancho de banda. Las curvas de decaimiento de emisión con resolución temporal fueron adquiridas con soluciones de concentración en el intervalo de 10^{-5} – 10^{-6} molar para obtener una absorbancia inferior a 1.0 en todo el espectro de absorción. La influencia de la concentración se verificó en el intervalo de concentración de 3.0×10^{-7} – 6.0×10^{-5} M para los todos los compuestos bajo estudio, donde no se observaron cambios en la forma del espectro de absorción.

3.8. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.8.1. Espectroscopia del estado estacionario

En la Figura 3.7 se presentan los espectros de absorción, emisión y excitación del pireno, en solución de acetonitrilo. En esta figura se puede observar que tanto el espectro de absorción como el espectro de excitación del pireno presentan una estructura vibracional definida, con

bandas intensas y agudas en la región ultravioleta del espectro. La presencia de las bandas vibrónicas se debe principalmente a la rigidez del sistema aromático, lo cual impide el solapamiento de los diferentes niveles vibracionales del sistema aromático. De igual manera, es importante observar que el espectro de absorción del pireno en solución de acetonitrilo no presenta bandas a longitudes de onda mayores de 350 nm. Esta característica es muy importante; ya que en esta región espectral se observa la banda principal de absorción de los núcleos de poli(*p*-fenil vinileno).

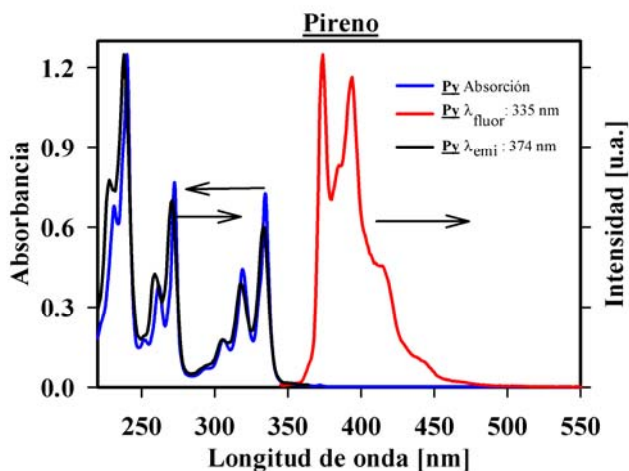


Figura 3.7. Espectros del estado estacionario del pireno en solución de acetonitrilo.

En la Figura 3.8 se presentan los espectros de absorción, emisión y excitación de los compuestos de referencia **1** y **6** en solución de acetonitrilo. Los espectros de emisión de fluorescencia se midieron con una longitud de onda de excitación de 445 y 347 nm correspondiente a la longitud de onda máxima de la banda de absorción del núcleo de PPV, respectivamente, mientras que los espectros de excitación fueron detectados a 445 y 473 nm, respectivamente. Los espectros de absorción de los compuestos **1** y **6** presentan una banda de absorción ancha en el intervalo de 270 a 480 nm con picos de absorción a 332, 390 nm en el caso del sistema PV-OH y 347 nm para el sistema PV-R. Estas bandas han sido asignadas a la transición fuertemente permitida $\pi-\pi^*$ característica de los compuestos derivados de PPV. Comparando los espectros de absorción de los dos sistemas de referencia podemos apreciar que el espectro de absorción del compuesto PV-R se encuentra desplazado hacia longitudes de onda menores y que el hombro presente en el espectro del PV-OH se encuentra completamente solapado por la banda de absorción principal. Este desplazamiento hipsocrómico puede ser explicado con base en el efecto inductivo del grupo éster, el cual, al encontrarse directamente enlazado con el sistema *p*-diestirilbenceno modifica la energía tanto del estado electrónico basal S_0 como del primer estado excitado S_1 .

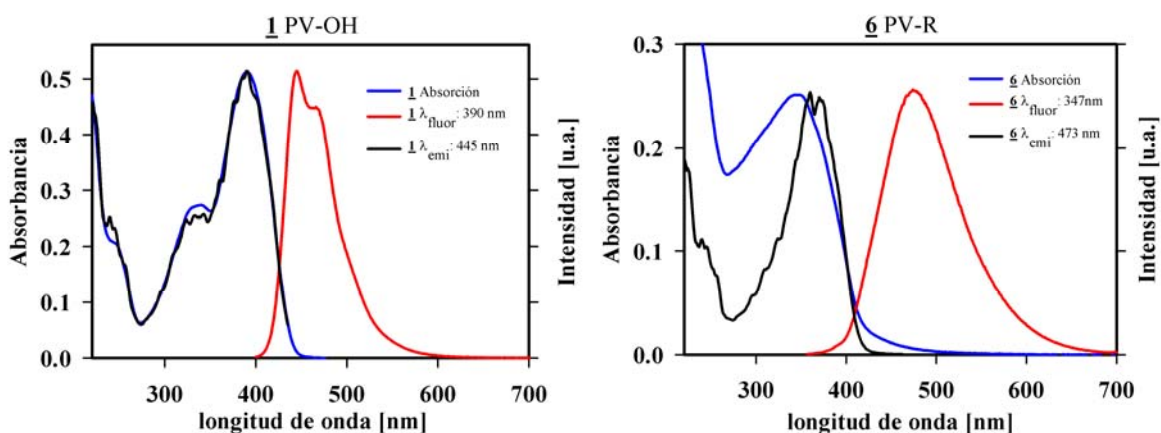


Figura 3.8. Espectros de absorción de los compuestos **1** y **6** en solución de acetonitrilo.

La banda de emisión de fluorescencia del sistema PV-OH corresponde a una banda ancha en el intervalo de 400 a 600 nm con un máximo a 390 nm y un hombro a 468 nm, mientras que el espectro de fluorescencia del compuesto PVR está conformado por una sola banda ancha centrada a 473 nm. Igualmente, los espectros de emisión de fluorescencia de los dos compuestos muestran un desplazamiento de Stokes de 3170 cm^{-1} para PV-OH y de 7677 cm^{-1} para PV-R. En ambos casos, la banda principal de fluorescencia corresponde a la emisión desde el primer estado electrónicamente excitado.

Los espectros de absorción UV-Vis de los sistemas bicromóforos PPV–Pireno junto con los espectros de absorción de los respectivos compuestos **1** y **6** se presentan en la Figura 3.9. Estos espectros muestran que el perfil de absorción de los compuestos **2-5** y **7** en solución de acetonitrilo corresponden a la superposición del espectro de absorción del pireno con los respectivos espectros de absorción de los compuestos de referencia. De igual forma, podemos apreciar que las bandas de absorción del pireno dominan la región ultravioleta del espectro con cinco bandas agudas características del pireno a 243, 265, 276, 326 y 342 nm, mientras que en la región espectral de 350 – 450 nm se observa la banda ancha características de los cromóforos de fenilvinileno. Gracias a la separación espectral de las bandas de absorción de los diferentes grupos cromóforos en los sistemas bicromóforos PPV–Py podemos realizar la fotoexcitación selectiva tanto del sistema aromático de pireno como del núcleo de PPV por medio del uso de diferentes pulsos de excitación. Adicionalmente, un análisis detallado de los espectros de absorción de los diferentes sistemas multicromóforos revela que existen algunas diferencias importantes en la banda de absorción del núcleo de PPV dependiendo de la longitud y conformación del puente que une los dos grupos cromóforos.

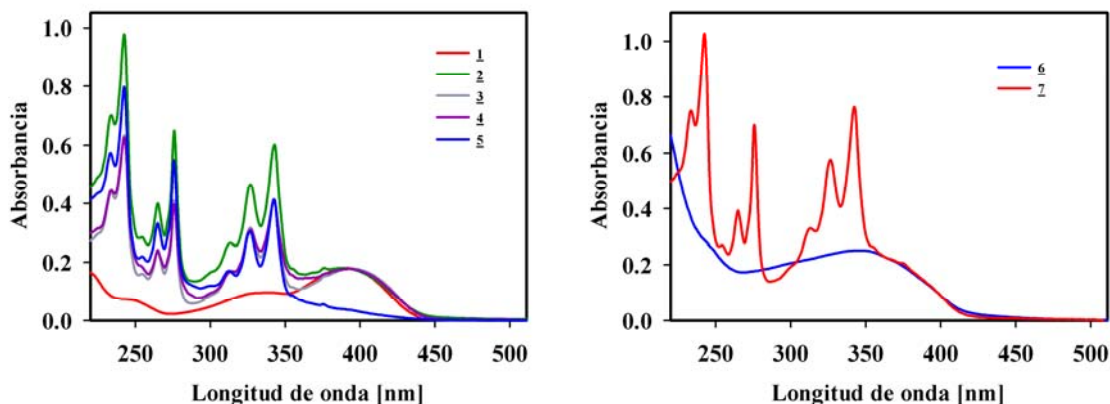


Figura 3.9. Espectros de absorción de los compuestos 1 - 7 en solución de acetonitrilo.

En la Figura 3.10 se presentan los espectros de absorción normalizados (en la banda de absorción correspondiente al núcleo de PPV) de los sistemas multicromóforos, donde adicionalmente, se indica el número de átomos que conforman cada uno de los puentes.

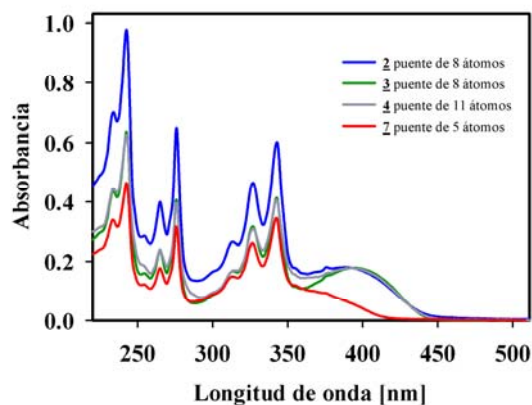


Figura 3.10. Espectros de absorción de los compuestos 2, 3, 4 y 7 en solución de acetonitrilo.

La figura anterior muestra que las bandas de absorción correspondientes al pireno no cambian significativamente al modificar la distancia del puente en el intervalo de 5 a 11 átomos. Sin embargo, la banda de absorción del PPV presenta una clara distorsión cuando la distancia del puente es de 5 átomos y el grupo funcional éster se encuentra unido directamente al núcleo de PPV (sistema 7 PV-Py5). Este resultado indica que la distorsión de la banda de absorción del núcleo de PPV del compuesto 7 se debe a la interacción electrónica del grupo éster con el PPV, la cual no puede llevarse a cabo cuando el grupo

funcional éster no está directamente unido al cromóforo de PPV como en el caso del los compuestos **2**, **3** y **4**. Por otro lado, la banda principal de absorción no presenta cambios ni en la forma ni en la posición en los compuestos con puentes de 8 y 11 átomos, lo cual indica que los dos sistemas cromóforos en estos compuestos actúan de forma independiente.

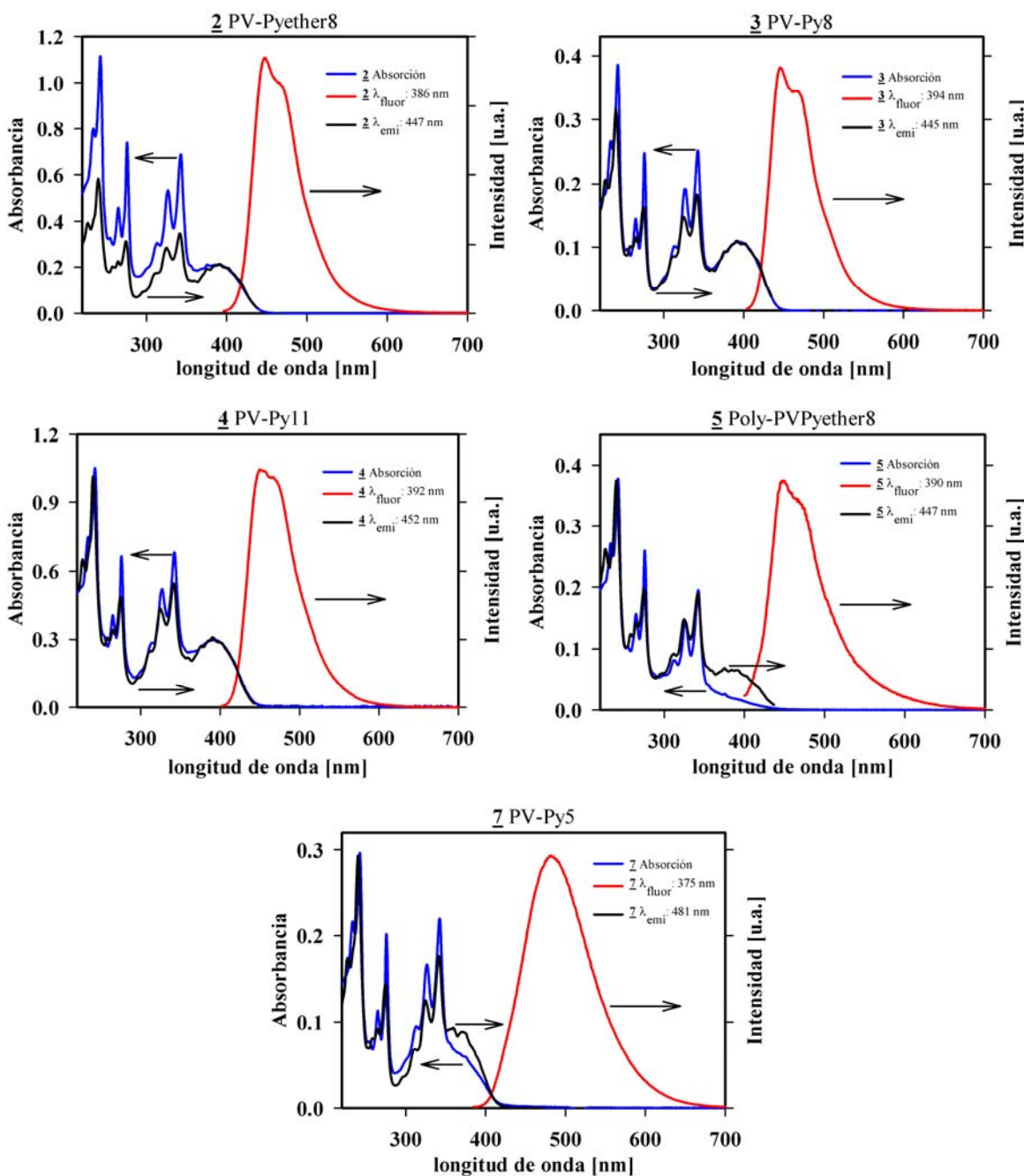


Figura 3.11. Espectros de absorción, emisión y excitación de los compuestos **2**, **3**, **4**, **5** y **7** en solución de acetonitrilo.

En la Figura 3.11 se presentan los espectros del estado estacionario de absorción, emisión y excitación de los diferentes sistemas bicromóforos PPV–Pireno en solución de acetonitrilo. Las condiciones de longitud de onda de excitación de los espectros de fluorescencia y longitud de onda de detección de los espectros de excitación de cada uno de los sistemas se indican en las respectivas gráficas. Estos resultados muestran la similitud entre los espectros de emisión de los compuestos **2**, **3**, **4**, y **5** con el espectro de fluorescencia del sistema de referencia PV-OH, donde la emisión corresponde a una banda ancha ligeramente desdoblada en el intervalo espectral de 400 a 650 nm. Por otro lado, el espectro de emisión del sistema **7** se asemeja con el espectro de fluorescencia del sistema de referencia PV-R, donde solamente se observa una banda ancha sin estructura centrada a 481 nm. En la Tabla 3.1 se resumen las principales características espectroscópicas de los compuestos bajo estudio.

Compuesto	UV-Vis (λ_{\max} , nm)	Emisión (λ_{\max} , nm)	Desplazamiento de Stokes [cm^{-1}]
1 PV-OH	390	445	3169
	339	467	
2 PV-Pyether8	388	448 467	3452
	342		
	326		
	276		
	265		
3 PV-Py8	394	445 468	2908
	342		
	327		
	276		
	265		
4 PV-Py11	392	452 469	3386
	342		
	327		
	276		
	265		
5 Poly-PVPyether8	390 *	447 469	3269
	342		
	327		
	276		
	265		
6 PV-R	347	473	7677
7 PV-Py5	360	481	5877
	342		
	326		
	276		
	265		

* Este valor fue obtenido directamente del espectro de excitación.

Tabla 3.1. Propiedades espectroscópicas de absorción y emisión de los compuestos **1** a **7** en solución de acetonitrilo.

Finalmente, para estudiar la dependencia de la banda de emisión con la longitud de onda de excitación, adquirimos los espectros de emisión de fluorescencia de los diferentes sistemas multicromóforos utilizando diferentes longitudes de onda de excitación, mediante las cuales se excitó directamente tanto el sistema aromático de pireno a 265, 276, 327, 342 nm como al cromóforo de PPV a 392 y 410 nm (Figura 3.12).

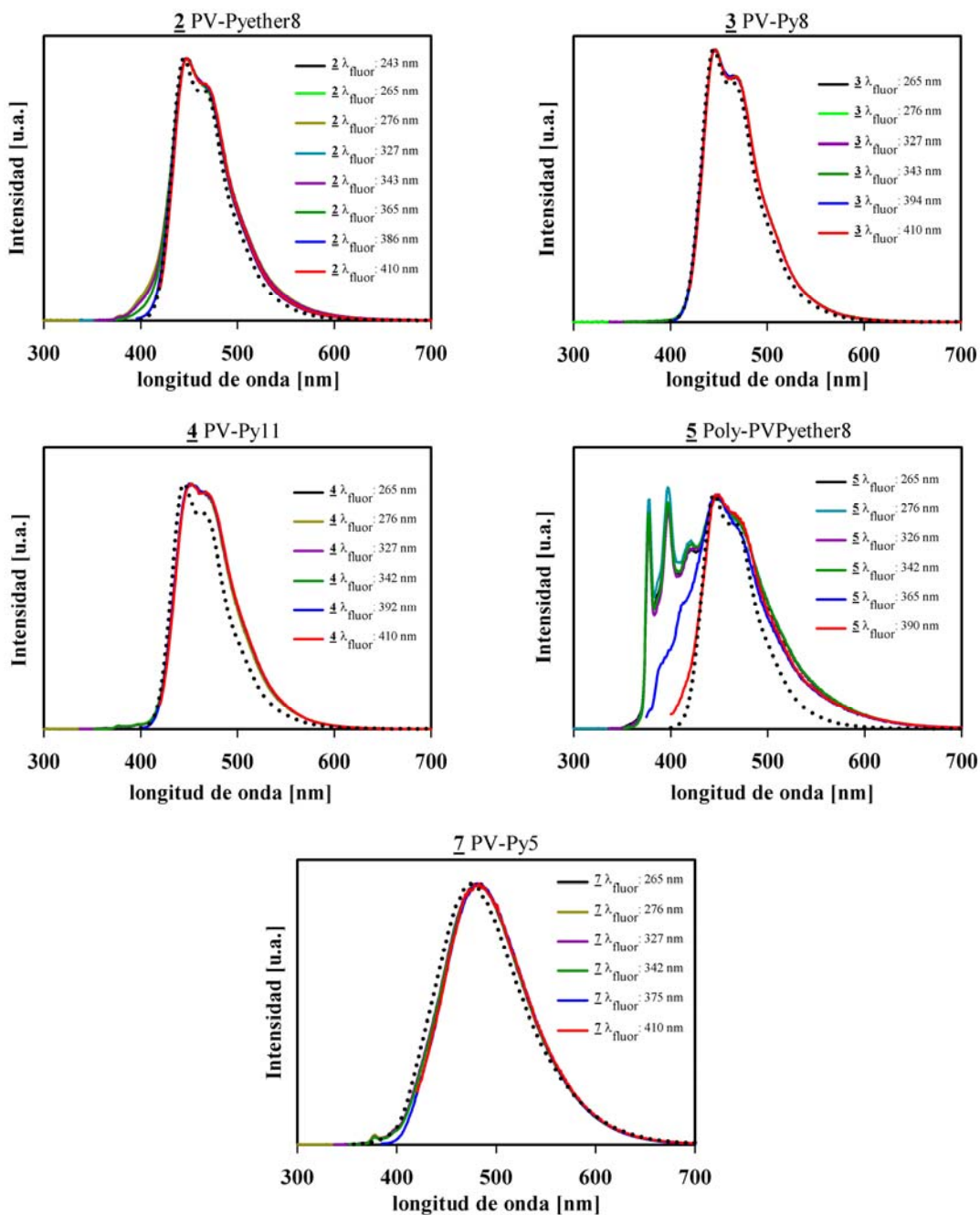


Figura 3.12. Espectros de emisión de los compuestos 2, 3, 4, 5 y 7 (líneas sólidas) y 1 y 7 (líneas punteadas) en solución de acetonitrilo adquiridos con diferentes longitudes de onda de excitación.

Los espectros de fluorescencia del estado estacionario muestran que la forma de la banda de emisión de los diferentes oligómeros es la misma sin importar con que longitud de onda se excite el sistema. Este resultado es muy importante, ya que nos demuestra que la banda ancha de emisión de los sistemas bicromóforos, cuando es excitado casi exclusivamente el sistema aromático de pireno (265 – 342 nm), corresponde a la emisión del núcleo de PPV después del proceso fotoinducido de transferencia de energía desde el cromóforo de pireno hacia el núcleo de PPV. Adicionalmente, en el caso de los espectros de fluorescencia de los compuestos **2**, **4**, y **7** se puede apreciar la emisión correspondiente al monómero de pireno en aproximadamente 400 nm, lo cual resulta en un pequeño ensanchamiento en el lado izquierdo de la banda de emisión. La correspondiente emisión del monómero es mucho más grande en el caso del copolímero segmentado **5** Poly-PVether8. Además, como caso particular, el único sistema que no presenta emisión del monómero de pireno es el compuesto **3**.

3.8.2. Espectroscopia con resolución de femtosegundos

3.8.2.1. Anisotropía de emisión y tiempos de vida del núcleo de PPV

En la Figura 3.13 se presentan los decaimientos de fluorescencia a 485 nm de los compuestos **1** a **7** tomados con configuración excitación–detección en paralelo (I_{\parallel}) y perpendicular (I_{\perp}). La anisotropía en función del tiempo fue calculada de acuerdo con la relación general $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp})$ y fue evaluada directamente a partir de los datos experimentales obtenidos por medio de la técnica de suma de frecuencias (círculos en los recuadros). Los decaimientos de anisotropía fueron modelados como decaimientos multiexponenciales (Ecuación 1.20 del capítulo 1) convolucionados analíticamente con la función de respuesta del instrumento y corresponden a las líneas sólidas en los recuadros. Específicamente, se utilizaron funciones biexponenciales para todos los compuestos excepto en caso del compuesto **5**, donde se utilizó una función triexponencial. Los ajustes de los tiempos de decaimiento se resumen en la Tabla 3.2.

Estos resultados muestran que la anisotropía cerca de $t = 0$ para los diferentes sistemas bajo estudio presenta valores en el intervalo de 0.31–0.37. Sin embargo, el decaimiento de anisotropía presenta un rápido cambio en los primeros 0.5 ps debido a los movimientos inerciales. Adicionalmente, a partir de los resultados de la Tabla 3.2 se puede apreciar que el proceso de difusión rotacional en los diferentes sistemas multicromóforos ocurre en una escala de tiempo del orden de cientos de picosegundos, debido al tamaño de estos sistemas y a las posibles conformaciones que pueden adquirir el estado excitado durante el proceso de difusión rotacional.

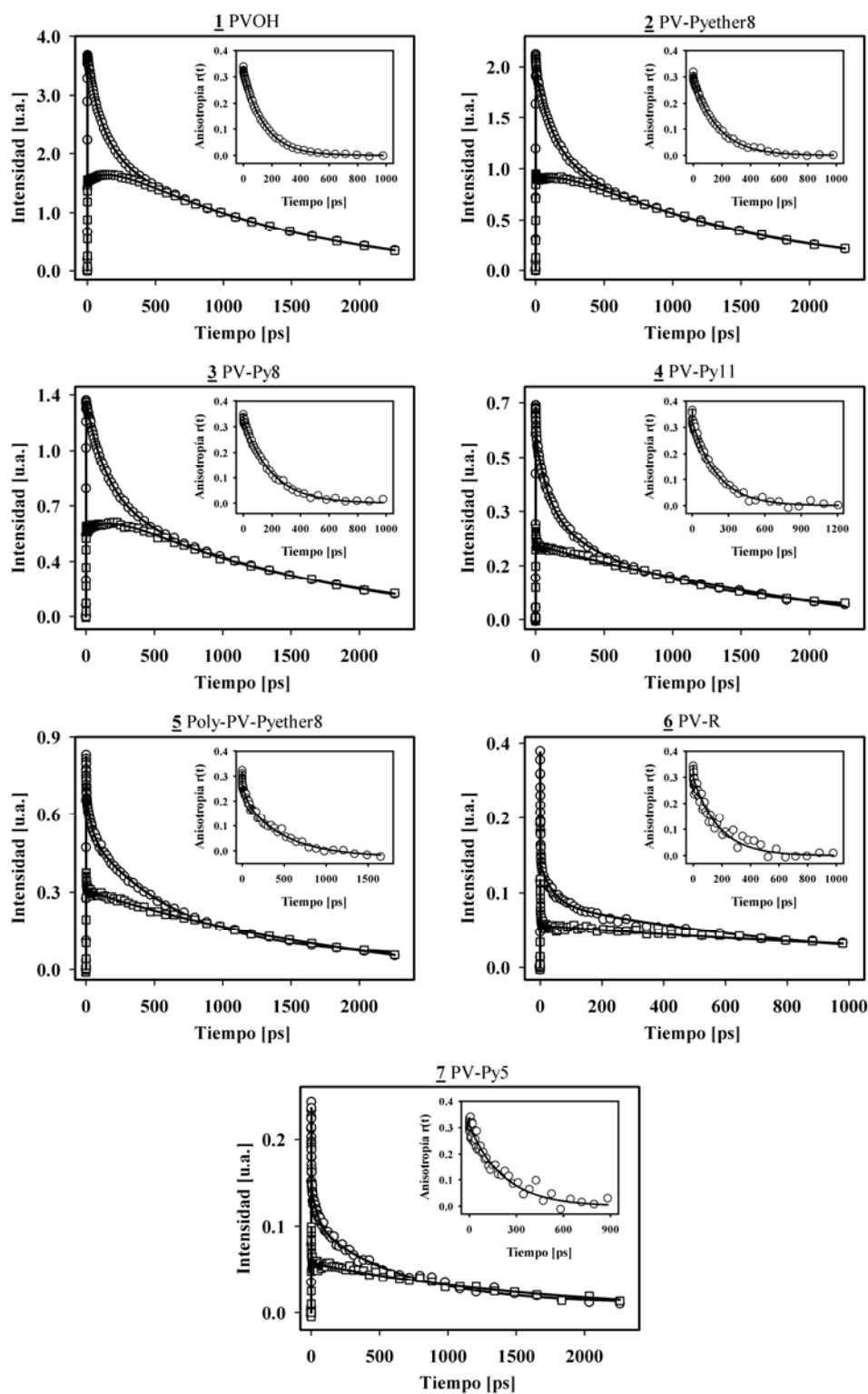


Figure 3.13. Figuras Principales: Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de los compuestos **1** a **7** en solución de acetonitrilo tomadas con configuración excitación–detección en paralelo (círculos) y perpendicular (cuadrados). Los recuadros muestran los valores de la anisotropía calculados a partir de las dos trazas experimentales.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}: 410 \text{ nm}, \lambda_{\text{fluor}}: 485 \text{ nm}$		
	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]
<u>1</u> PV-OH	0.06	146.8	
<u>2</u> PV-PyEther8	0.07	171.7	
<u>3</u> PV-Py8	0.06	197.4	
<u>4</u> PV-Py11	0.08	207.9	
<u>5</u> Poly-PVPyether8	0.32	54.8	485.0
<u>6</u> PV-R	0.19	177.8	
<u>7</u> PV-Py5	0.08	215.8	

Tabla 3.2. Parámetros de decaimiento multiexponenciales obtenidos para el decaimiento de anisotropía de los compuestos 1 a 7 en solución de acetonitrilo.

En este punto es importante mencionar que la técnica de fluorescencia con suma de frecuencias no está desarrollada específicamente para la determinación de tiempos de vida del orden de nanosegundos. Esta limitación se debe principalmente a las distancias que tendría que desplazarse la platina en la correspondiente etapa de retraso del pulso de compuerta. Por lo tanto, para poder tener total certeza de nuestros resultados, decidimos reproducir los valores del decaimiento de emisión de anisotropía de la cumarina 153 en solución de 1-propanol,⁴¹ el cual es un compuesto es ampliamente utilizado como sistema de referencia en diferentes técnicas de espectroscopia de fluorescencia debido principalmente a sus propiedades radiativas y a que presenta un tiempo de vida del orden de 4.9 nanosegundos.⁴² Como resultado, la curva de decaimiento de anisotropía obtenida fue ajustada por medio de una función biexponencial y los tiempos de decaimiento fueron determinados como τ_1 : 21.2 ps y τ_2 : 217 ps. Estos tiempos son completamente comparables con los valores τ_1 : 27.7 ps y τ_2 : 216 ps publicados por Shirota y Castner.⁴¹ A partir de estos resultados pudimos concluir que nuestra técnica de emisión de fluorescencia con resolución temporal reproduce adecuadamente tiempos de decaimiento del orden de unidades de nanosegundos.

La siguiente etapa en esta investigación fue la determinación de los tiempos de vida y de la dinámica del primer estado electrónicamente excitado utilizando la condición del ángulo mágico (54.7°) para evitar los efectos de difusión rotacional en los decaimientos de emisión de fluorescencia (Figura 3.14). Estos resultados muestran que la emisión de fluorescencia decae en múltiples escalas de tiempo en el intervalo de picosegundos hasta nanosegundos. Las señales de emisión de fluorescencia fueron ajustadas a una función triexponencial convolucionada con la función de respuesta del instrumento. Los tiempos de decaimiento obtenidos se resumen en la Tabla 3.3.

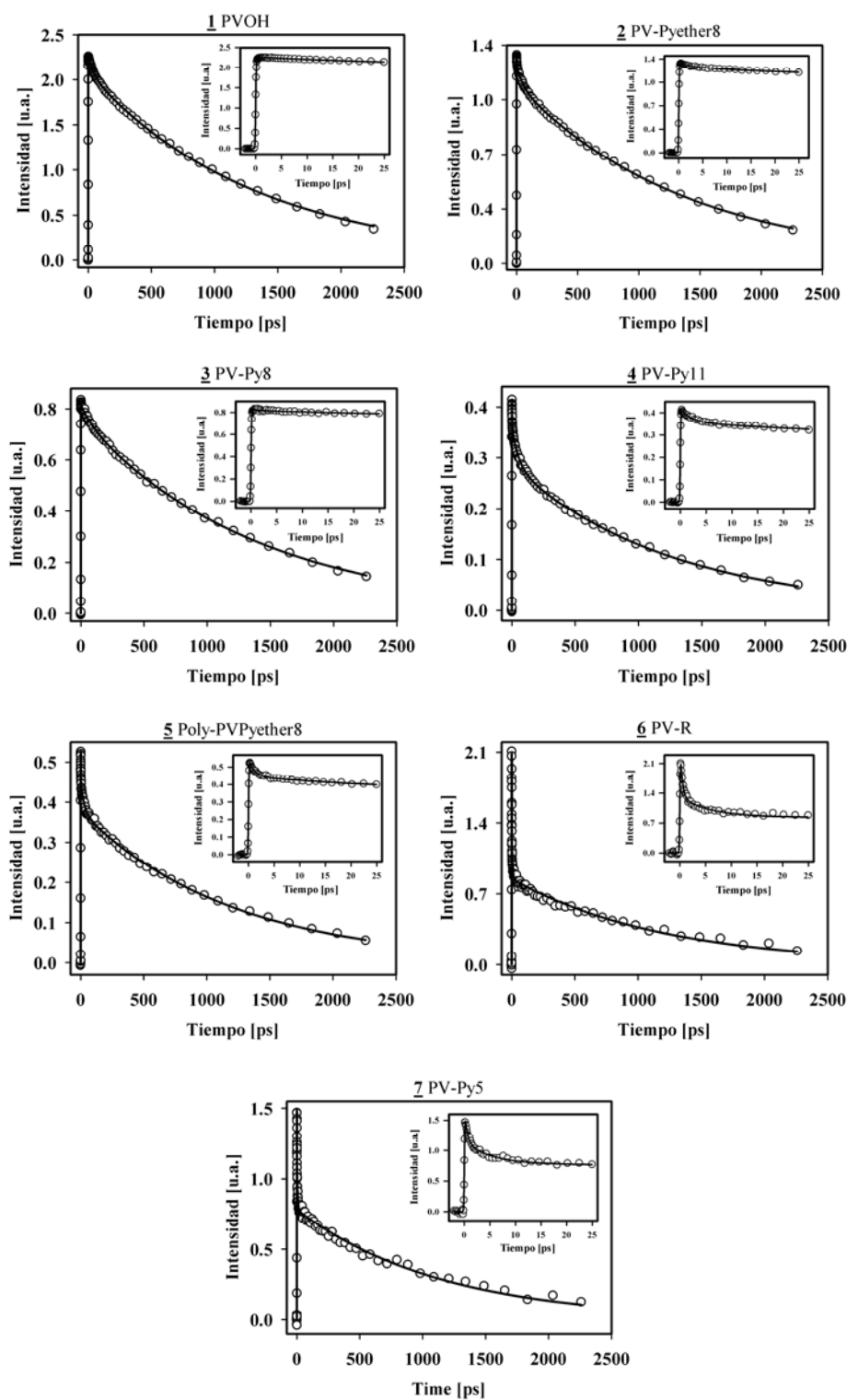


Figure 3.14. Figuras Principales: Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de los compuestos **1** a **7** en solución de acetonitrilo tomadas con λ_{exc} : 410 nm y λ_{fluor} : 485 nm. En los recuadros se presenta el decaimiento de fluorescencia en los primeros picosegundos.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}: 410 \text{ nm}, \lambda_{\text{fluor}}: 485 \text{ nm}$		
	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]
<u>1</u> PV-OH	0.31	44.2	1331
<u>2</u> PV-PyEther8	3.03	50.2	1391
<u>3</u> PV-Py8	4.84	87.5	1386
<u>4</u> PV-Py11	2.11	55.2	1263
<u>5</u> Poly-PVPyether8	1.04	29.3	1199
<u>6</u> PV-R	0.43	6.04	1209
<u>7</u> PV-Py5	0.52	5.28	1147

Tabla 3.3. Parámetros de los decaimientos multiexponenciales obtenidos para la emisión de fluorescencia de los compuestos 1 a 7 en solución de acetonitrilo.

A partir de estos resultados podemos observar que el tiempo largo presenta valores en el intervalo de 1.1 – 1.4 ns. Los tiempos de decaimiento largos de los compuestos 1 a 7 en acetonitrilo son perfectamente comparables con los tiempos de vida de algunos oligómeros derivados de *p*-fenilenvinileno.¹⁰⁻¹¹ De esta manera, los componentes de emisión τ_3 de los compuestos 1 a 7, los cuales presentan constantes de tiempo del orden de nanosegundos, fueron asignados al tiempo de vida del primer estado electrónicamente excitado. Los componentes τ_2 con valores del orden de decenas de picosegundos fueron asignados al proceso de relajación conformacional y finalmente, los tiempos cortos τ_1 fueron asignados a los procesos de enfriamiento y relajación vibracional en el estado S_1 .⁴³⁻⁴⁴

Una vez establecida la dinámica de relajación de los respectivos núcleos de PPV de los compuestos bajo estudio, la siguiente etapa en esta investigación fue estudiar el proceso de transferencia de energía fotoinducido en los sistemas bicromóforos. Estas medidas fueron realizadas detectando el incremento de emisión del estado electrónico excitado del cromóforo aceptor de PPV debido a su acumulación de población por medio del proceso de transferencia de energía electrónica desde el cromóforo de pireno, y el cual fue excitado específicamente al estado S_6 con un pulso de 265 nm. Los resultados obtenidos en este estudio se describen en la siguiente sección de este capítulo.

3.8.2.2. Transferencia de energía en los sistemas PPV–Pireno

Antes de realizar el estudio del proceso de transferencia de energía de los sistemas multicromóforos PPV–Pireno, decidimos realizar el estudio de la dinámica del estado electrónicamente excitado del sistema aromático de pireno en solución de acetonitrilo. El objetivo de este estudio fue poder determinar el tiempo de decaimiento correspondiente al

proceso de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$, y de esta manera, poder realizar una comparación directa entre la evolución del estado electrónicamente excitado del pireno y los tiempos específicos del proceso de transferencia de energía en los sistemas bicromóforos.

En la Figura 3.15 se puede observar el decaimiento de emisión de fluorescencia del pireno obtenido por medio de la técnica de suma de frecuencias detectando la emisión del monómero (λ_{fluor} : 370 nm). La curva de decaimiento se determinó en solución de acetonitrilo en un intervalo de cientos de picosegundos. El decaimiento ultrarrápido, del orden de femtosegundos, correspondiente al proceso de conversión interna se muestra de manera ampliada en recuadro. Los tiempos de los componentes de decaimiento de fluorescencia fueron obtenidos por medio del ajuste de los datos con una función triexponencial. Sin embargo, debido a que el tiempo de vida del pireno correspondiente a la emisión de fluorescencia desde el primer estado excitado es del orden de cientos de nanosegundos, este ajuste se realizó manteniendo constante el tiempo de decaimiento del tercer componente exponencial con un valor de 374 ns (tiempo de vida del pireno en solución de acetonitrilo reportado por Wilkinson⁴⁵). Por medio de este procedimiento se determinaron constantes de tiempos de τ_1 : $138 \text{ fs} \pm 10$ con una contribución del 88%, y τ_2 : $1.47 \pm 2 \text{ ps}$ con una contribución de aproximadamente el 8%, donde τ_1 corresponde al tiempo del proceso de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ y τ_2 está asociado con el proceso de relajación vibracional.⁴⁴ Por otro lado, como ya se ha mencionado previamente en la sección 3.5, el proceso de conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ transcurre en un tiempo constante de aproximadamente 75 fs. De esta manera, podemos observar que nuestros tiempos de decaimiento son totalmente comparables con los reportados en la literatura especializada.

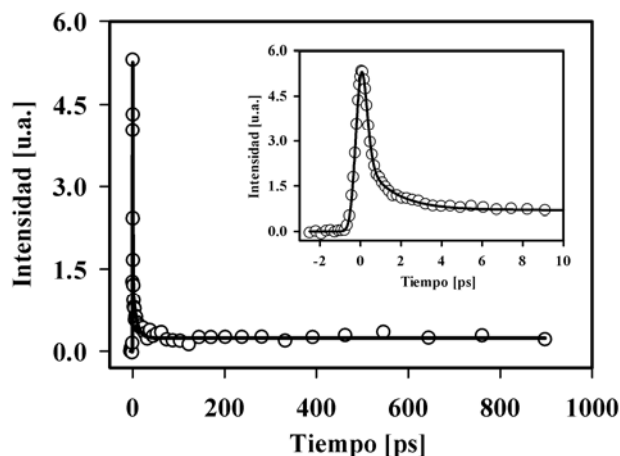


Figura 3.15. Medidas de emisión de fluorescencia con resolución temporal del pireno en solución de acetonitrilo con λ_{exc} : 265 nm y λ_{fluor} : 370 nm. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes a los decaimientos multiexponenciales.

El estudio del proceso de transferencia de energía fue realizado excitando directamente al cromóforo de pireno con un pulso de 265 nm y detectando la emisión de fluorescencia de cada uno de los sistemas PPV-Py a la longitud de onda máxima de emisión (λ_{fluor} : 446 nm para los compuestos **2** a **5** y λ_{fluor} : 476 para el compuesto **7**). En la Figura 3.16 se presentan las curvas de decaimiento obtenidas en el intervalo de tiempo de miles de picosegundos.

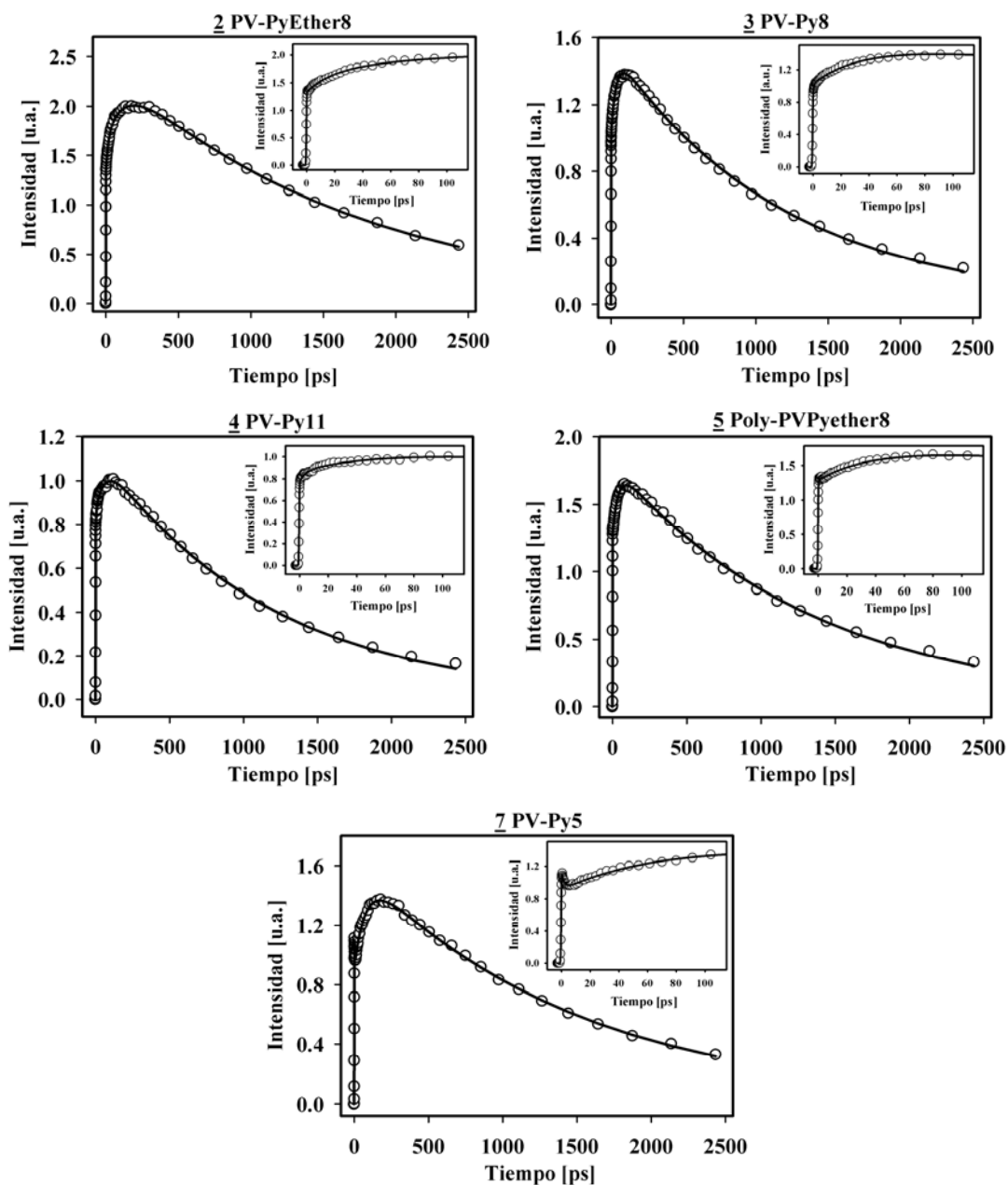


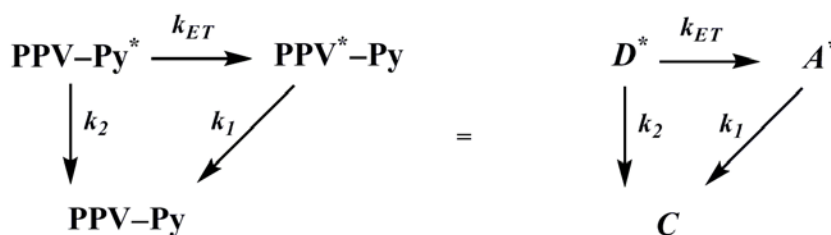
Figure 3.16. Figuras Principales: Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de los compuestos **2**, **3**, **4**, **5** y **7** en solución de acetonitrilo adquiridos con λ_{exc} : 265 nm. En los recuadros se presenta el aumento de la intensidad de fluorescencia en los primeros sub-100 picosegundos.

Las curvas de decaimiento de fluorescencia fueron modeladas con una función triexponencial y los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3.4. A partir de estos resultados podemos observar que los diferentes sistemas multicromóforos presentan dos tiempos de acumulación (coeficientes negativos excepto en el sistema **7** Pv-Py5 que solo presenta uno), debido al incremento de intensidad de emisión de fluorescencia del núcleo de PPV como resultado del proceso de transferencia de energía desde el primer estado electrónicamente excitado del cromóforo de pireno, y además, presentan una constante de tiempo larga del orden de nanosegundos, las cuales corresponden al tiempo de vida del primer estado electrónicamente excitado del núcleo de PPV (estos valores son comparables con los reportados en la Tabla 3.3). Los tiempos cortos τ_1 fueron asignados al proceso de relajación vibracional, mientras que las constantes de tiempo τ_2 , las cuales presentan valores del orden de decenas de picosegundos fueron asignadas al proceso de transferencia de energía. Sin embargo, como caso particular, el sistema **2** PV-PyEther8 es el único compuesto que presenta un tiempo τ_1 del orden de decenas de picosegundos y un tiempo τ_2 del orden de centenas de picosegundos. Por esta razón, decidimos realizar un estudio cinético de la dinámica de relajación de los sistemas PPV–Pireno para corroborar la asignación de las constantes de decaimiento de transferencia de energía. En la siguiente sección de este capítulo se presenta de manera detalla el estudio cinético realizado.

Compuesto	$\lambda_{exc}: 265 \text{ nm}, \lambda_{fluor}: \text{max}$					
	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	α_1	α_2	α_3
2 PV-PyEther8	16.6	123.6	1694	-0.34	-0.76	2.42
3 PV-Py8	0.54	35.2	1194	-0.29	-0.52	1.54
4 PV-Py11	3.78	61.1	1161	-0.09	-0.29	1.15
5 Poly-PVPyether8	0.03	38.7	1362	-0.69	-0.53	1.81
7 PV-Py5	1.88	76.1	1496	0.27	-0.71	1.62

Tabla 3.4. Parámetros de los decaimientos multiexponenciales obtenidos para la emisión de fluorescencia del PPV después de la excitación del cromóforo de pireno en solución de acetonitrilo.

Las constantes de velocidad para cada uno de procesos de desactivación se denotan de acuerdo con el siguiente esquema:



De esta manera, el mecanismo de transferencia de energía puede ser descrito por medio del siguiente conjunto de expresiones de la ley de velocidad para las especies D^* , A^* y C :

$$\frac{d[D^*]}{dt} = -k_{ET}[D^*] - k_2[D^*] \quad (3.23)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{ET}[D^*] - k_1[A^*] \quad (3.24)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A^*] + k_2[D^*] \quad (3.25)$$

La concentración de D^* se obtiene por medio de la integración de la ecuación diferencial 3.23 como:

$$[D^*]_t = [D^*]_0 e^{-(k_{ET}+k_2)t} \quad (3.26)$$

mientras que la concentración de A^* se obtiene sustituyendo la ecuación 3.26 en la ecuación diferencial 3.24. De esta forma, obtenemos:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{ET}[D^*]_0 e^{-(k_{ET}+k_2)t} - k_1[A^*] \quad (3.27)$$

Para poder resolver esta ecuación debemos convertirla en una ecuación diferencial exacta de la forma

$$dz = M d[A^*] + N dt \quad (3.28)$$

donde M y N son funciones de $[A^*]$ y t . La ecuación anterior es una ecuación Pfaffiana. De esta forma, si dz es exacta, M y N deben ser las derivadas de la función z y deben satisfacer la siguiente condición:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{\partial^2 z}{\partial t \partial [A^*]} = \frac{\partial^2 z}{\partial [A^*] \partial t} = \frac{\partial N}{\partial [A^*]} \quad (3.29)$$

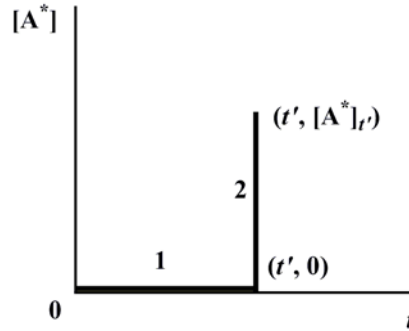
De esta manera, multiplicando la ecuación 3.27 por dt obtenemos:

$$d[A^*] + \{k_1[A^*] - k_{ET}[D^*]_0 e^{-(k_{ET}+k_2)t}\} dt = 0 \quad (3.30)$$

La cual, todavía no es una forma diferencial exacta. Sin embargo, si multiplicamos 3.30 por $e^{k_1 t}$ obtenemos la siguiente forma diferencial exacta:

$$e^{k_1 t} d[A^*] + \{k_1[A^*] e^{k_1 t} - k_{ET}[D^*]_0 e^{-(k_{ET}+k_2-k_1)t}\} dt = 0 \quad (3.31)$$

Para poder resolver la ecuación diferencial 3.31 realizamos la integral de línea que se muestra a continuación e igualamos el valor a cero. Esta igualdad se puede realizar debido a que $dz = 0$ satisface la ecuación diferencial 3.31.



El término $d[A^*]$ de la ecuación 3.31 no contribuye en la integral de línea 1, de esta manera, realizando la integral 2 con $t = t'$, obtenemos:

$$\Delta z_2 = \int_0^{[A^*]_{t'}} e^{k_1 t'} d[A^*] = e^{k_1 t'} [A^*]_{t'} \quad (3.32)$$

Análogamente, el término dt de la ecuación 3.31 no contribuye en la integral de línea 2. En la integral de línea 1, $[A^*]$ es igual a cero, y por consiguiente, el primer término de la siguiente integral es cero

$$\Delta z_1 = \int_0^{t'} k_1 [A^*] e^{k_1 t} dt - \int_0^{t'} k_{ET} [D^*]_0 e^{-(k_{ET}+k_2-k_1)t} dt \quad (3.33)$$

De esta manera, el resultado de la integral Δz_1 es:

$$\Delta z_1 = \frac{k_{ET} [D^*]_0}{k_{ET} + k_2 - k_1} \{e^{-(k_{ET}+k_2-k_1)t'} - 1\} \quad (3.34)$$

Ahora, sumando las contribuciones de las integrales de línea 1 y 2, igualando a cero y despejando $[A^*]_t$, obtenemos el siguiente resultado:

$$[A^*]_{t'} = \frac{k_{ET}[D^*]_0}{k_{ET} + k_2 - k_1} \{ e^{-k_1 t'} - e^{-(k_{ET}+k_2)t'} \} \quad (3.35)$$

Por último, teniendo en cuenta que la excitación directa de A (núcleo de PPV) a la longitud de onda de excitación de D (pireno) no se puede evitar, la ecuación 3.35 debe ser rescrita de la siguiente forma:

$$[A^*]_{t'} = \left\{ \frac{k_{ET}[D^*]_0}{k_{ET} + k_2 - k_1} + [A^*]_0 \right\} e^{-k_1 t'} - \frac{k_{ET}[D^*]_0}{k_{ET} + k_2 - k_1} e^{-(k_{ET}+k_2)t'} \quad (3.36)$$

donde $[A^*]_0$ es la concentración del aceptor directamente excitado a tiempo $t = 0$. Es importante mencionar que la excitación directa del aceptor solamente afecta el factor pre-exponencial pero no influye en los tiempos constantes.

Una vez obtenida la solución del esquema de reacción, procedimos a realizar el ajuste de los datos experimentales obtenidos para cada uno de los sistemas multicromóforos por medio de la programación de la ecuación 3.36 utilizando el software LabView 8.5. Los resultados obtenidos por medio de estos ajustes se presentan en la Tabla 3.5. En la Figura 3.17 se muestra la comparación de los ajustes experimentales con los ajustes obtenidos a partir de la ecuación 3.36. Este ejercicio nos permitió corroborar que la constante τ_2 corresponde al tiempo del proceso de transferencia de energía, y que adicionalmente, en el caso del sistema **2** PV-PyEther8, la constante de tiempo asociada con éste proceso debe ser determinada por medio del promedio de las constantes τ_1 y τ_2 . Como se puede apreciar en la Tabla 3.5, las constantes de tiempo τ_2 y τ_3 son perfectamente comparables con los valores obtenidos experimentalmente (ver Tabla 3.4). Posteriormente, utilizando la relación $k_{ET} = (\tau_2)^{-1}$ determinamos las constantes de transferencia de energía para cada uno de los sistemas multicromóforos.

Compuesto	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	k_{ET} [s^{-1}]
2 PV-PyEther8	71.94	1802	1.427×10^{10}
3 PV-Py8	35.12	1192	2.841×10^{10}
4 PV-Py11	61.31	1161	1.637×10^{10}
5 Poly-PVPyether8	38.36	1362	2.584×10^{10}
7 PV-Py5	77.22	1494	1.314×10^{10}

Tabla 3.5. Parámetros de los decaimientos multiexponenciales obtenidos para la emisión de fluorescencia del PPV después de la excitación del cromóforo de pireno por medio de los ajustes realizados con la ecuación cinética 3.36 y constantes de transferencia de energía de los diferentes sistemas multicromóforos.

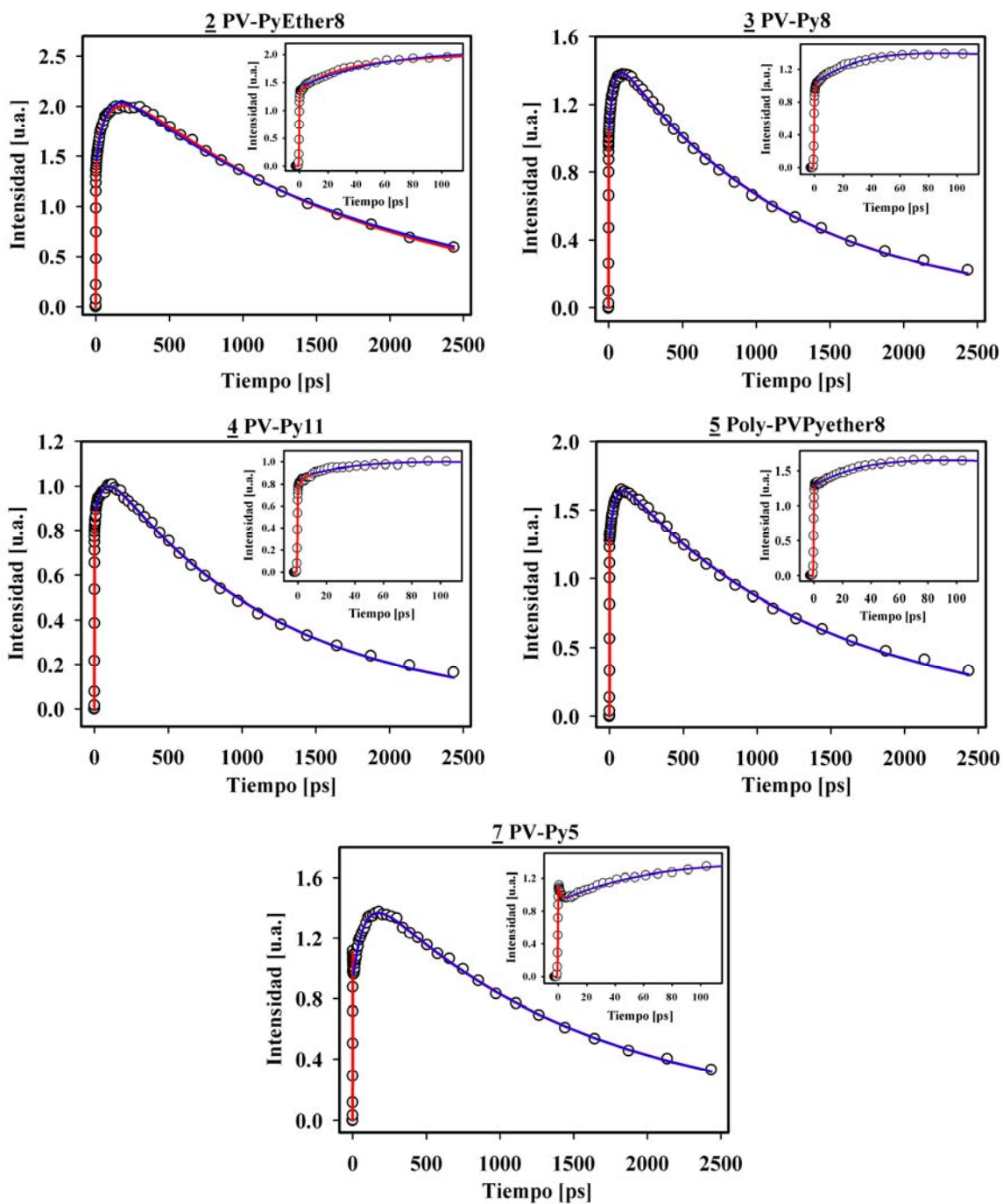


Figure 3.17. Figuras Principales: Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de los compuestos 2, 3, 4, 5 y 7 en solución de acetonitrilo adquiridos con λ_{exc} : 265 nm. La línea roja corresponde a los ajustes de los datos experimentales, mientras que la línea azul corresponde a los ajustes realizados por medio de la ecuación cinética 3.36.

Estos resultados demuestran que en los sistemas multicromóforos con puentes de ocho átomos ocurre el proceso de transferencia de energía de manera más eficiente. Además, a partir de estos datos se puede observar que no existe ninguna relación lineal entre la longitud del puente y la velocidad del proceso de ET, ya que tanto el incremento como la disminución de la longitud del puente resulta en una disminución de la constante de transferencia de energía.

Por último, a partir de la constante de transferencia obtenida experimentalmente podemos calcular el radio crítico de Förster, el cual define la distancia entre el donador y el aceptor donde el proceso de transferencia de energía presenta una eficiencia del 50%. El radio crítico de Förster R_0 para los diferentes sistemas multicromóforos fue calculado como 40.8 Å por medio de la ecuación 3.16 presentada en la sección 3.4.2.1, la cual se define como:

$$R_0 = \frac{9000 \ln 10 \Gamma^2 \Phi_D}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\epsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$$

donde $\Gamma^2 = 2/3$, asumiendo una orientación aleatoria de los dipolos, $\Phi_D = 0.62$, N_A es el número de Avogadro, $n = 1.344$ es el índice de refracción del acetonitrilo a temperatura ambiente y $J = 4.16 \times 10^{-14} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ es la integral de solapamiento. El valor de J_{dd} fue calculado a partir del producto del espectro de fluorescencia del pireno y el espectro de absorción del compuesto de referencia **1** de acuerdo con la integral de solapamiento

$$J_{dd} = \int_0^\infty \frac{\bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\epsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$$

Una vez calculado el radio crítico de Förster, la distancia entre el donador y el aceptor se calculó por medio de la ecuación 3.37, donde $k_D = \tau_D^{-1}$ es la constante de decaimiento del donador en ausencia del proceso de transferencia de energía (el tiempo de decaimiento del pireno en solución de acetonitrilo es 374 ns)

$$k_{ET} = \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 k_D \quad (3.37)$$

En la Tabla 3.6 se presentan las distancias donador y el aceptor calculadas para cada uno de los sistemas multicromóforos. Estos resultados sugieren que el proceso de transferencia de energía en los sistemas PPV–Pireno puede transcurrir por medio del mecanismo de Förster debido al plegamiento de las cadenas alifáticas, las cuales modulan la distancia donador–aceptor.

Compuesto	R distancia donador–aceptor [Å]
<u>2</u> PV-PyEther8	9.8
<u>3</u> PV-Py8	8.7
<u>4</u> PV-Py11	9.5
<u>5</u> Poly-PVPyether8	8.8
<u>7</u> PV-Py5	9.9

Tabla 3.6. Distancia donador–aceptor para cada uno de los sistemas multicromóforos.

3.9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.9.1. Decaimiento de la emisión de fluorescencia de los núcleos de PPV

Los espectros de fluorescencia del estado estacionario de los diferentes sistemas multicromóforos adquiridos con longitudes de onda correspondientes a la excitación del sistema aromático de pireno nos permiten concluir que la banda de emisión ancha y sin estructura observada a aproximadamente 450 nm corresponde a la emisión del núcleo de PPV después del proceso fotoinducido de transferencia de energía desde el cromóforo de pireno hacia el núcleo de PPV. Además, debido al desplazamiento de Stokes presente en estos espectros, se puede concluir que la geometría del estado excitado de los diferentes sistemas derivados del PPV posee una conformación geométrica diferente respecto con la geometría del estado basal. Existen diferentes estudios teóricos⁴⁶⁻⁴⁸ y experimentales,^{8,11,46} los cuales ha demostrado el cambio conformacional del primer estado electrónicamente excitado.

Por medio de la técnica de suma de frecuencias se resolvieron los decaimientos de los núcleos de PPV de los diferentes compuestos bajo estudio en solución de acetonitrilo. Los resultados de la Figura 3.14 y la Tabla 3.3 muestran que la emisión de fluorescencia del cromóforo de PPV decae en múltiples escalas de tiempo debido a los diferentes procesos fotofísicos que ocurren después del proceso de fotoabsorción. El mecanismo de la dinámica de relajación de los sistemas multicromóforos, después de excitar el núcleo de PPV con un pulso de 410 nm, puede describirse de la siguiente manera: una vez se ha formado el primer estado excitado con un exceso de energía vibracional $S_{1,v=n}$, éste se relaja por medio de los procesos de enfriamiento y relajación vibracional en una escala de tiempo del orden de 0.3 a 5 ps hacia el estado vibracional de menor energía $S_{1,v=0}$. Posteriormente, el estado de Franck–Condon evoluciona, en una escala de tiempo del orden de decenas de picosegundos, hacia una geometría en equilibrio por medio de fluctuaciones y rotaciones de las cadenas alquílicas y con posibles conformaciones coplanares del sistema poli(*p*-fenil vinileno). Por último, el estado excitado S_1 en equilibrio retorna al estado basal S_0 por

medio del proceso radiativo de emisión de fluorescencia en una escala de tiempo del orden de nanosegundos.

Por último, los resultados del decaimiento de anisotropía de los diferentes sistemas multicromóforos presentados en la Figura 3.13 muestran claramente que la orientación entre las direcciones de los momentos dipolares de transición de absorción y de emisión presenta una pequeña fluctuación en los primeros 0.5 ps, la cual puede ser asociada con movimientos inerciales de los sistemas multicromóforos. Adicionalmente, a partir de los resultados de la Tabla 3.2 se puede observar que el proceso de difusión rotacional en estos sistemas es particularmente lento, debido al tamaño molecular de estos sistemas y a las diferentes conformaciones que pueden adquirir durante el proceso de difusión rotacional.

3.9.2. Transferencia de energía en los sistemas bicromóforos PPV–Pireno

El estudio del proceso de transferencia de energía de los sistemas multicromóforos se realizó por medio del seguimiento del incremento de la intensidad de fluorescencia del estado excitado S_1 del PPV debido al proceso de transferencia de energía desde el primer estado electrónicamente excitado del pireno. Los resultados de las medidas de fluorescencia, obtenidos por medio de la técnica de suma de frecuencias (Tabla 3.6 y Figura 3.16), demuestran que los sistemas donde el cromóforo de pireno se encuentra enlazado con el núcleo de PPV por medio de puentes con **ocho átomos presentan procesos de ET particularmente eficientes**. Es importante observar que la constante de velocidad de este proceso fotofísico depende de la distancia del puente de acuerdo con la relación **k_{ET} sistema de 8 átomos > k_{ET} sistema de 11 átomos > k_{ET} sistema de 5 átomos**. Sin embargo, esta comparación no puede realizarse de manera totalmente directa ya que los puentes están conformados por diferentes grupos sustituyentes. Adicionalmente, nuestros resultados nos permiten concluir que **la velocidad del proceso de transferencia de energía está influenciada por las rotaciones de las cadenas alifáticas, las cuales permiten que el cromóforo de pireno se acerque al núcleo de PPV por medio de cambios conformacionales en la geometría del estado excitado**. Otra evidencia experimental de este hecho, es que **los tiempos asociados con el proceso de transferencia de energía son menores que los tiempos de difusión rotacional** determinados por medio de las medidas de anisotropía, y por lo tanto, **se puede concluir que existen diferentes conformaciones moleculares las cuales favorecen el proceso de transferencia de energía**. Adicionalmente, las distancias donador–aceptor calculadas para cada uno de los sistemas por medio de la teoría de Förster son totalmente comparables con estudios previos en diferentes sistemas multicromóforos derivados del pireno.³⁸⁻³⁹

3.10. CONCLUSIONES

Por medio de este estudio logramos elucidar las propiedades fotofísicas de los diferentes sistemas multicromóforos derivados del PPV, los cuales pueden ser utilizados en un futuro en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. Los resultados del estudio de emisión de fluorescencia con resolución de femtosegundos, así como los estudios del estado estacionario dan pruebas experimentales contundentes del proceso de transferencia de energía, el cual transcurre después de la excitación del cromóforo de pireno hacia los núcleos de PPV en una escala de tiempo del orden de decenas de picosegundos y con una constante de velocidad de transferencia k_{ET} con valores en el intervalo de 1.314×10^{10} – 2.841×10^{10} . Por medio de los resultados experimentales y el análisis cinético desarrollado en la presente investigación pudimos determinar, de una manera inequívoca, las diferentes constantes de velocidad de transferencia de energía para cada uno de los sistemas multicromóforos. Finalmente, esta investigación nos permitió demostrar que la inclusión de grupos aromáticos de pireno al cromóforo de PPV por medio de puentes con ocho átomos, como en el caso de los sistemas **3** PV-Py y **5** Poly-PVPyether8, resulta en un incremento, aproximadamente dos veces, de la constante de transferencia de energía.

3.11. REFERENCIAS

- (1) Beljonne, D.; Shuai, Z.; Cornil, J.; Calbert, J. P.; Bredas, J. L. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *144*, 57.
- (2) Bredas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem Rev* **2004**, *104*, 4971.
- (3) Candeias, L. P.; Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 394.
- (4) Candeias, L. P.; Wildeman, J.; Hadziioannou, G.; Warman, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8366.
- (5) Monkman, A. P.; Burrows, H. D.; Hamblett, I.; Navaratnam, S.; Scherf, U.; Schmitt, C. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 111.
- (6) Monkman, A. P.; Burrows, H. D.; Miguel, M. D. G.; Hamblett, I.; Navaratnam, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 303.
- (7) Partee, J.; Frankevich, E. L.; Uhlhorn, B.; Shinar, J.; Ding, Y.; Barton, T. J. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3673.
- (8) Seixas de Melo, J.; Pina, J.; Burrows, H. D.; Brocke, S.; Herzog, O.; Thorn-Csanyi, E. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 236.
- (9) Kyllö, E. M.; Gustafson, T. L.; Wang, D. K.; Sun, R. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **2001**, *116*, 189.
- (10) Di Paolo, R. E.; Seixas de Melo, J.; Pina, J.; Burrows, H. D.; Morgado, J.; Macanita, A. L. *Chemphyschem* **2007**, *8*, 2657.
- (11) Seixas de Melo, J.; Pina, J.; Burrows, H. D.; Di Paolo, R. E.; Macanita, A. L. *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 449.

- (12) Förster, T.; Kasper, K. *Z. Phys. Chem. N. F.* **1954**, *1*, 275.
- (13) Förster, T.; Kasper, K. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 976.
- (14) Becker, R. S.; Singh, I. S.; Jackson, E. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2144.
- (15) Thomas, J. K.; Richards, J. T.; West, G. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4137.
- (16) Gary, L. P.; De Groot, K.; Jarnagin, R. C. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 15577.
- (17) Parker, C. A. *Photoluminescence of Solutions*, 2nd Ed. ed. New York, 1968.
- (18) Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039.
- (19) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3951.
- (20) Gritsan, N. P.; Pritchina, E. A.; Barabanov, I. I.; Burdzinski, G. T.; Platz, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11579.
- (21) Foggi, P.; Pettini, L.; Santa, I.; Righini, R.; Califano, S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7439.
- (22) Van Dyke, D. A.; Pryor, B. A.; Smith, P. G.; Topp, M. R. *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 615.
- (23) Raytchev, M.; Pandurski, E.; Buchvarov, I.; Modrakowski, C.; Fiebig, T. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4592.
- (24) Neuwahl, F. V. R.; Foggi, P. *Laser Chem.* **1999**, *19*, 375.
- (25) Marconi, G.; Salvi, P. R. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *123*, 254.
- (26) Mangle, E. A.; Topp, M. R. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 802.
- (27) Ohta, N.; Fujita, M.; Baba, H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *135*, 330.
- (28) Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.
- (29) Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2007.
- (30) Galanin, M. D. *Sov. Phys. JETP* **1955**, *1*, 317.
- (31) Förster, T. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1948**, *2*, 55.
- (32) Förster, T. *Z. Naturforsch* **1949**, *4a*, 321.
- (33) Förster, T. *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, No. 27, 7.
- (34) Förster, T. *Modern Quantum Chemistry*; Ed. Academic Press: New York, 1968; Vol. 3.
- (35) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
- (36) Lin, S. H. *Mol. Phys.* **1971**, *21*, 853.
- (37) Lin, S. H.; Xiao, W. Z.; Dietz, W. *Phys. Rev. E Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1993**, *47*, 3698.
- (38) Kaletas, B. K.; Dobrawa, R.; Sautter, A.; Wuerthner, F.; Zimine, M.; De Cola, L.; Williams, R. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1900.
- (39) Sautter, A.; Kaletas, B. K.; Schmid, D. G.; Dobrawa, R.; Zimine, M.; Jung, G.; Van Stokkum, I. H. M.; De Cola, L.; Williams, R. M.; Wuerthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6719.
- (40) Sierra Cesar, A.; Lahti Paul, M. *J Phys Chem A* **2006**, *110*, 12081.
- (41) Shirota, H.; Castner, E. W., Jr. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2367.
- (42) Boens, N.; Qin, W.; Basaric, N.; Hofkens, J.; Ameloot, M.; Pouget, J.; Lefevre, J.-P.; Valeur, B.; Gratton, E.; VandeVen, M.; Silva, N. D., Jr.; Engelborghs, Y.; Willaert, K.; Sillen, A.; Rumbles, G.; Phillips, D.; Visser, A. J. W. G.; Van Hoek, A.; Lakowicz, J. R.; Malak, H.; Gryczynski, I.; Szabo, A. G.; Krajcarski, D. T.; Tamai, N.; Miura, A. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 2137.
- (43) Tan, X.; Gustafson, T. L.; Lefumeux, C.; Burdzinski, G.; Buntinx, G.; Poizat, O. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3593.

-
- (44) Ota, N.; Baba, H.; Marconi, G. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 222.
- (45) Abdel-Shafi, A. A.; Wilkinson, F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5747.
- (46) Seixas de Melo, J.; Costa, T.; Miguel, M. d. G.; Lindman, B.; Schillen, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12605.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y LA DINÁMICA DE RELAJACIÓN DEL ESTADO EXCITADO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS

“The imagination and curiosity should be the main characteristic of a researcher” W.R.C

4.1. INTRODUCCIÓN

El entendimiento completo de la interacción y el acoplamiento electrónico entre un sistema aromático o poliaromático con grupos sustituyentes donadores o aceptores de electrones ha suscitado un profundo interés de varios grupos de investigación durante las últimas décadas.¹⁻¹¹ Una de las principales razones es que varias propiedades fotoquímicas y electrónicas pueden ser modificadas de acuerdo con la naturaleza y posición del grupo sustituyente presente en el sistema conjugado. Estos cambios pueden manifestarse en la reactividad, las propiedades luminiscentes, los canales disponibles de relajación y los rendimientos cuánticos, los cuales solamente pueden ser explicados si entendemos completamente la dinámica del estado excitado.

La interacción de los grupos sustituyentes con el anillo aromático está relacionada con la disposición de los niveles electrónicos de los estados excitados superiores $n-\pi^*$ (o $\pi-\pi^*$) relativos al estado S_1 $\pi-\pi^*$ (o $n-\pi^*$). Asimismo, la diferencia de energía entre los diferentes estados excitados controla la posibilidad de participación de nuevos canales en el proceso de relajación, y por consiguiente, en algunos sistemas aromáticos sustituidos los procesos de desexcitación no radiativos, como la conversión interna o el cruce entre sistemas, son más eficientes que el proceso radiativo de emisión de fluorescencia.

La principal dificultad en la caracterización del efecto producido por un grupo sustituyente en la dinámica del estado excitado de cualquier hidrocarburo aromático se debe a que estos efectos no pueden ser generalizados, por el contrario, tienen que ser realizados de manera cuantitativa e individualmente para cada sustituyente. La razón es que la orientación del momento de transición de absorción de las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$, así como el efecto inductivo de los sustituyentes, no son iguales para todos los sistemas aromáticos y dependen fuertemente de la distribución de carga a través del esqueleto carbonado, la naturaleza y posición del grupo sustituyente en el anillo aromático. Durante los últimos años, nuestro grupo de investigación ha investigado la dinámica del estado excitado de varios sistemas nitroaromáticos¹²⁻¹³ y algunos naftalenos disustituidos¹⁴⁻¹⁵ utilizando las

técnicas de fluorescencia por suma de frecuencias y de absorción transitoria. Todos estos compuestos son considerados como sistemas no fluorescentes. Sin embargo, estos sistemas presentan emisión de fosforescencia la cual ha sido explicada por medio del proceso fotoquímico altamente eficiente de cruce entre sistemas entre el estado S_1 y los estados tripletes superiores.

El ácido antracén-9-carboxílico ha sido objeto de estudio en un gran número de investigaciones durante las últimas cinco décadas.^{9,11,16-33} Sin embargo, la mayor parte de estas investigaciones han sido enfocadas en la explicación del comportamiento dual de fluorescencia observado en el estado estacionario en algunos disolventes. En la Figura 4.1 se presenta el espectro de emisión de fluorescencia del 9-ACA en solución de acetona y en agua. La forma de la banda de emisión del 9-ACA muestra una fuerte dependencia con la naturaleza del disolvente, el pH de la solución, la concentración del soluto y la temperatura. Por ejemplo, en disolventes polares el espectro de emisión presenta una banda estructurada, mientras que en disolventes no polares o en soluciones ácidas la banda de emisión es ancha y sin estructura vibracional y además, presenta un desplazamiento de Stokes apreciable, lo cual infiere que el estado fluorescente posee una conformación geométrica diferente a la conformación del estado basal.

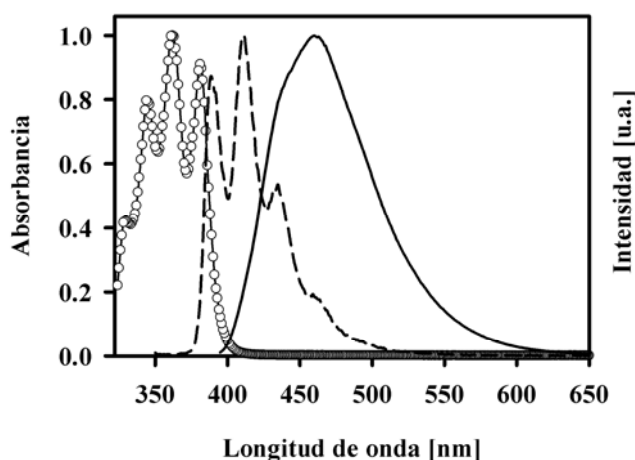


Figura 4.1. Fluorescencia dual de 9-ACA. Espectro de absorción en acetona (círculos), emisión en agua (línea discontinua) y emisión en acetona (línea sólida).

Con el objetivo de entender la interacción entre los grupos sustituyentes carboxílicos y el anillo poliaromático de antraceno, en esta etapa de la tesis doctoral decidimos estudiar, por medio de técnicas espectroscópicas con resolución temporal y acercamientos teóricos, la fotofísica del ácido antracén-9-carboxílico (9-ACA) y su base conjugada (9-ACACOO⁻ Na⁺) en diferentes disolventes orgánicos, los cuales son compuestos isoelectrónicos del 9-

nitroantraceno y que además, poseen orbitales de no enlace similares a los del nitroantraceno. La selección de acetona, metanol y etanol como disolventes en el desarrollo de esta investigación se basó en estudios preliminares de absorción y emisión en el estado estacionario mediante los cuales se pudo confirmar que tanto en el estado basal como en el estado excitado no coexisten diferentes especies en equilibrio, incluso a altas concentraciones del soluto. De esta manera, se logró monitorear de manera inequívoca, la emisión de fluorescencia del monómero del 9-ACA, con lo cual pudimos elucidar el proceso de dinámica de relajación del primer estado electrónicamente excitado.

Adicionalmente, debido a que este tipo de sistemas donde existe una fuerte interacción entre el sistema aromático, los grupos sustituyentes y el disolvente, son considerados como sistemas de referencia importantes en el desarrollo de cálculos computacionales donde se busca estudiar el efecto del disolvente en el proceso de relajación del estado excitado decidimos poner a prueba el reciente modelo de solvatación implementado en el paquete computacional Gaussian09, el cual se ha denominado modelo del estado específico, para corroborar los datos espectroscópicos experimentales obtenidos por medio del estudio del proceso de solvatación tanto dinámico como estático.

4.2. ACOPLAMIENTO VIBRÓNICO DEL GRUPO CARBOXÍLICO CON EL ANILLO AROMÁTICO

Entre los trabajos realizados sobre el estudio del acoplamiento vibrónico del grupo carboxílico y el sistema poliaromático antraceno podemos mencionar los trabajos realizados por Werner⁹⁻¹⁰ y Lim.⁵⁻⁶ Werner realizó el estudio de emisión del 9-ACA por medio de la técnica de fluorescencia del estado estacionario, en el cual propuso un mecanismo de relajación para el primer estado excitado del ácido antracén-9-carboxílico por medio de la formación de una estructura coplanar en el estado excitado, así mismo, explicó la formación de la banda de emisión ancha y sin estructura vibracional por medio de la formación de un estado de transferencia de carga en el primer estado electrónicamente excitado del 9-ACA, donde gracias a la conformación coplanar del estado S_1 , éste se estabiliza por medio de la interacción de los orbitales π del grupo sustituyente con los orbitales π del anillo aromático y por lo tanto, la molécula de 9-ACA emite desde la geometría de equilibrio del estado S_1 hacia diferentes niveles vibracionales superiores de la geometría no coplanar en equilibrio del estado basal. Debido al solapamiento de estas transiciones, la forma del espectro de emisión es ancha y sin estructura vibracional (Figura 4.2a). Entre mayor sea la interacción entre el grupo sustituyente y el anillo aromático, mayor será el desplazamiento de Stokes observado y el solapamiento de las bandas vibracionales. Por el contrario, en el caso del antracén-9-carboxilato de sodio, la interacción entre los orbitales del grupo sustituyente y el sistema aromático no puede llevarse a cabo

debido a la orientación perpendicular del grupo sustituyente respecto al anillo y por ende, la emisión se encuentra localizada en el anillo aromático. Esta falta de interacción hace que la banda de emisión de fluorescencia presente estructura vibracional y sea similar a la banda de emisión del antraceno (Figura 4.2b).

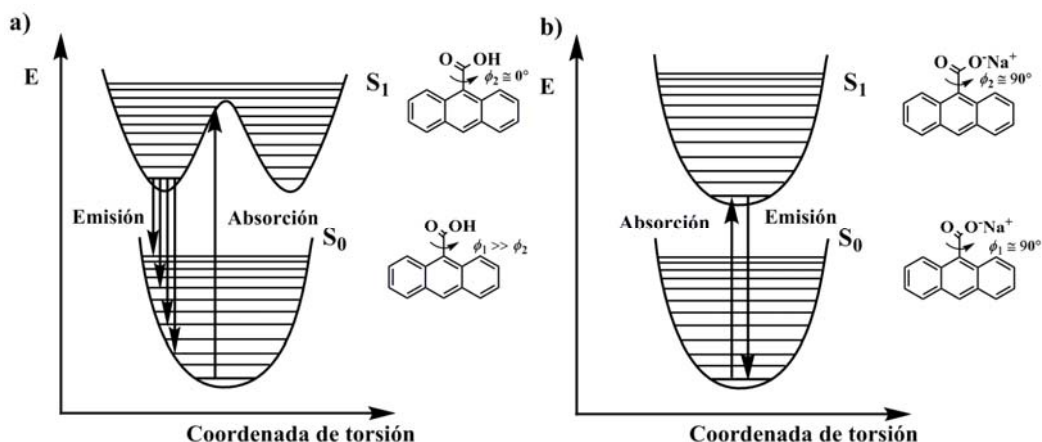


Figura 4.2. a) Emisión del estado excitado coplanar S_1 del 9-ACA. b) Emisión del estado excitado perpendicular S_1 del 9-ACACOO $^-$ Na $^+$.

A pesar de los mecanismos propuestos para explicar la dinámica del estado excitado del 9-ACA,^{19-20,25} ninguno de ellos presentaba una validación experimental completa. Sin embargo, en 1985 Lim y Swayambunathan,⁵⁻⁶ en dos artículos consecutivos, presentaron evidencias espectroscópicas de la rotación del grupo carboxílico en el estado excitado. Estos estudios fueron realizados por medio de las técnicas de expansión libre de chorro (“*free jet expansion*”) utilizando como sistemas de estudio el ácido antracén-9-carboxílico, el antracén-9-carboxilato de metilo y el antracén-9-carboxilato de *n*-butilo. Los espectros de excitación de fluorescencia del ácido y su respectivo éster de metilo presentaron una serie de progresiones de los modos vibracionales de menor frecuencia de 47 cm^{-1} y 37 cm^{-1} , los cuales fueron atribuidos a la vibración de torsión del grupo carboxílico y del carboxilato, debido a su ausencia en el espectro de excitación del antraceno y con la inhabilidad del grupo éster para formar dímeros enlazados por puentes de hidrógeno.

Finalmente, por medio de cálculos computacionales y algunas aproximaciones experimentales, los autores predijeron una geometría del estado basal con un ángulo de torsión de 90° (donde el grupo carboxílico es perpendicular al anillo aromático), y el cual evoluciona con una disminución del ángulo diedro en el primer estado electrónicamente excitado (Figura 4.3).

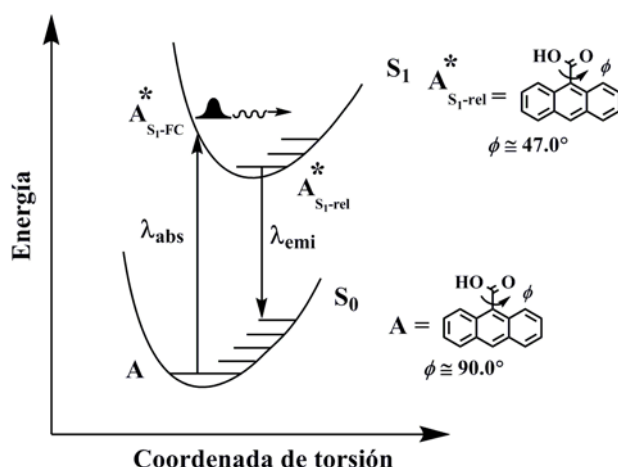


Figura 4.3. Cambio conformacional del estado S_1 a lo largo de la coordenada de torsión.

En este punto podemos mencionar que uno de los intereses particulares del laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química es la síntesis de sistemas multicromóforos, específicamente ftalocianinas metálicas se silicio y estaño axialmente sustituidas con el antracén-9-carboxilato (Figura 4.4). Donde el objetivo principal es poder estudiar la dinámica ultrarrápida del proceso de transferencia de energía por medio de la técnica de fluorescencia con suma de frecuencias.

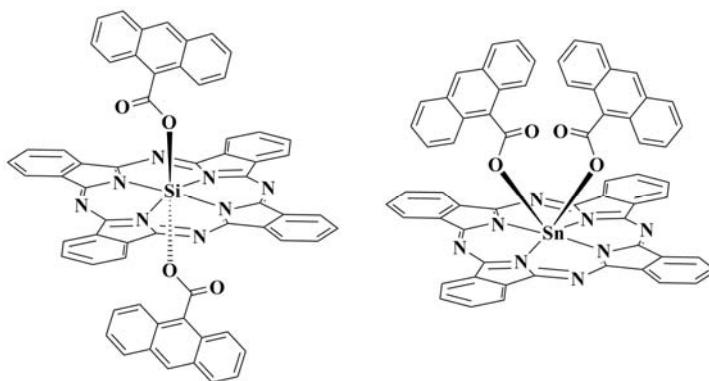


Figura 4.4. Ftalocianinas metálicas axialmente sustituidas.

4.3. ESTUDIOS CON RESOLUCIÓN TEMPORAL DE SISTEMAS DERIVADOS DEL ÁCIDO ANTRACEN-9-CARBOXÍLICO

Continuando con los principales antecedentes del ácido antracén-9-carboxílico, es importante mencionar que en la literatura especializada no existe ningún estudio ultrarrápido de la dinámica de relajación del estado electrónicamente excitado del

monómero del 9-ACA o de su base conjugada. Con base en lo anterior, podemos resaltar la importancia del estudio espectroscópico de estos sistemas, ya que la completa elucidación de la dinámica de relajación de estos sistemas permitiría entender de una manera inequívoca algunos procesos fotoquímicos más complejos, como son los procesos de transferencia de energía o de electrones presentes en sistemas bicromóforos en los cuales el ácido poliaromático actúa como especie donadora o antena.

La mayoría de los estudios con resolución temporal, en los cuales se encuentra involucrado el 9-ACA, han sido realizados en sistemas donde el ácido se encuentra adsorbido sobre superficies semiconductoras como el TiO_2 o sobre complejos inorgánicos de metales de transición. Entre estos estudios podemos mencionar los trabajos realizados por Martini et al.^{16,33} por medio de la técnica de absorción transitoria con resolución temporal. Los principales resultados de ese estudio demostraron que aproximadamente el 76% de las moléculas del cromóforo fotoexcitado transfieren un electrón a las partículas de TiO_2 y que el proceso de transferencia de electrón transcurre en la escala de los sub-1 picosegundos, mientras que el catión radical producido por esta reacción experimenta la retrotransferencia del electrón en una escala temporal del orden de los 54 ps.

Posteriormente, en 2002, Wolcan publicó un artículo basado en el estudio las propiedades del estado excitado de nuevos complejos derivados de sistemas bicromóforos de 9-ACA y bipyridina,³⁴ en el cual se demostró la existencia de dos estados excitados emisivos que juegan un papel importante en la fotofísica del complejo, donde el componente rápido de la luminiscencia del complejo fue asociado a la transición de transferencia de carga de metal a ligando MLCT ($Re \rightarrow 2,2$ -bipyridina), mientras que la evidencia experimental, condujo a la asignación del componente largo como una transición de transferencia de carga de ligando a ligando LLCT.

Debido a que en este trabajo de investigación decidimos utilizar como complemento algunos acercamientos teóricos para corroborar su eficacia en la descripción de la dinámica del estado excitado de los sistemas modelos, en las siguientes secciones de este capítulo describiremos brevemente los principios fundamentales de la teoría del funcional de la densidad independiente y dependiente del tiempo, así como algunos detalles de la dinámica de solvatación.

4.4. GENERALIDADES DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La teoría del funcional de la densidad (DFT) está enfocada en el cálculo de la energía y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado basal ρ_0 . Desde su nacimiento, aproximadamente cuatro décadas atrás, el uso de

DFT se ha incrementado de manera exponencial, y hoy en día, se pueden encontrar un gran número de publicaciones donde se ha puesto a prueba esta teoría. De esta manera, DFT se ha convertido en una alternativa y complemento de los métodos mecanocuánticos *ab-initio*.

Las principales bases de DFT se pueden encontrar en varios artículos y libros especializados en el tema,³⁵⁻³⁸ por esta razón, en esta sección describiremos de manera general la teoría DFT. Nos limitaremos a un sistema de N electrones con Hamiltoniano:

$$H \equiv T + V + U \quad (4.1)$$

donde en unidades atómicas:

$$T \equiv -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2, \quad V \equiv \sum_i v(r_i) \quad \text{y} \quad U \equiv \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4.2)$$

El primer término es el operador de energía cinética de los electrones, el segundo término es el operador de energía potencial de la interacción entre los electrones y los núcleos, y el último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones.

El punto de partida de la teoría del funcional de la densidad es el teorema de Hohenberg y Kohn (HK),³⁹ el cual establece que la energía electrónica del estado basal es un funcional de la densidad electrónica. Por lo tanto, la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 determina el potencial externo $v(r)$, salvo en una constante aditiva que simplemente afecta al nivel cero de energía. A partir de este teorema, y teniendo en cuenta el principio variacional $E_v[\rho] \geq E_v[\rho_0]$, para un $v(r)$ dado se puede definir el siguiente funcional de energía:

$$E_0 = E_v[\rho_0] \equiv \int v(r)\rho_0(r) dr + F[\rho_0] \quad (4.3)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv T[\rho_0] + U[\rho_0]$, es independiente del potencial externo.

Considerando un sistema de referencia ficticio de N electrones (denotado mediante el subíndice s y llamado a menudo sistema no interactuante) y realizando las aproximaciones del método de Kohn–Sham para el funcional $F[\rho_0]$, este funcional se puede escribir como:

$$F[\rho] \equiv T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (4.4)$$

donde por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos en ésta y en las siguientes ecuaciones. $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema no interactuante con densidad ρ , el segundo término de la ecuación 4.4 es la expresión clásica de la energía de repulsión electrostática y el término $E_{ci}[\rho]$ se denomina como el funcional de la energía de correlación e intercambio. Kohn–Sham postularon un conjunto de ecuaciones de electrones no interactuantes descritas por funciones de onda monoeléctricas, con lo cual, el funcional $E_v[\rho]$ puede ser transformado en un nuevo conjunto de ecuaciones autoconsistentes denominadas las ecuaciones de Kohn–Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(r_1) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(r) \right] \theta_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(r) \quad (4.5)$$

con

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\theta_i^{KS}|^2 \quad y \quad v_{ci}(r) = \frac{\partial E_{ci}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (4.6)$$

donde ε_i^{KS} y θ_i^{KS} son las energías y los orbitales de Kohn-Sham, respectivamente. La ecuación 4.5 difiere de la ecuación de Hartree-Fock solamente en el término del potencial de correlación e intercambio $v_{ci}(r)$ y debe resolverse de manera autoconsistente con una aproximación adecuada para $E_{ci}[\rho(r)]$. De esta manera, podemos obtener la energía del estado basal a partir de ρ si podemos obtener los orbitales de KS y si conocemos el funcional $E_{ci}[\rho(r)]$ utilizando la siguiente ecuación:

$$E_0 = - \int v_{ci}(r) \rho(r) dr - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \theta_i^{KS}(r) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(r) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (4.7)$$

Como el funcional de energía de correlación e intercambio es desconocido, se necesita una muy buena aproximación de la $E_{ci}[\rho(r)]$ para poder obtener buenos resultados. Debido a esto, durante las últimas décadas, la elaboración de nuevos funcionales ha sido un área de extensas investigaciones. Las primeras generaciones de funcionales de la densidad fueron basadas en la aproximación densidad local (LDA) y la aproximación densidad de espín local (LSDA). Sin embargo, en la actualidad, se utilizan los funcionales del gradiente corregido e híbridos. Los primeros incluyen el gradiente de la densidad mientras que los funcionales híbridos contienen una parte de intercambio tipo DFT y una parte de intercambio tipo Hartree–Fock. Pese a que los funcionales del gradiente corregido e híbridos usualmente dan buenos resultados para las propiedades moleculares, las formas actualmente disponibles de estos funcionales son conocidas por tener algunos errores sistemáticos.

4.5. GENERALIDADES DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO (TD-DFT)

En la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo se extienden las ideas básicas de la teoría del funcional de la densidad del estado basal (DFT) para el tratamiento de las excitaciones y algunos fenómenos dependientes del tiempo más generales. Consideremos inicialmente la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo 4.8

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H}(r, t) \Psi(r, t) \quad (4.8)$$

donde el Hamiltoniano puede escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{H}(r, t) = \hat{T}(r) + \hat{V}_{el-el}(r) + \hat{V}_{el-nuc}(r) + \hat{V}(t) \quad (4.9)$$

En esta ecuación, $\hat{T}(r)$, $\hat{V}_{el-el}(r)$ y $\hat{V}_{el-nuc}(r)$ corresponden al operador de energía potencial, al operador de la repulsión electrón–electrón y al operador de la atracción electrón–núcleo, respectivamente. $\hat{V}(t)$ es el potencial externo dependiente del tiempo (por ejemplo, el campo eléctrico dependiente del tiempo). El Hamiltoniano de la ecuación 4.9 es completamente general y describe un gran número de situaciones físicas y químicas, incluyendo la interacción radiación–materia.

El desarrollo de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo inicia con el teorema de Runge–Gross,⁴⁰ el cual es análogo al teorema de Hohenberg–Kohn para el sistema dependiente del tiempo. Este teorema establece que, bajo ciertas condiciones y para un estado inicial dado, existe una asignación directa entre la densidad de carga dependiente del tiempo y el potencial externo dependiente del tiempo, y por lo tanto, el potencial y la función de onda son funcionales de la densidad. En analogía con la teoría independiente del tiempo, donde se definió un funcional de la energía $E[\rho]$, en este caso se define la integral de acción mecanocuántica, la cual es un funcional de la densidad

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Psi[\rho](t) \rangle \quad (4.10)$$

Consecuentemente, la densidad electrónica exacta $\rho(r, t)$, puede ser obtenida a partir de la ecuación de Euler

$$\frac{\partial A[\rho]}{\partial \rho(r, t)} = 0 \quad (4.11)$$

cuando se consideran las condiciones de frontera apropiadas. Además, por medio de la Ecuación 4.9, la integral de acción puede dividirse en dos partes, una parte que es universal y en una parte que depende del potencial aplicado $v(r, t) = V_{el-nuc}(r) + V(r, t)$.

$$A[\rho] = B[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r, t) v(r, t) \quad (4.12)$$

El funcional universal $B[\rho]$ es independiente del potencial $v(r, t)$ y se define como:

$$B[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](r, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(r) - \hat{V}_{el-el}(r) \right| \Psi[\rho](r, t) \rangle \quad (4.13)$$

En resumen, la variación de la integral de acción respecto a la densidad de acuerdo con la Ecuación 4.11 es una prescripción de que tan exacta puede ser obtenida la densidad.

Análogamente a la derivación de las ecuaciones de Kohn–Sham dependientes del tiempo, en este caso se asume la existencia de un sistema de referencia no interactuante dependiente del tiempo con un potencial externo de una partícula $v_s(r, t)$, en el cual la densidad electrónica $\rho_s(r, t)$ es igual a la densidad electrónica exacta $\rho(r, t)$ del sistema interactuante real. El teorema de Runge–Gross establece que, en general, la integral de acción $A[\rho]$ no posee un mínimo pero sí un punto estacionario en la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Por consiguiente, la densidad dependiente del tiempo exacta puede ser obtenida aplicando el principio de acción estacionario (Ecuación 4.11) y realizando las aproximaciones del método de Kohn-Sham dependiente del tiempo. De esta manera, el funcional $A[\rho]$ puede reescribirse como:

$$A[\rho] = B_s[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \rho(r, t) v(r, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t) \rho(r', t)}{|r - r'|} - A_{ci}[\rho] \quad (4.14)$$

donde $A_{ci}[\rho]$ es el funcional de acción de correlación e intercambio y está definido como:

$$A_{ci}[\rho] = B_s[\rho] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r, t) \rho(r', t)}{|r - r'|} \quad (4.15)$$

Ahora, reemplazando la ecuación 4.15 en el principio de acción estacionario correspondiente a la ecuación de Euler (Ecuación 4.11), se obtiene una expresión para el potencial de una sola partícula dependiente del tiempo:

$$v_s(r, t) = v(r, t) + \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\partial A_{ci}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \quad (4.16)$$

Finalmente, sustituyendo esta ecuación en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r, t) \right] \phi_i(r, t) \quad (4.17)$$

obtenemos las ecuaciones de Kohn–Sham dependientes del tiempo como

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(r, t) + \int d^3r' \frac{\rho(r, t)\rho(r', t)}{|r - r'|} + \frac{\partial A_{ci}[\rho]}{\partial \rho(r, t)} \right] \phi_i(r, t) \quad (4.18)$$

o de manera simplificada

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = \hat{F}^{KS} \phi_i(r, t) \quad (4.19)$$

La densidad del sistema interactuante se obtiene a partir de los orbitales de Kohn–Sham dependientes del tiempo

$$\rho(r, t) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r, t)|^2 \quad (4.20)$$

La ecuación 4.18 es la ecuación dependiente del tiempo de Kohn–Sham, la cual permite, a partir de un conjunto inicial de orbitales $\phi_i(r, t_0)$, determinar la evolución de la densidad y consecuentemente todos los observables físicos. Es importante mencionar que la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo ha probado ser una herramienta muy importante en el estudio de los estados excitados de diferentes sistemas a pesar de que predice errores de aproximadamente 0.2 eV en los cálculos de las energías de transición.

4.6. DINÁMICA DE SOLVATACIÓN

Dos de las maneras fundamentales en que una molécula puede cambiar o modificar algunas de sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas cuando se encuentran en disolución son: intercambiando energía con el líquido que la rodea y por medio de la estabilización (o desestabilización) debido a la esfera de solvatación. La primera forma se debe al proceso de

relajación de la población vibracionalmente excitada “estados calientes”, mientras que el segundo concepto, el cual es crítico en la química en disolución, es conocido como solvatación. La polaridad de los disolventes y el ambiente químico local al cual se encuentra sometida una molécula en disolución presentan efectos fundamentales en las propiedades emisivas de los fluoróforos. El efecto relacionado con la polaridad de los disolventes es el responsable de que la emisión de fluorescencia de los fluoróforos generalmente ocurra a longitudes de onda mayores que la región espectral donde ocurre el proceso de absorción (desplazamiento de Stokes). Esta pérdida de energía se debe a una gran variedad de procesos dinámicos que ocurren después de la absorción de la luz.

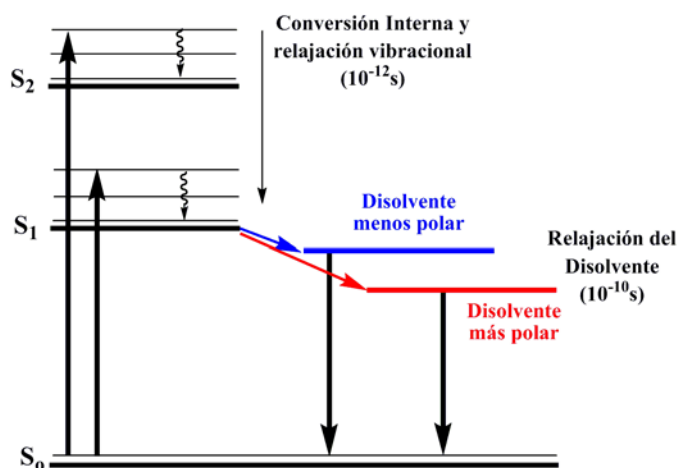


Figura 4.5. Efectos de la polaridad del disolvente en el proceso de emisión de fluorescencia.

Generalmente, los fluoróforos son excitados a niveles vibracionales superiores dentro del primer estado electrónicamente excitado S_1 , donde el exceso de energía vibracional es rápidamente disipado hacia el disolvente. Ahora, si el fluoróforo es excitado a un estado electrónico superior, por ejemplo al estado S_2 , este estado decae rápidamente al estado excitado S_1 por medio del proceso de conversión interna en una escala temporal de aproximadamente 10^{-12} segundos. Los efectos de la polaridad del disolvente se presentan habitualmente como un desplazamiento del espectro de emisión hacia longitudes de onda mayores debido a la estabilización del estado electrónicamente excitado S_1 por medio de las moléculas polares del disolvente (Figura 4.5). Este fenómeno se conoce como solvatochromismo, y se clasifica en desplazamiento batocrómico o desplazamiento del espectro de emisión hacia longitudes de onda mayores (hacia el rojo) y desplazamiento hipsocrómico o hacia longitudes de onda menores (hacia el azul).

Además de la polaridad del disolvente, existen otros factores que afectan las propiedades de emisión de fluorescencia de los cromóforos entre los cuales podemos mencionar la viscosidad del disolvente, la velocidad de relajación del disolvente (respuesta del

disolvente), los cambios conformacionales del soluto, la rigidez del medio que rodea al soluto, los procesos de transferencia de energía, la transferencia de protón y reacciones en el estado excitado, las interacciones entre moléculas del soluto y los cambios en las velocidades de las transiciones radiativas y no radiativas. Por consiguiente, podemos concluir que la elucidación de la dinámica de solvatación permite poder comprender de manera completa un gran número de procesos que transcurren en el estado excitado en fase condensada.

Una de las maneras de estudiar la dinámica de solvatación de los estados electrónicamente excitados es por medio de las técnicas de emisión de fluorescencia con resolución temporal. Antes de la excitación por medio de un pulso ultrarrápido láser, el estado electrónico basal del soluto se encuentra en un equilibrio dinámico con la esfera de solvatación generada por el disolvente sobre las moléculas del soluto. Después de la fotoexcitación la densidad de carga del soluto es cambiada instantáneamente a la densidad de carga del estado electrónicamente excitado, lo que produce un cambio en la magnitud y dirección del momento dipolar del soluto. Como la transición electrónica es mucho más rápida comparada con los movimientos nucleares del disolvente el estado excitado se encuentra inicialmente preparado con la esfera de solvatación característica del estado basal. Conforme pasa el tiempo, el disolvente se reorganiza por medio de movimientos rotacionales, vibracionales y traslacionales a través de la coordenada de solvatación con el fin de disminuir la energía de solvatación en el estado excitado (Figura 4.6a). Este proceso de relajación puede ser monitoreado por medio del seguimiento de la emisión de fluorescencia del soluto en función del tiempo después de la excitación.

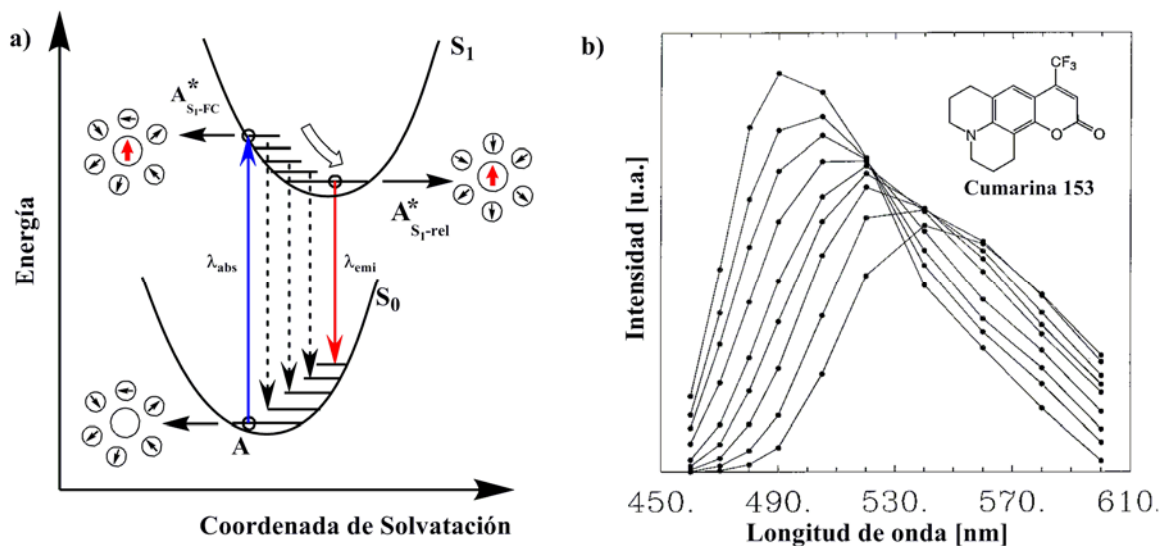


Figura 4.6. a) Representación de la dinámica de solvatación y b) Desplazamiento del espectro de emisión de la C153 debido al proceso de solvatación.

En la Figura 4.6 se presenta el esquema de la respuesta de un disolvente polar al proceso de excitación de una molécula neutra, la cual no posee momento dipolar en su estado basal, pero presenta un momento dipolar grande en el primer estado electrónicamente excitado. De acuerdo con la dinámica de solvatación de la Figura 4.6a se puede observar cómo disminuye la energía de los fotones emitidos conforme se estabiliza la esfera de solvatación, y como resultado de este proceso, se observa un desplazamiento del espectro de emisión hacia longitudes de onda mayores. En la Figura 4.6b se presenta el desplazamiento continuo del espectro de emisión de la cumarina 153 en solución de formamida.⁴¹

Otra forma de estudiar los efectos de la dinámica de solvatación en el estado excitado es por medio del uso de cálculos mecanocuánticos, donde una de las metodologías tradicionalmente utilizada es la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo TD-DFT en conjunto con el Modelo del Continuo Polarizable PCM⁴²⁻⁴⁶ desarrollado por Tomasi et al.⁴⁶ El modelo PCM describe el disolvente como un medio continuo sin estructura caracterizado por su constante dieléctrica macroscópica, donde se crea una cavidad con la forma molecular del soluto por medio de esferas envolventes centradas en cada uno de los átomos de la molécula del soluto. El medio dieléctrico es polarizado por la distribución de cargas del soluto y actúa como la fuente del campo de reacción, el cual a su vez polariza de vuelta al soluto. Este efecto es evaluado resolviendo el problema electrostático por medio de las ecuaciones de Poisson y Laplace con las condiciones de frontera apropiadas en la superficie de la cavidad. En todas las formulaciones de PCM, la polarización del medio es representada por el campo de reacción del disolvente expresado en términos de un potencial definido por una distribución de carga aparente σ repartida en la superficie de la cavidad. Actualmente, la última versión mejorada de PCM es la versión IEFPCM,⁴⁴⁻⁴⁵ la cual se basa en el desarrollo de las funciones de Green definidas dentro y fuera de la cavidad para calcular los operadores integrales que definen las cargas aparentes.

En la reciente versión del paquete computacional Gaussian09, además del modelo utilizado tradicionalmente en los cálculos PCM denominado modelo de respuesta lineal (“*Linear-response model*, (LR)”), se ha implementado una nueva metodología para calcular los efectos del disolvente en estados electrónicamente excitados, el cual se ha denominado modelo de solvatación del estado específico “*State Specific model* (SS)”.⁴⁷⁻⁴⁸ En el modelo continuo básico LR el disolvente se encuentra completamente en equilibrio con la distribución de carga del soluto, i.e. solvatación en equilibrio, y el medio se describe en términos de su permitividad estática. Sin embargo, la descripción de los procesos de transiciones verticales como la absorción y la emisión requieren una extensión del modelo básico del esquema de solvatación en no equilibrio, el cual considera una partición de la respuesta del disolvente en dos componentes, un componente rápido y un componente lento ($P \approx P^{rap} + P^{lent}$). El componente lento P^{lent} representa los movimientos traslacionales,

rotacionales y vibracionales, los cuales involucran desplazamientos nucleares. El otro componente importante de la naturaleza dinámica del medio, complementario al nuclear, es el componente inducido por los movimientos de los electrones dentro de cada molécula del disolvente. Estos movimientos son particularmente rápidos y representan la polarización electrónica del disolvente, y por consiguiente, el movimiento de los electrones representa el componente rápido P^{rap} . Esta partición en la respuesta del disolvente produce lo que actualmente se denomina régimen de no equilibrio, el cual es la base fundamental del método del estado específico. Debido a su diferente comportamiento dinámico, los componentes nucleares y electrónicos producen diferentes efectos en el sistema. En particular, los movimientos electrónicos pueden ser considerados como instantáneos y por lo tanto, siempre se encuentran en equilibrio con cualquier cambio en la distribución de carga del soluto. En contraste, los movimientos nucleares del disolvente, apreciablemente más lentos, pueden tardarse en responder a los cambios rápidos de la densidad de carga del soluto, originando sistemas soluto-disolvente que no se encuentran completamente en equilibrio en el intervalo de tiempo de los fenómenos ultrarrápidos como la absorción y la emisión de radiación. Esta condición de no equilibrio evolucionará sucesivamente hacia un estado más estable completamente en equilibrio en un intervalo de tiempo que depende de las propiedades intrínsecas del sistema.

Con base en lo expuesto durante esta sección, ahora podemos introducir la implementación del modelo SS del nivel de teoría PCM/TD–DFT. De manera resumida, consideremos un estado electrónicamente excitado (2), junto con el correspondiente estado basal (1). En el método del estado específico la energía libre del estado excitado en equilibrio ($G_{eq}^{(2)}$) depende de la distribución de la densidad electrónica del estado excitado (2)

$$G_{eq}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i q_i^{(2)} V_{i,\rho}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i q_{i,rap}^{(2)} V_{i,\rho}^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_i q_{i,lent}^{(2)} V_{i,\rho}^{(2)} \quad (4.21)$$

mientras que la energía libre de no equilibrio ($G_{neq}^{(2)}$) en solución involucra una dependencia explícita con la densidad del estado basal (1)

$$G_{neq}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_i q_{i,rap}^{(2)} V_{i,\rho}^{(2)} + \left(\sum_i q_{i,lent}^{(1)} V_{i,\rho}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,lent}^{(1)} V_{i,\rho}^{(1)} \right) + \left(\frac{1}{2} \sum_i q_{i,lent}^{(1)} V_{i,rap}^{(2)} - \frac{1}{2} \sum_i q_{i,lent}^{(1)} V_{i,rap}^{(1)} \right) \quad (4.22)$$

En las ecuaciones anteriores $q_{i,rap}$, $q_{i,lent}$, $V_{i,rap}$ y $V_{i,lent}$ son las cargas de polarización y los correspondientes potenciales relativos a los grados de libertad “rápidos” y “lentos”. $V_p^{(n)}$ es el potencial generado por la densidad del estado n .

El proceso de absorción está regido por la solvatación en no equilibrio, y por lo tanto, la contribución del disolvente a la energía de la transición vertical se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{abs} = G_{neq}^{(2)} - G_{eq}^{(1)} \quad (4.23)$$

Tan pronto ha ocurrido la transición electrónica, el sistema empieza a evolucionar en la superficie de energía potencial del estado electrónicamente excitado hacia su mínimo de energía. Al mismo tiempo, los grados de libertad lentos del disolvente empiezan a equilibrarse de acuerdo con la densidad electrónica del estado excitado.

En el siguiente escenario, asumimos que la emisión ocurre desde el estado excitado relajado, y nos enfocaremos solamente en los grados de libertad del disolvente. Un caso límite, es cuando el decaimiento del estado excitado es ultrarrápido, y en el cual solamente los grados de libertad del componente rápido están en equilibrio con la densidad electrónica del estado excitado. En este límite, ΔG_{em} puede ser calculado de la misma forma como se calculo el ΔG_{abs}

$$\Delta G_{em} = G_{neq}^{(2)} - G_{eq}^{(1)} \quad (4.24)$$

El otro caso límite posible, es cuando el estado excitado posee un tiempo de vida muy largo, el cual puede conducir a procesos radiativos de fosforescencia. En este caso se asume que todos los grados de libertad del disolvente se encuentran en equilibrio con la densidad electrónica del estado excitado. La energía libre de no equilibrio del estado basal en solución se calcula a partir de la ecuación 4.16 intercambiando las etiquetas 1 y 2. Los grados de libertad rápidos del disolvente se encuentran ahora en equilibrio con la densidad electrónica del estado basal, y por lo tanto, en este límite, el ΔG_{em} se calcula por medio de:

$$\Delta G_{em} = G_{eq}^{(2)} - G_{neq}^{(1)} \quad (4.25)$$

El cálculo de las ΔG_{em} a partir de los casos límites presentado en las ecuaciones 4.18 y 4.19 es el objetivo principal de la metodología SS-PCM/TD-DFT. De esta manera, podemos concluir que los métodos teóricos enfocados en el estudio de procesos de emisión y absorción en fase condensada deben tener en cuenta los efectos de solvatación en el régimen de no equilibrio y de equilibrio, tanto en el estado basal como en el estado excitado. El método del estado específico está intrínsecamente diseñado para realizar este

tipo de estudios. Sin embargo, hasta la fecha, el número de estudios que han utilizado la metodología SS-PCM reportados en la literatura son limitados.⁴⁷⁻⁵⁰

4.7. OBJETIVOS

4.7.1. Objetivos generales

Estudiar la dinámica del proceso de relajación del estado electrónicamente excitado del ácido antracén-9-carboxílico y el antracén-9-carboxilato de sodio, así como la interacción del grupo carboxílico y carboxilato con el sistema aromático de antraceno por medio de la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias con resolución de femtosegundos y el modelo computacional PCM/TD-DFT.

4.7.2. Objetivos específicos

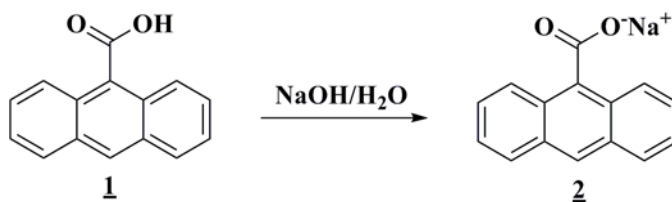
- Elucidar el mecanismo de relajación del primer estado electrónicamente excitado del 9-ACA y su base conjugada.
- Estudiar el efecto de solvatación de diferentes disolventes orgánicos en la evolución del primer estado electrónicamente excitado de los compuestos bajo estudio.
- Estudiar la influencia de la concentración del soluto en los espectros de emisión de los sistemas bajo estudio.
- Comparar los resultados experimentales con los datos obtenidos por medio de los cálculos computacionales.
- Comparar los resultados de los cálculos mecanocuánticos en el estado excitado obtenidos por medio de los niveles de teoría de configuración de interacciones individuales (CIS) y de la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TD-DFT).
- Calcular los efectos del disolvente en los estados electrónicamente excitados de los sistemas bajo estudio por medio del modelo computacional PCM con el método de respuesta lineal y la reciente metodología implementada en Gaussian09 del estado específico.

4.8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.8.1. Reactivos y síntesis del antracén-9-carboxilato de sodio

El ácido antracén-9-carboxílico fue adquirido por medio de la compañía química Sigma-Aldrich y fue recristalizado dos veces en etanol para remover impurezas menores. La síntesis del antracén-9-carboxilato de sodio se realizó por medio de metodologías descritas previamente en la literatura.^{9,51}

Procedimiento general: el antracén-9-carboxilato de sodio se sintetizó a partir del ácido purificado agregando equivalentes molares con relación 1:1 de 9-ACA y NaOH en agua destilada. La suspensión acuosa del ácido y el NaOH fue continuamente calentada a 70°C en un baño de agua y agitada vigorosamente durante 1 hora. Después de la evaporación del disolvente se obtuvo un sólido amarillo pálido el cual fue recristalizado dos veces en etanol (Esquema 4.1). La estructura química de la base conjugada fue confirmada por medio de técnicas espectroscópicas de IR, ^1H -RMN, UV-Vis y espectrometría de masas.



Esquema 4.1. Síntesis del antracén-9-carboxilato de sodio.

4.8.2. Métodos computacionales

Todos los cálculos mecanocuánticos fueron realizados con el programa Gaussian09.⁵² Las geometrías de estado basal tanto del ácido antracén-9-carboxílico como del antracén-9-carboxilato de sodio fueron optimizadas mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional PBE0⁵³ en combinación con la base 6-311++G(d,p). La selección de este funcional de la densidad en los cálculos mecanocuánticos está fundamentada en estudios anteriores, en los cuales se ha demostrado la correcta distribución de los niveles de energía de los estados electrónicamente excitados de varios sistemas poliaromáticos.⁵⁴⁻⁵⁹ Cálculos previos realizados en algunos compuesto análogos al ácido antracén-9-carboxílico,⁶⁰ utilizando las bases 6-31 G(d) y 6-31 G+(d) en combinación con los niveles de teoría de configuración de interacciones individuales y la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo, han demostrado una buena reproducibilidad de las geometrías tanto del estado basal como del estado excitado. Para calcular el efecto del

disolvente sobre en espectros de absorción y emisión realizamos cálculos DFT en conjunto con el Modelo del Continuo Polarizable (PCM)⁴²⁻⁴³ con el formalismo de la ecuación integral (IEFPCM) de Tomasi et al.⁴⁴⁻⁴⁵

Las energías de las transiciones verticales de absorción fueron calculadas directamente a partir de las geometrías del estado basal utilizando el nivel TD-DFT con la configuración (PCM) TD-DFT/PBE0/6-311++G(d,p). Adicionalmente, en los cálculos realizados en fase condensada se utilizaron los modelos de respuesta lineal y el nuevo modelo del estado específico recientemente implementado en la nueva versión de Gaussian09. Este nuevo modelo permite realizar un tratamiento riguroso y eficaz de la dinámica del efecto del disolvente en los cálculos de absorción y de emisión de fluorescencia en solución.

Por último, para poder realizar una comparación directa entre diferentes metodologías, las optimizaciones del primer estado electrónicamente excitado de los compuestos **1** y **2** fueron realizadas por medio de los niveles de teoría TD-DFT y CIS utilizando las configuraciones (PCM) TD-DFT/PBE0/6-311++G(d,p) y (PCM) CIS/6-311++G(d,p), respectivamente. A pesar que el nivel de teoría CIS sobrestima las energías de excitación ha demostrado reproducir geometrías confiables de los estados excitados de diferentes compuestos orgánicos.⁶¹⁻⁷³ Los espectros de emisión de los sistemas poliaromáticos fueron calculados a partir de las geometrías en equilibrio del primer estado excitado por medio del nivel de teoría TD-DFT junto con las metodologías de respuesta lineal y del estado específico. Finalmente, para confirmar que los puntos estacionarios correspondían a mínimos globales en la superficie de energía potencial se realizaron los cálculos de las frecuencias vibracionales en las estructuras de equilibrio del estado basal y del estado excitado utilizando los correspondientes niveles de teoría.

4.8.3. Espectroscopia del estado estacionario

Todas las medidas espectroscópicas del estado estacionario fueron realizadas a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ \text{C}$) en acetona, etanol y metanol de calidad HPLC (Aldrich) en una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico. Los espectros de absorción del estado estacionario fueron adquiridos en un espectrofotómetro Cary-50. La concentración de las soluciones fue ajustada hasta obtener un valor de absorbancia de aproximadamente 1.0 para evitar efectos de formación de agregados y desviaciones del intervalo de respuesta lineal de la ley de Beer-Lambert. Igualmente, los espectros de emisión y excitación de los compuestos **1** y **2** fueron adquiridos en el intervalo de respuesta lineal de la intensidad de fluorescencia (densidad óptica de 0.05) para evitar los efectos de frente de celda. Estos

espectros fueron adquiridos por medio de un espectrofotómetro Cary Eclipse con una apertura de 5 mm.

4.8.4. Espectroscopia con resolución temporal

Al igual que en el Capítulo 1, en el desarrollo experimental de esta investigación se utilizó el sistema láser descrito en el Apéndice 2. La función de respuesta se midió por medio del esquema de correlación cruzada entre el pulso de compuerta y el esparcimiento Raman del pulso de inicio en acetona utilizando la misma celda de flujo. El valor de la función de respuesta (IRF) determinada fue de 242 ± 15 fs a la mitad del ancho de banda (FWHM). Finalmente, para evitar los efectos de difusión rotacional, los decaimientos de emisión de fluorescencia con resolución temporal fueron adquiridos bajo la condición del ángulo mágico (54.7°).

Las trazas de fluorescencia por suma de frecuencias fueron modeladas usando un programa escrito en LabView 5.1 como decaimientos multiexponenciales convolucionados analíticamente con la función de respuesta del instrumento. La influencia de la concentración se verificó en el intervalo de 3.0×10^{-3} – 6.0×10^{-7} molar para los compuestos 9-ACA y 9-ACACOO⁻Na⁺ donde no se observaron cambios en la forma de los espectros de absorción. Los espectros de emisión con resolución temporal fueron adquiridos con soluciones de concentración 5.0×10^{-4} M para el ácido y 2.4×10^{-4} M para la base conjugada para obtener una absorbancia de 0.6 y 0.8, respectivamente, a la longitud de onda de excitación.

4.9. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.9.1. Espectroscopia del estado estacionario

En la Figura 4.7 se presentan las estructuras de los compuestos utilizados en la presente investigación junto con sus respectivos espectros de emisión-absorción en solución de acetona. Los espectros de absorción de ambos compuestos presentan estructura vibracional definida con valores máximos a 381, 362 y 344 nm para 9-ACA y 387, 368 y 350 para 9-ACACOO⁻Na⁺, respectivamente. Estas bandas fueron asignadas a las transiciones ¹L_a (¹A_g → ¹B_{1u}) y ¹L_b (¹A_g → ¹B_{2u}) en analogía con los resultados obtenidos por medio de espectroscopia jet y cálculos *ab-initio* realizados sobre el antraceno.⁷³⁻⁷⁶ Por otra parte, el espectro de emisión del 9-ACA presenta un ligero desplazamiento de ~6 nm hacia longitudes de onda menores en comparación con el espectro de absorción de la sal.

La emisión de fluorescencia del 9-ACA resulta en una banda ancha sin estructura vibracional y presenta un desplazamiento de Stokes de 4492 cm^{-1} ($\lambda_{\text{fluor-max}}$: 460 nm). Por el contrario, el espectro de fluorescencia del 9-ACACOO⁻Na⁺ consiste en una banda de emisión estructurada con $\lambda_{\text{fluor-max}}$: 416 nm y un pequeño desplazamiento de Stokes de 1774 cm^{-1} . Los valores máximos de longitud de onda de las bandas de absorción-emisión del 9-ACA son comparables con los valores reportados por Abdel-Mottaleb¹⁷ en este mismo disolvente. Por el contrario, los espectros del estado estacionario de la base conjugada no han sido reportados en acetona. Sin embargo, estudio previos realizados por Werner⁹ reportan valores de $\lambda_{\text{abs-max}}$: 365 nm y $\lambda_{\text{fluor-max}}$: 411 nm en solución de etanol. Estos valores coinciden perfectamente con los valores reportados en este estudio.

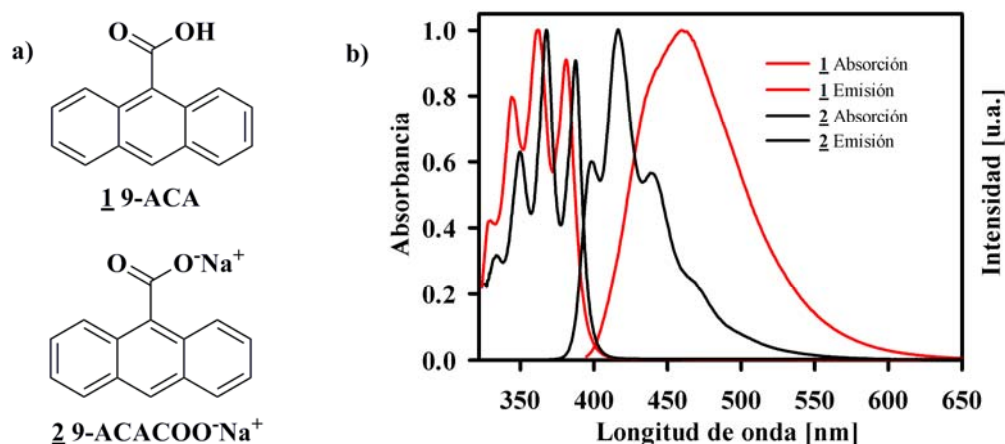


Figura 4.7. a) Estructuras químicas del ácido antracén-9-carboxílico **1** y el antracén-9-carboxilato de sodio **2**. b) Espectros de absorción y emisión de **1** (líneas roja) y **2** (líneas negras) en solución de acetona. λ_{exc} : 385 y 350 nm para el ácido y la sal, respectivamente.

4.9.2. Dependencia del espectro de emisión con la concentración

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de emisión normalizados de los compuestos **1** y **2** adquiridos en el intervalo de concentración de 10^{-3} a 10^{-6} M (los espectros de absorción a diferentes concentraciones se presentan en el Apéndice 4). Estos resultados demuestran que el espectro de fluorescencia de los compuestos bajo estudio en solución de acetona es insensible a la concentración del soluto donde prácticamente no se observa ningún cambio en la forma o posición de la banda de emisión (ancha y sin estructura para el compuesto **1** y estructurada para el compuesto **2**).

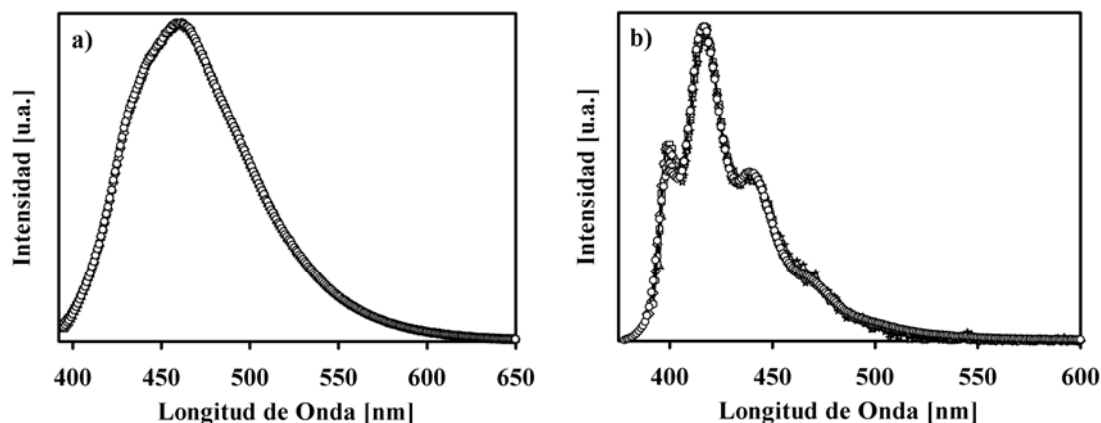


Figura 4.8. Dependencia de la concentración de los espectros de fluorescencia de los compuestos 1 y 2. a) Intervalo de concentración: 1×10^{-3} M (triángulos), 2×10^{-4} M (hexágonos), 5×10^{-4} M (círculos), 1×10^{-5} M (cuadrados), 3×10^{-5} M (estrellas), 8×10^{-6} M (diamantes). b) Intervalo de concentración: 1×10^{-3} M (hexágonos), 2×10^{-4} M (círculos), 1×10^{-4} M (diamantes), 5×10^{-5} M (cuadrados), 2×10^{-5} M (triángulos) y 6×10^{-6} M (estrellas). λ_{exc} : 385 y 350 nm para el ácido y la sal, respectivamente. Los espectros de emisión se presentan normalizados.

4.9.3. Espectroscopia de fluorescencia con resolución temporal

Los experimentos de emisión de fluorescencia con resolución temporal utilizando la técnica de suma de frecuencias iniciaron con el estudio de la anisotropía de fluorescencia de los compuestos bajo estudio. Con este experimento se estudió la orientación relativa de los momentos dipolares de transición involucrados durante el cambio conformacional y el proceso de relajación del estado excitado de los compuestos 1 y 2. Las soluciones del ácido y la base conjugada en acetona fueron excitadas con pulsos de 390 y 385 nm, mientras que la evolución temporal del espectro de emisión de fluorescencia se midió por medio de pulsos de 780 y 770 nm, respectivamente. La anisotropía en función del tiempo fue determinada cambiando la polarización del pulso de inicio de paralela a perpendicular respecto del eje de excitación y fue calculada de acuerdo con la ecuación general $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2 \cdot I_{\perp})$.

En la Figura 4.9 se presentan los resultados experimentales obtenidos para ambos compuestos en solución de acetona. El valor de la anisotropía a tiempos cercanos a cero es de 0.30 para el 9-ACA y de 0.27 para $9\text{-ACACOO}^-\text{Na}^+$. Las curvas de decaimiento de de anisotropía fueron modeladas como funciones biexponenciales donde se determinaron constantes de tiempo de τ_1 : 1.07 ps y τ_2 : 19.7 ± 1.2 ps para el compuesto 1 y τ_1 : 0.70 ps y τ_2 : 27.6 ± 1.4 ps para el compuesto 2.

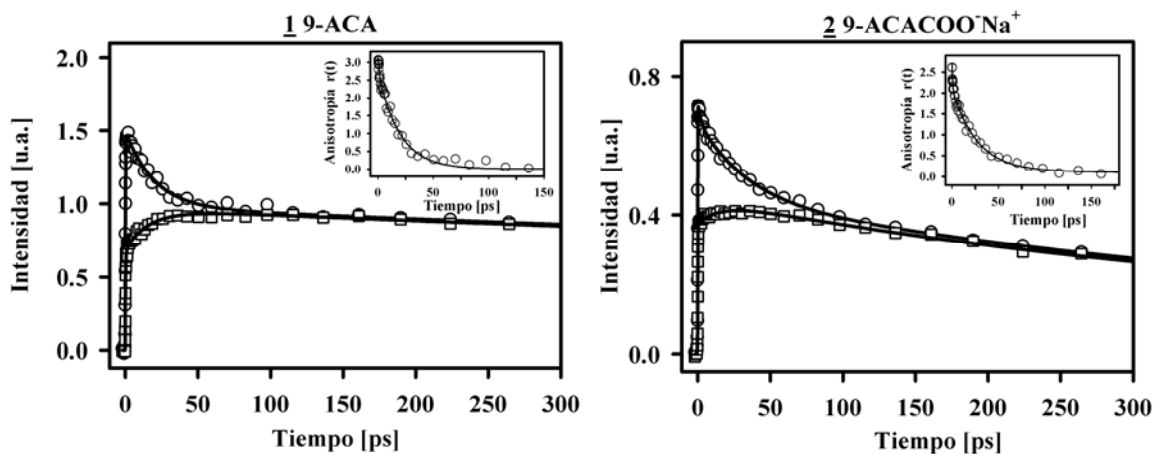


Figura 4.9. Medidas de fluorescencia por suma de frecuencias de los compuestos bajo estudio tomadas con configuración de excitación–detección paralelas (círculos) y perpendiculares (cuadrados). λ_{fluor} : 475 y 460 nm y λ_{exc} : 390 y 385 nm para **1** y **2**, respectivamente. Los recuadros muestran los valores de anisotropía calculados a partir de las dos trazas experimentales.

En la Figura 4.10 se presentan los resultados de la emisión de fluorescencia con resolución temporal en el intervalo de tiempo de cientos de picosegundos. Estos resultados corresponden a experimentos realizados con pulsos de excitación con longitudes de onda de 390 y 385 nm para los compuestos **1** y **2**, respectivamente. Los tiempos de decaimiento largos fueron determinados como 2336 ± 60 ps para el 9-ACA y 709 ± 72 ps para el 9-ACACOO⁻Na⁺. Estos componentes de emisión en el intervalo de los nanosegundos han sido previamente atribuidos al tiempo de vida de los estados fluorescentes S_1 (π - π^*) de los sistemas poliaromáticos sustituidos. El valor del tiempo de vida del primer estado excitado del ácido de 2.3 ns es totalmente comparable con el tiempo de vida de 2.1 ns publicado por Werner et al.⁹ en etanol neutro.

Una vez establecidos los tiempos de decaimiento largos, el intervalo temporal completo de los experimentos de suma de frecuencias fue ajustado utilizando un esquema de mínimos cuadrados. Las trazas de decaimiento de fluorescencia fueron modeladas como funciones multiexponenciales convolucionadas analíticamente con la función de respuesta del instrumento. Específicamente, las curvas de decaimiento de fluorescencia determinadas con $\lambda_{\text{em}} \geq 460$ nm para el ácido y sal fueron ajustadas con funciones de decaimiento biexponenciales, mientras que las trazas con longitudes de onda corta se ajustaron con funciones triexponenciales. Los resultados de los análisis multiexponenciales se resumen de manera general en la Tabla 4.1.

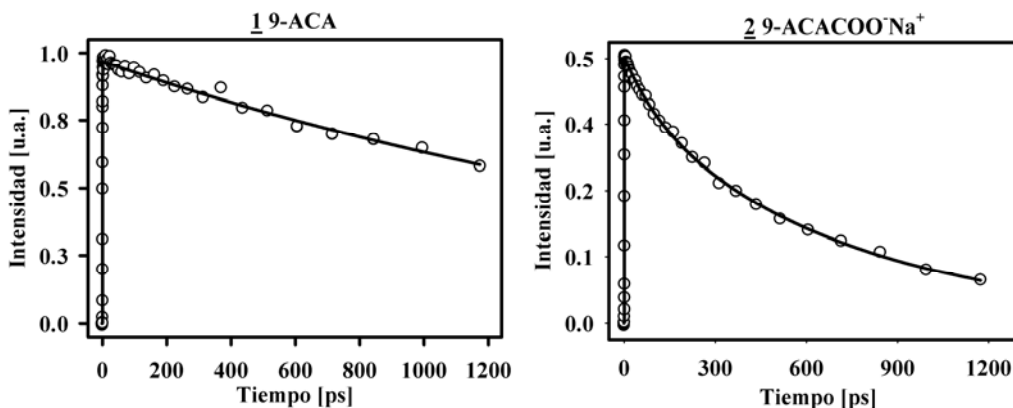


Figura 4.10. Decaimientos largos de fluorescencia de los compuestos bajo estudio en solución de acetona en el intervalo de los cientos picosegundos. λ_{exc} : 390 y 385 nm y λ_{fluor} : 475 y 460 nm para 1 y 2, respectivamente. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes multiexponenciales

En la Figura 4.11 se presentan las trazas de emisión de fluorescencia con resolución temporal del 9-ACA en el intervalo de tiempos cortos detectadas en el lado rojo del espectro de emisión del estado estacionario (460 – 535 nm). En el recuadro se muestra la curva de decaimiento detectada a 440 nm en donde se puede observar claramente la contribución del esparcimiento Raman (las trazas de decaimiento correspondientes a la región de longitudes de onda menores están incluidas en el Apéndice 5).

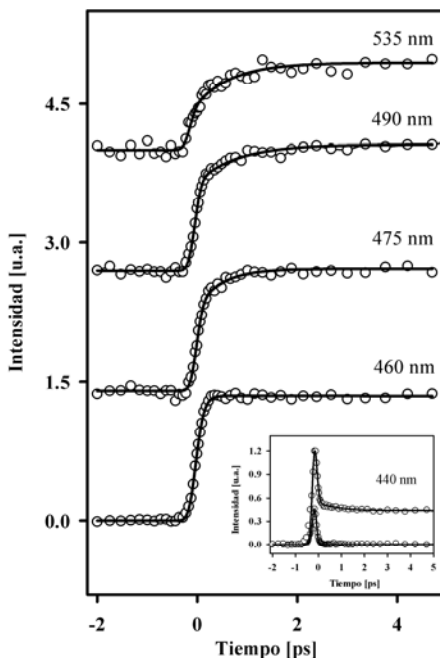


Figura 4.11. Trazas de emisión de fluorescencia del 9-ACA en solución de acetona en los primeros picosegundos. λ_{exc} : 390. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes multiexponenciales

Los resultados de la Tabla 4.1 muestran que las trazas de emisión de fluorescencia detectadas en el intervalo de longitudes de onda mayores o iguales que 460 nm presentan componentes de acumulación (coeficientes negativos) y valores de constantes de tiempo del orden de los sub-1 picosegundos. Este tiempo fue atribuido al cambio conformacional del primer estado electrónicamente excitado S_{1-FC} ($\pi-\pi^*$) donde ocurre la rotación del grupo carboxílico hacia una conformación con un menor ángulo diedro. Por el contrario, en el caso de las trazas de decaimiento de emisión de fluorescencia a longitudes de onda menores que 460 nm, este componente no se observa, y por lo tanto, los tiempos de decaimiento observados son atribuidos al decaimiento del estado de Franck-Condon antes de que transcurra la rotación del grupo sustituyente.

9-ACA ($\lambda_{exc} = 390$ nm)						
λ_{fluo} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)	α_1	α_2	α_3
430						
440	0.019	0.816	2336	12.05	0.128	0.441
445	0.019	0.822	2336	19.45	0.237	1.223
450	0.017	0.812	2336	2.945	0.023	0.165
460	–	0.086	2336	–	-1.347	1.347
475	–	0.502	2336	–	-0.270	0.853
490	–	0.809	2336	–	-0.228	0.722
505	–	0.850	2336	–	-0.176	0.445
520	–	0.824	2336	–	-0.130	0.269
535	–	0.736	2336	–	-0.118	0.207
9-ACACOO ⁻ Na ⁺ ($\lambda_{exc} = 385$ nm)						
λ_{fluor} (nm)	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	α_1	α_2		
460	0.121	709.3	-0.623	0.623		
480	0.553	709.3	-0.093	0.508		

Tabla 4.1. Parámetros multiexponenciales obtenidos para los decaimientos de fluorescencia del 9-ACA y 9-ACACOO⁻Na⁺ en solución de acetona.

La siguiente etapa en esta investigación fue estudiar la evolución espectral que se lleva a cabo durante los primeros picosegundos después de la fotoexcitación. Los espectros de emisión con resolución temporal (“*time-resolved emission spectra*” TRES) fueron calculados utilizando el procedimiento de escalamiento de las trazas de cada una de las longitudes de onda y el espectro de emisión del estado estacionario.⁷⁷ El TRES del ácido antracén-9-carboxílico se presenta en la Figura 4.12. A partir de este resultado podemos observar que la evolución espectral del lado de longitudes de onda corta (445–450 nm) resulta en un rápido decaimiento de la intensidad de fluorescencia en los primeros sub-1 picosegundos, mientras que en el lado de longitudes de onda mayores, la intensidad de fluorescencia se incrementa hasta la obtención del espectro de emisión observado en el estado estacionario en una escala de tiempo de aproximadamente 2 ps.

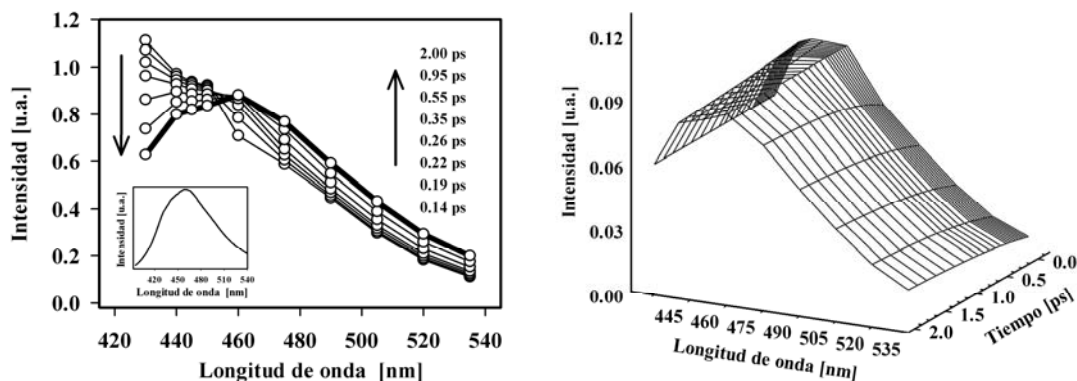


Figure 4.12. Espectros de emisión con resolución temporal del 9-ACA en solución de acetona. Longitud de onda de excitación: 390 nm.

Para poder realizar una comparación entre los decaimientos multiexponenciales de fluorescencia del ácido y la base conjugada en solución de acetona determinamos qué curvas de decaimiento podían ser correlacionadas entre sí. Para hacer esto, realizamos el desplazamiento del espectro de emisión del 9-ACA hasta igualar el máximo de la banda emisión con el máximo de la banda de emisión de la sal y consideramos la emisión real del espectro de fluorescencia del 9-ACA (Figura 4.13). A partir de estos resultados se determinó que las curvas de decaimientos de emisión del 9-ACA con λ_{fluor} : 505 nm (19801.98 cm^{-1}) y λ_{fluor} : 520 nm (19230.77 cm^{-1}) pueden compararse directamente con las curvas de decaimiento de emisión del 9-ACACOO Na^+ con λ_{fluor} : 460 nm (21739.13 cm^{-1}) y λ_{fluor} : 480 nm (20833.33 cm^{-1}), respectivamente.

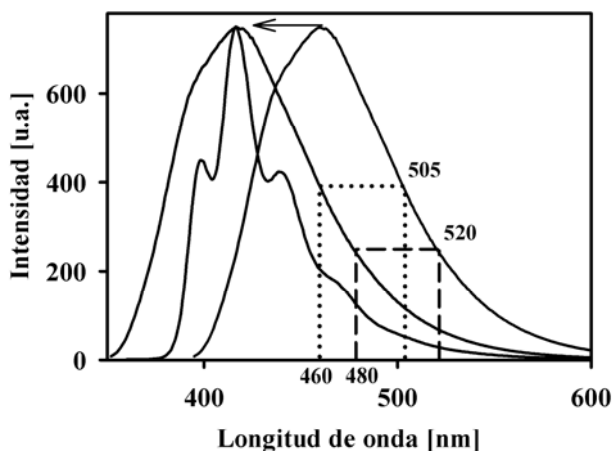


Figura 4.13. Comparación de los espectros de emisión de los compuestos 1 y 2.

En la Figura 4.14 se presenta la comparación de las curvas de decaimiento de emisión obtenidas por medio de la técnica de fluorescencia con suma de frecuencias de los compuestos **1** y **2**. Este resultado nos muestra que el cambio conformacional del primer estado excitado del 9-ACA transcurre en una escala de tiempo menor comparado con cambio conformacional de la sal (ver los resultados de los ajustes multiexponenciales en la Tabla 4.1). Esta figura nos muestra que la dinámica de solvatación de ambos compuestos difiere sustancialmente debido principalmente a que el grupo carboxilato en la base conjugada posee una carga formal negativa.

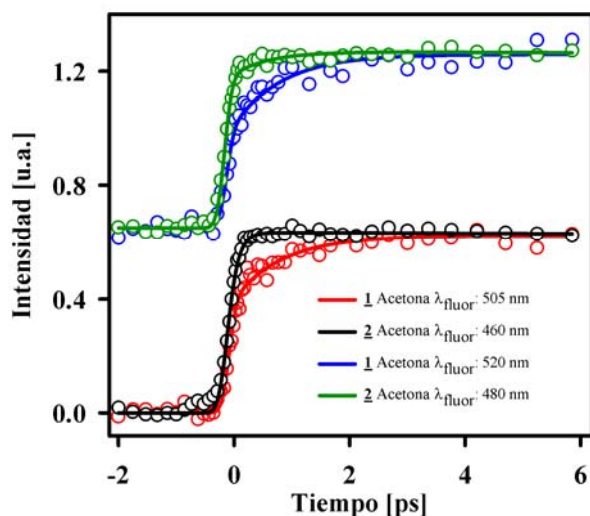


Figura 4.14. Comparación entre las curvas de decaimiento de emisión. λ_{exc} : 390 y 385 nm para el ácido y la sal, respectivamente. Las líneas sólidas son los ajustes multiexponenciales.

Finalmente, se realizó el estudio de la influencia de diferentes disolventes en la dinámica de relajación del primer estado electrónicamente excitado del ácido antracén-9-carboxílico. Las curvas de decaimiento de emisión de fluorescencia del ácido en solución de etanol y metanol se midieron a ambos lados del espectro de fluorescencia del estado estacionario (λ_{fluor} : 460 y 520 nm). En la Figura 4.15 se presentan las medidas de fluorescencia con resolución temporal en el intervalo de cientos de picosegundos. En el caso de los experimentos detectando la emisión de fluorescencia a 520 nm, las señales son dominadas por un componente de acumulación de 17.3 ± 1 ps para el 9-ACA en etanol y de 6.4 ± 0.9 ps para el ácido en metanol. Estos tiempos corresponden a la respuesta del disolvente en el proceso de la dinámica de solvatación del estado excitado, y son perfectamente comparables con las constantes de tiempo de 16 ps (en etanol) y 5.0 ps (en metanol) reportados por Maroncelli et al.⁷⁸ en el estudio de la dinámica de solvatación de la cumarina 153.

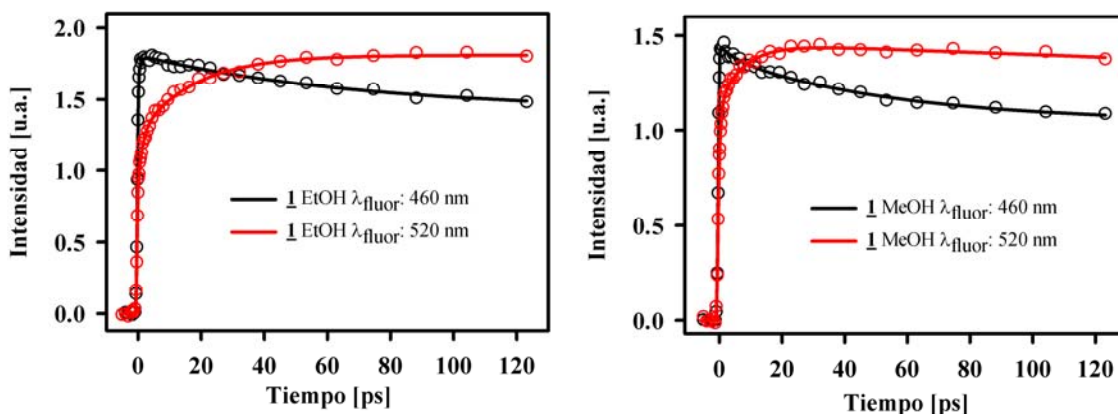


Figura 4.15. Comparación entre las curvas de decaimiento de emisión a 460 y 520 nm del compuesto **1** en solución de etanol y metanol. λ_{exc} : 390 nm. Las líneas sólidas son los ajustes multiexponenciales

A partir de estos experimentos se pudo concluir que el tiempo de relajación del primer estado electrónicamente excitado depende de la naturaleza del disolvente. Dicho de otra manera, la escala temporal de la rotación del grupo sustituyente se encuentra estrictamente gobernada por la respuesta del disolvente (dinámica de solvatación del estado excitado) y se manifiesta como el desplazamiento y ensanchamiento de la banda de emisión (ver los resultados de la Figura 4.11).

4.9.4. Estudios computacionales y comparación con los resultados experimentales

El objetivo principal de los cálculos mecanocuánticos fue calcular las propiedades electrónicas más importantes y las diferencias entre las geometrías tanto del estado basal S_0 como del estado excitado S_1 del ácido antracén-9-carboxílico y su forma desprotonada en fase gas y en fase condensada.

4.9.4.1. Cálculos en el estado basal

Las geometrías del estado basal de los compuestos **1** y el carboxilato del compuesto **2** se optimizaron utilizando la metodología (PCM)DFT/PBE0/6311++G(d,p) y fueron comparadas directamente con datos estructurales reportados en diferentes disolventes orgánicos¹⁷ y en fase cristalina.⁷⁹ Recientemente, el grupo de Glossman-Mitnik⁶⁰ publicó un estudio teórico del estado basal del 9-ACA en fase gas utilizando las metodologías DFT,

CIS y TD con el funcional de la densidad B3LYP y las bases 6-31G(d) y 6-31G+(d). Por el contrario, en el caso del antracén-9-carboxilato no se han reportado estudios a nivel teórico y las propiedades electrónicas y los datos estructurales reportados se encuentran limitados a muy pocos disolventes orgánicos. En la Figura 4.16 y Tabla 4.2, se presentan las geometrías optimizadas del estado basal y las principales propiedades electrónicas y estructurales de los compuestos **1** y **2** en fase gas y en acetona.

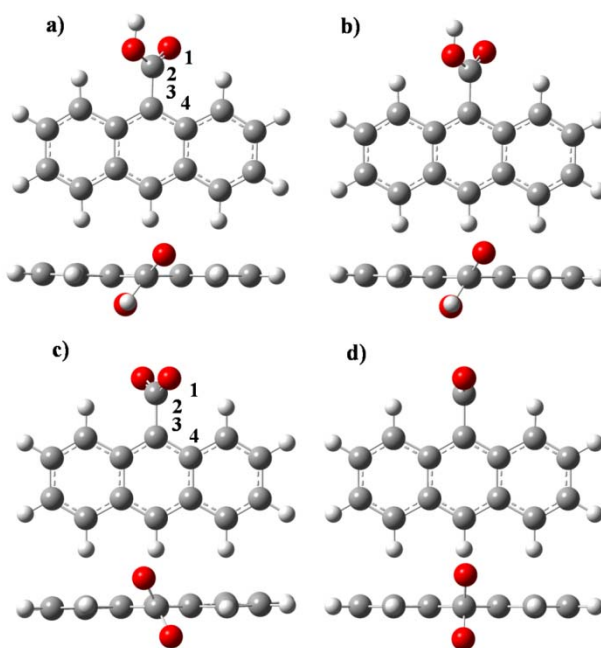


Figura 4.16. Geometrías optimizadas. Estado basal del compuesto **1** calculado con: a) DFT/PBE0/6311++G(d,p), b) PCM/DFT/PBE0/6311++G(d,p). Estado basal del compuesto **2** calculado con c) DFT/PBE0/6311++G(d,p) y d) PCM/DFT/PBE0/6311++G(d,p).

Los valores de la longitud de enlace del átomo de carbono C-9 del antraceno con el carbono del grupo sustituyente en el 9-acetilantraceno, ácido antracén-9-carboxílico y 9-antraldehído han sido reportados como 1.507, 1.493 y 1.460 Å (datos de cristalografía de rayos X⁸⁰⁻⁸²) y 1.513, 1.493 y 1.480 Å (datos teóricos obtenido por medio de la metodología B3LYP/6-31G⁶⁰). Por comparación, los resultados del estado basal del ácido antracén-9-carboxílico predicen una distancia de enlace C(9)-COO de 1.489 Å en fase gas y de 1.491 Å en acetona. Estos valores son perfectamente comparables con los reportados anteriormente. En el caso del antracén-9-carboxilato, la longitud de enlace calculado fue de 1.536 Å en fase gas y de 1.523 Å en acetona. Las geometrías calculadas en el estado basal de los compuesto **1** y **2** corresponden a estructuras no planas con ángulos de torsión específicos entre el grupo sustituyente y el sistema poliaromático de antraceno (ver Tabla 4.2.)

9-ACA			9-ACACOO ⁻		
Energía	Ángulo diedro O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	Momento Dipolar	Energía	Ángulo diedro O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	Momento Dipolar
A. DFT/PBE0/6311++Gdp					
-19794.57578	50.4309	1.8226	-19779.84505	65.5802	9.5452
B. PCM/DFT/PBE0/6311++Gdp					
-19794.86630	57.023	2.539	-19782.28978	88.0051	13.8382

Tabla 4.2. Energías del estado basal (eV), ángulo diedro (°) y momento dipolar (Debye) de los compuestos **1** y **2** en fase gas y en fase condensada (A-B) calculados por medio del nivel de teoría (PCM) PBE0/6-311++G(d,p).

Las geometrías optimizadas para el estado basal del 9-ACA muestran que el ángulo diedro formado entre el plano del grupo carboxílico y el plano del anillo de antraceno (ver Figura 4.16 para la correspondiente numeración) se incrementa en 6.59° al pasar de fase gaseosa a fase condensada (50.43°_(g) → 57.02°_(sln)). El valor de este ángulo reportado por Fitzgerald para el ácido antracén-9-carboxílico en fase cristalina es 54.87°. Estudios previos realizados en fase gaseosa han reportado un ángulo de torsión de 48.6° (B3LYP/6-31Gd⁶⁰) y de 56.4° (AM1²²).

Por otro lado, el cambio del ángulo diedro es más drástico en el caso de la base conjugada donde el grupo carboxilato permanece casi perpendicular al anillo del antraceno en fase condensada. Este ángulo varía de 65.58° en fase gaseosa a 88.01° en solución (Tabla 4.2). La configuración perpendicular en fase condensada del grupo carboxilato se puede explicar con base en la fuerza de solvatación, donde la fuerte interacción electrostática de las moléculas del disolvente en el grupo funcional se debe a que el grupo carboxilato posee una carga formal en los átomos de oxígeno. Estos resultados nos permiten concluir que la acetona puede estabilizar tanto la carga parcial del grupo carboxílico como la carga formal del grupo carboxilato presente en los átomos de oxígeno del sistema, minimizando de esta forma la interacción de resonancia de la carga negativa de los grupos sustituyentes con el sistema poliaromático. Por el contrario, en fase gaseosa, los sistemas se estabilizan hacia una conformación con menor ángulo de torsión, en la cual se favorece la interacción electrónica del grupo sustituyente con el sistema poliaromático.

4.9.4.2. Transiciones electrónicas $S_0 \rightarrow S_1$

Los cálculos de las transiciones electrónicas de los compuestos **1** y **2** tanto en fase gas como en acetona fueron realizados por medio de nivel de teoría TD-DFT y se resumen en la

Tabla 4.3. De acuerdo con estos resultados, podemos observar que el primer estado electrónicamente excitado en ambos compuestos, tanto en fase gas como en acetona, posee su mayor contribución de una transición tipo $\pi-\pi^*$ desde el orbital molecular ocupado de mayor energía HOMO (orbital DFT 58) hacia el orbital molecular no ocupado de menor energía LUMO (orbital DFT 59). Así mismo, las transiciones HOMO \rightarrow LUMO presentan los mayores valores de fuerza de oscilador con coeficientes de excitación en el intervalo de 0.69086 a 0.70242.

Estados Singuletes									
9-ACA					9-ACACOO ⁻				
Estado	Transición	Coefficiente	Energía	f	Estado	Transición	Coefficiente	Energía	f
A. TD/PBE0/6311++Gdp									
S ₁	58 \rightarrow 59	0.70140	3.2000	0.0848	S ₁	58 \rightarrow 59	0.69086	2.7138	0.0577
S ₂	57 \rightarrow 59	0.52847	3.9066	0.0056	S ₂	57 \rightarrow 59	0.70162	2.8542	0.0008
S ₃	56 \rightarrow 59	0.67727	4.4997	0.0017	S ₃	55 \rightarrow 59	0.70283	3.2724	0.0007
B. PCM/TD/PBE0/6311++Gdp									
S ₁	58 \rightarrow 59	0.70242	3.1841	0.1075	S ₁	58 \rightarrow 59	0.70193	3.1017	0.1121
S ₂	57 \rightarrow 59	0.52529	3.9176	0.0055	S ₂	58 \rightarrow 60	0.53931	3.8800	0.0134
S ₃	58 \rightarrow 61	0.69962	4.4687	0.0048	S ₃	57 \rightarrow 59	0.70078	3.9535	0.0014

Tabla 4.3. Energías de excitación (eV), Fuerza de Oscilador f y coeficientes de excitación para **1** y **2** en fase gas y en fase condensada (**A-B**) calculados por medio del nivel de teoría (PCM)TD/PBE0/6-311++G(d,p).

Adicionalmente, como ya se ha mencionado en secciones anteriores, en este estudio nos propusimos realizar la comparación de las metodologías disponibles en los cálculos en presencia de disolvente (SCRF=PCM). Por consiguiente, en el caso de los cálculos en fase condensada se utilizaron los modelos de respuesta lineal y del estado específico. En la Tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos por medio de estos modelos de solvatación por medio del nivel de teoría (PCM)TD/PBE0/6-311++G(d,p).

A partir de estos resultados computacionales se calcularon los valores para la transición vertical de absorción y la transición 0-0, los cuales fueron comparados directamente con los valores experimentales obtenidos por medio del estudio de espectroscopia en el estado estacionario de la sección 4.9.1. Estos resultados muestran que el modelo del estado específico predice energías de transición de absorción más cercanas a los datos experimentales, comparados con los valores obtenido por medio de la metodología LR (ver Tabla 4.4).

Transición $S_0 \rightarrow S_1$			
9-ACA		9-ACACOO ⁻	
Método de Repuesta Lineal (LR)	Método del Estado Específico (SS)	Método de Repuesta Lineal (LR)	Método del Estado Específico (SS)
A. PCM/TD/PBE0/6311++Gdp			
25681 (7.03%) ^a	25907 (6.22%) ^a	25017 (7.96%) ^b	27100 (0.29%) ^b
Transición 0 – 0			
B. PCM/TD/PBE0/6311++Gdp			
22797 (7.22%) ^c	23673 (3.66%) ^c	22639 (8.9%) ^d	24961 (0.46%) ^d

^a Error calculado respecto a $\lambda_{\max, \text{abs}}$: 27179 cm^{-1} , ^b Error calculado respecto a $\lambda_{\max, \text{abs}}$: 27179 cm^{-1} , ^c Error calculado respecto a λ_{0-0} : 24571 cm^{-1} , ^d Error calculado respecto a λ_{0-0} : 24848 cm^{-1} .

Tabla 4.4. Energías de la transición vertical de absorción y la transición 0 – 0 (cm^{-1}) de los compuestos **1** y **2** calculados con diferentes modelos de solvatación por medio del nivel de teoría PCM/TD/PBE0/6-311++G(d,p).

4.9.4.3. Optimización de la geometría del primer estado electrónicamente excitado

En esta sección se presentan los resultados de la optimización de las geometrías de los estados excitados de Franck–Condon de los compuestos **1** y **2** en fase gas y en solución utilizando los niveles de teoría TD–DFT y CIS en combinación con la base 6311++G(d,p). Es importante mencionar que por medio del uso de estas metodologías no se logró optimizar la geometría de S_1 de la base conjugada en fase gaseosa, incluso con el uso de criterios de convergencia más amplios.

Las principales propiedades electrónicas y conformacionales obtenidas por medio de los correspondientes niveles de teoría se resumen en la Tabla 4.5. Los resultados de la optimización del primer estado excitado del compuesto **1** muestran que el ángulo diedro conformado por el grupo carboxílico y el anillo poliaromático de antraceno disminuye en ambas fases. Los cálculos computacionales utilizando el nivel de teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo predicen una variación de 20.74° (50.43° $S_{1\text{-FC}}(\text{g}) \rightarrow 29.69^\circ S_{1\text{-rel}}(\text{g})$) en fase gaseosa y de 24.56° (57.02° $S_{1\text{-FC}}(\text{sln}) \rightarrow 32.46^\circ S_{1\text{-rel}}(\text{sln})$) en fase condensada, mientras que el nivel de teoría de configuración de interacciones individuales predice una variación de 9.99° (50.43° $S_{1\text{-FC}}(\text{g}) \rightarrow 40.43^\circ S_{1\text{-rel}}(\text{g})$) en fase gaseosa y de 17.62° (57.02° $S_{1\text{-FC}}(\text{sln}) \rightarrow 39.40^\circ S_{1\text{-rel}}(\text{sln})$) en acetona.

9-ACA			9-ACACOO ⁻		
Energía	Ángulo diedro O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	Momento Dipolar	Energía	Ángulo diedro O ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	Momento Dipolar
			A. CIS/6311++Gdp		
-19690.97705	40.4312	2.1483	--	--	--
			B. TD/PBE0/6311++Gdp		
-19791.63265	29.6948	2.2578	--	--	--
			C. PCM/CIS/6311++Gdp		
-19691.99854	39.4039	3.0829	-19679.17109	87.0135	14.3077
			D. PCM/TD/PBE0/6311++Gdp		
-19792.03982	32.4642	3.3673	-19779.48293	89.9906	12.2906

Tabla 4.5. Energías del estado excitado (eV), ángulo diedro (°) y momento dipolar (Debye) de los compuesto **1** y **2** en fase gas y en fase condensada (A-B) calculados por medio de las metodologías (PCM) /TD/PBE0/6-311++G(d,p) y (PCM) /CIS/6-311++G(d,p).

Los resultados de la tabla anterior muestran que el estado excitado relajado en fase gaseosa es presenta un ángulo de torsión menor comparado con la geometría de S_{1-rel} en acetona, sin embargo, la rotación del ángulo diedro es mayor en solución. Con base en este resultado podemos asumir que la interacción electrónica del grupo sustituyente con el anillo aromático es más eficiente en el estado excitado S₁ del ácido que en el estado basal. Por otro lado, la optimización del estado S₁ de la base conjugada resulta en una conformación perpendicular entre el grupo sustituyente y el sistema aromático de antraceno, y contrariamente al caso del ácido, la variación del ángulo diedro se ve menos influenciada por el disolvente resultando en una pequeña diferencia de la geometría del estado de FC y la geometría relajada del estado excitado S₁ en solución. En este caso, el nivel de teoría TD-DFT predice una variación de 1.99° (88.01° S_{1-FC (sln)} → 89.99° S_{1-FC (sln)}), mientras que el nivel de teoría CIS predice una variación de 0.99° (88.00° S_{1-FC (sln)} → 87.01° S_{1-FC (sln)}).

Por medio de los resultados de los cálculos de las frecuencias vibracionales corroboramos que las geometrías optimizadas de los estados excitados relajados corresponden a mínimos globales en la superficie potencial del estado excitado. Además, los valores del modo vibracional asociado al movimiento de torsión del grupo carboxílico en fase gaseosa obtenidos fueron 33.38 cm⁻¹ (TD-DFT) y de 42.82 cm⁻¹ (CIS). Estos valores se pueden comparar muy bien con el valor de 47 cm⁻¹ publicado por Lim para el ácido antracen-9-carboxílico en fase gaseosa bajo condiciones de chorro supersónico.⁶

En la Figura 4.17 se presentan los orbitales frontera del ácido antracen-9-carboxílico y el antracen-9-carboxilato en solución de acetona calculados por medio de la metodología PCM/TD/PBE0/6-311++G(d,p) (En el Apéndice 6 se presentan los orbitales frontera del

estado basal de los compuestos **1** y **2**). Esta figura nos muestra que los orbitales moleculares del ácido son semejantes a los orbitales del antraceno⁸³ con la particularidad que la densidad de los orbitales HOMO y LUMO se extiende hasta el grupo carboxílico. Este resultado nos permite concluir que la primera transición es de tipo $\pi-\pi^*$. Adicionalmente, de acuerdo con el aumento del momento dipolar del estado excitado del ácido respecto al momento dipolar del estado basal (2.54 a 3.37 D, ver Tablas 4.2 y 4.5), se puede concluir que esta transición posee un carácter significativo de transferencia de carga, donde los electrones del grupo sustituyentes interactúan directamente con los electrones π del sistema poliaromático. Por el contrario, los orbitales HOMO y LUMO de la forma desprotonada presentan un nodo entre el anillo aromático de antraceno y el grupo carboxilato. La formación de este nodo se debe a la conformación perpendicular del grupo sustituyente respecto al sistema aromático la cual impide el acoplamiento de los electrones π del grupo carboxilato y los electrones π del anillo de antraceno. Por otro lado, como se puede apreciar en las Tablas 4.2 y 4.5 en el caso de la sal, el momento dipolar disminuye de 13.8 D (estado basal) a 12.3 D (estado excitado). A partir de este resultado se puede concluir que la primera transición $\pi-\pi^*$ en la base conjugada no posee carácter de transferencia de carga y es similar la transición 1L_a del antraceno.

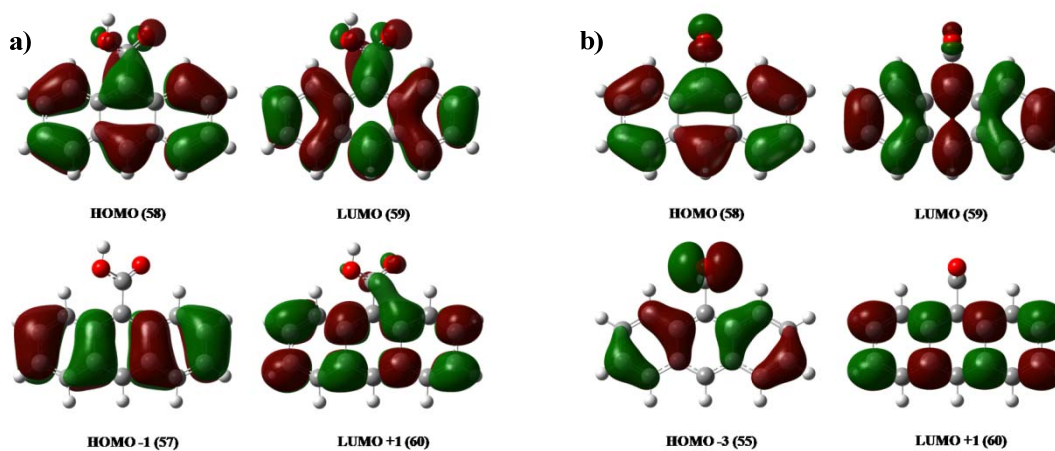


Figura 4.17. Orbitales frontera del primer estado electrónicamente excitado de a) ácido y b) base conjugada calculados con el nivel de teoría PCM/TD-DFT/PBE0/6311++G(d,p).

4.9.4.4. Cálculos de las transiciones electrónicas $S_1 \rightarrow S_0$

En ambos compuestos, la transición de emisión de fluorescencia fue calculada por medio del nivel de teoría TD-DFT a las geometrías correspondientes de los estados relajados del primer estado excitado S_1 . Al igual que en los cálculos de las transiciones verticales de

absorción, en el caso de los cálculos en fase condensada se utilizaron los modelos de respuesta lineal y del estado específico. Los resultados obtenidos se resumen de manera general en la Tabla 4.6.

Transición $S_1 \rightarrow S_0$			
9-ACA		9-ACACOO ⁻	
Método de Respuesta Lineal (LR)	Método del Estado Específico (SS)	Método de Respuesta Lineal (LR)	Método del Estado Específico (SS)
A. PCM/TD/PBE0/6311++Gdp			
20589 (4.48%) ^a	21420 (0.63%) ^a	20892 (12.9%) ^b	23122 (3.59%) ^b

^a Error calculado respecto a $\lambda_{\max, \text{fluor}}$: 21555 cm^{-1} , ^b Error calculado respecto a $\lambda_{\max, \text{fluor}}$: 23983 cm^{-1} .

Tabla 4.6. Energías de la transición vertical de emisión (cm^{-1}) de los compuestos **1** y **2** calculados con diferentes modelos de solvatación por medio del nivel de teoría TD–DFT.

La tabla anterior muestra nuevamente que los resultados teóricos calculados con el modelo del estado específico presentan porcentajes de error menores respecto a los valores obtenidos por medio de la metodología de respuesta lineal. A partir de los resultados de las Tablas 4.4 y 4.6, podemos observar que la implementación del nuevo modelo de solvatación, denominado modelo del estado específico, predice de manera eficaz los efectos del disolvente sobre la dinámica de relajación de los estados excitados de los sistemas modelos **1** y **2**.

4.9.4.5. Cálculos de las superficies de energía potencial (PES) en la coordenada de torsión de los grupos carboxílico y carboxilato

Los cálculos de la superficie de energía potencial (PES) en la coordenada de torsión de los grupos sustituyentes de los compuestos **1** y **2** fueron realizados tanto para del primer estado electrónicamente excitado como para el estado basal por medio de los niveles de teoría (PCM)TD–DFT y (PCM) DFT. Estos cálculos fueron realizados por medio de la variación del ángulo diedro (Ant–COO) en intervalos de 10 grados entre cada conformación, y permitiendo la libre optimización del resto de la geometría. En la Figura 4.18 se presentan las PES obtenidas para cada uno de los compuestos bajo estudio en fase condensada. A partir de los resultados obtenidos en el caso del ácido libre podemos ver que ambas superficies de energía potencial presentan una barrera rotacional aproximadamente a 90° de 6.41×10^{-3} eV para S_0 -PES y 9.00×10^{-2} eV para S_1 -PES. Estas barreras rotacionales se deben principalmente al impedimento de la rotación del grupo carboxílico mediado por los

hidrógenos en posición peri del anillo aromático. Los resultados muestran que ácido en el estado basal (geometría con un ángulo diedro de 57.02°) es excitado al estado de Franck-Condon $\pi-\pi^*$, el cual se relaja por medio de la rotación del grupo sustituyente resultando en una disminución el ángulo diedro (32.46°). La geometría relajada de S_1 corresponde al estado emisor $\pi-\pi^*$ donde la emisión radiativa de fluorescencia hace que el sistema decaiga a diferentes niveles vibracionales superiores del estado basal, donde como consecuencia del solapamiento de las múltiples bandas de emisión se obtiene la banda de emisión ancha y sin estructura vibracional observada en el espectro de fluorescencia del estado estacionario.

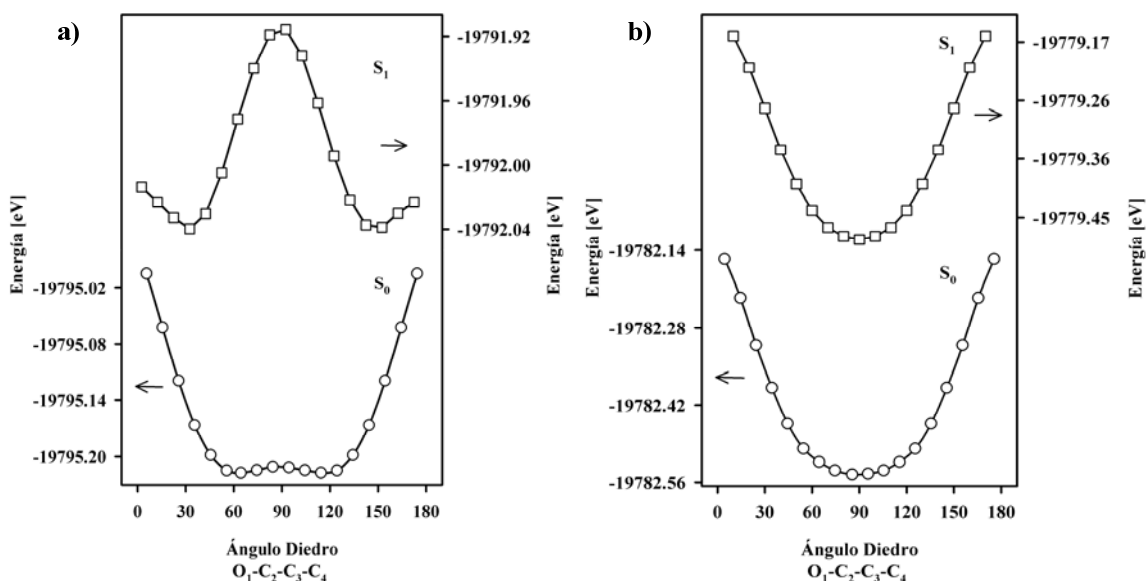


Figura 4.18. Superficies de energía potencial. a) Ácido antracén-9-carboxílico y b) antracén-9-carboxilato en acetona calculadas por medio de los niveles de teoría PCM/TD/PBE0/6311++G(d,p) (para el estado excitado) y PCM/PBE0/6311++G(d,p) (para el estado basal).

Los cálculos de las PES de la base conjugada presentan evidentes diferencias con los resultados obtenidos en el caso del ácido. Tanto la superficie de energía potencial del estado basal como la PES del estado excitado no presentan una barrera rotacional a 90° , y adicionalmente, el mínimo de ambas superficies corresponden a una conformación perpendicular entre el grupo carboxilato y el anillo poliaromático. Estos resultados muestran que el estado electrónicamente excitado relajado tiene una geometría similar a la del estado basal, donde los electrones π de la nube electrónica del sistema aromático no interactúan con los electrones del grupo sustituyente. Debido a esto, la emisión radiativa de fluorescencia ocurre desde el anillo aromático obteniéndose de esta forma la banda de emisión estructurada tipo “antraceno”.

4.10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.10.1. Decaimiento de la emisión de fluorescencia en la región de longitudes de onda larga y evolución espectral

Por medio de la técnica de suma de frecuencias se resolvieron los decaimientos en la región de longitudes de ondas largas en los primeros subpicosegundos evitando la congestión espectral debida al esparcimiento Raman. **Los resultados de los decaimientos de emisión de la Figura 4.11 muestran que la formación del estado fluorescente del 9-ACA corresponde al desplazamiento del espectro de emisión de fluorescencia hacia longitudes de onda mayores.** A partir de estos resultados y de acuerdo con el mecanismo propuesto por Lim,⁵⁻⁶ estas señales fueron atribuidas al cambio conformacional del primer estado electrónicamente excitado el cual transcurre dentro del primer sub-1 picosegundo después de la fotoexcitación. **La disminución del ángulo diedro formado entre el grupo sustituyente y el sistema poliaromático en la geometría del estado fluorescente del ácido se manifiesta en la forma ancha y sin estructura de la banda de emisión presente en el espectro de emisión del estado estacionario en acetona.** Por el contrario, en el caso del antracén-9-carboxilato de sodio, **la evolución espectral prácticamente no transcurre indicando la falta de conjugación entre el anillo de antraceno y el grupo sustituyente,** y como resultado, la banda de emisión de fluorescencia presenta un pequeño desplazamiento de Stokes y estructura vibracional definida similar a la emisión del antraceno.

El acoplamiento vibracional del grupo carboxílico con el sistema aromático de antraceno y la falta de interacción electrónica del grupo carboxilato con dicho sistema poliaromático pueden explicarse por medio de la estructura conformacional del estado excitado y las estructuras de resonancia presentadas en la siguiente figura.

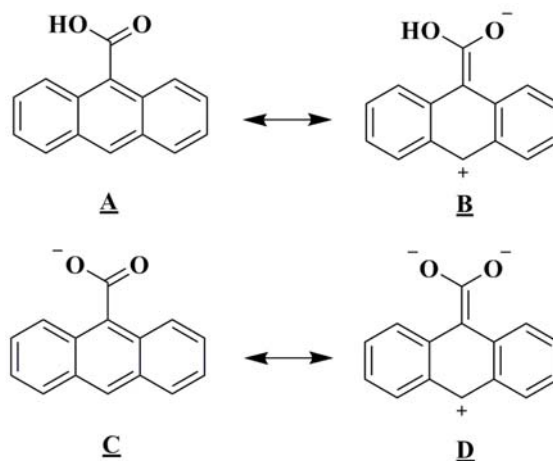


Figura 4.19. Estructuras de resonancia del ácido antracén-9-carboxílico y el antracén-9-carboxilato.

La conformación del estado S_{1-rel} del 9-ACA con un menor ángulo de torsión respecto al estado basal favorece el solapamiento de los orbitales del grupo carboxílico con los orbitales del anillo aromático, y como resultado de esta fuerte interacción de resonancia se obtiene una gran estabilización de la geometría del estado excitado. La estructura de resonancia **B** del 9-ACA se vuelve más favorable en el estado excitado como resultado de la distribución de densidad electrónica inducida por la transición 1L_a con carácter de transferencia de carga, la cual se encuentra alineada en el eje molecular corto del sistema aromático. Contrariamente al ácido, la conformación perpendicular del grupo carboxilato con el sistema de antraceno tanto en el estado basal como en el estado excitado impide la interacción de los orbitales del grupo carboxilato con los orbitales del antraceno. Esta falta de interacción es responsable de que la estructura de resonancia **D** sea totalmente desfavorable.

Los resultados del decaimiento de anisotropía los compuestos **1** y **2** presentados en la Figura 4.9 muestran claramente que la orientación entre las direcciones de los momentos dipolares de transición (absorción vs emisión) prácticamente no cambian cuando la emisión molecular se desplaza hacia longitudes de onda más largas y mientras transcurren los procesos de rotación del grupo sustituyente y de relajación vibracional. La inhabilidad de la base conjugada a formar dímeros unidos por medio de interacciones de puentes de hidrógeno,⁹⁻¹⁰ la insensibilidad respecto a la concentración del soluto de la forma y posición de las bandas de emisión de fluorescencia y a la similitud de los componentes del decaimiento de anisotropía (constantes de tiempo de 19.7 para 9-ACA y 27.6 picosegundos para la sal), nos permite descartar, para ambos compuestos, **la formación de dímeros unidos por puentes de hidrógenos y la coexistencia en equilibrio de diferentes especies tanto en el estado basal como en el estado excitado.**

4.10.2. Dinámica de solvatación

Los resultados obtenidos por medio del uso de diferentes disolventes demuestran que **la escala temporal del cambio conformacional de la geometría de equilibrio está estrictamente gobernada por la respuesta del disolvente (dinámica de solvatación del estado excitado) y se manifiesta como el desplazamiento batocrómico del espectro de emisión.** Esta descripción de la dependencia temporal del desplazamiento de Stokes implica que los componentes de acumulación son una medida directa de lo que se denomina respuesta del disolvente o respuesta de solvatación. Sin embargo, en este caso en particular, además de las interacciones soluto-disolvente de los compuestos **1** y **2** ocurre simultáneamente el proceso de relajación del primer estado electrónicamente excitado por medio de la rotación del grupo sustituyente, **cuya escala temporal está definida por el**

disolvente y no por el tiempo intrínseco del proceso de rotación (ver los resultados de emisión de fluorescencia con resolución temporal de las Figuras 4.11, 4,14 y 4.15).

4.10.3. Cálculos computacionales

Utilizando el ácido antracén-9-carboxílico y el antracén-9-carboxilato como sistemas caso-estudio encontramos que el grupo carboxílico, en el primer estado electrónicamente excitado del ácido aromático, sufre un cambio en la orientación y evoluciona desde una estructura conformacional con ángulo diedro de aproximadamente 50° hacia una estructura relajada con un ángulo diedro de aproximadamente 30° . Por el contrario, en el caso de la base conjugada, el cambio conformacional del grupo carboxilato es mínimo ($88^\circ \rightarrow 90^\circ$), y el proceso de relajación resulta en una estructura con conformación casi perpendicular similar a la del estado basal, en la cual el grupo sustituyente permanece desacoplado del sistema aromático. Los resultados computacionales obtenidos por medio de los niveles de teoría CIS y TD-DFT nos permiten explicar la dinámica de relajación por medio del mecanismo de rotación del grupo sustituyente. Adicionalmente, este resultado indica que la forma de **las bandas de emisión de los espectros de fluorescencia del ácido y de su forma desprotonada se encuentran definidas por el grado de interacción entre los grupos sustituyentes y el sistema aromático.**

4.10.4. Comparación de los resultados teóricos obtenidos por medio del modelo del estado específico y los resultados experimentales

En este trabajo presentamos el estudio teórico de dos moléculas orgánicas utilizando el nivel de teoría PCM/TD-DFT con los modelos de respuesta lineal y el modelo del estado específico. Esta última aproximación nos permitió realizar un tratamiento riguroso del efecto de la dinámica de solvatación en los espectros de absorción y emisión de los compuestos bajo estudio. El estudio teórico de los procesos de emisión y absorción en el ácido antracén-9-carboxílico y el antracén-9-carboxilato proporcionó resultados cercanos con los valores experimentales, los cuales presentan pequeñas diferencias con los valores máximos de las bandas de absorción y emisión de los respectivos espectros del estado estacionario (ver resultados de las Tablas 4.4 y 4.6).

La presente investigación confirma el alto grado de precisión y flexibilidad del método del modelo del continuo polarizable con el formalismo de la ecuación integral (IEFPCM) utilizando la metodología del estado específico en el estudio de transiciones verticales. Es importante tener en cuenta que debido a la complejidad del proceso solvatación varios aspectos de su dinámica no pueden ser descritos de manera completa en el modelo de

respuesta lineal. Debido a esto, durante los últimos años se ha trabajado exhaustivamente en la creación de nuevos modelos explícitos de solvatación, y en este contexto, la implementación del nuevo modelo de solvatación del estado específico ha demostrado ser una herramienta versátil en el cálculo de los efectos del disolvente sobre los estados excitados.

4.11. CONCLUSIONES

Por medio del estudio de emisión de fluorescencia con resolución temporal se determinó que la escala temporal del cambio conformacional en el primer estado electrónicamente excitado del grupo carboxílico y carboxilato en solución está estrictamente gobernado por la respuesta del disolvente y no por la dinámica de relajación intrínseca de los sistemas. Además, por medio de los resultados teóricos y experimentales se lograron asignar las especies responsables de las bandas de emisión características para cada uno de los sistemas estudiados, donde su forma y posición se encuentran completamente definidas por el grado de conjugación entre los orbitales de los grupos sustituyentes y el sistema poliaromático. Los resultados teóricos utilizando el nivel de teoría (PCM)/TD-DFT/PBE0/6311++G(d,p) indican que el primer estado electrónicamente excitado del ácido corresponde a un estado tipo $\pi-\pi^*$ con carácter de transferencia de carga debido a la interacción electrónica del grupo carboxílico y el sistema poliaromático. Por último, utilizando los compuestos poliaromáticos como sistemas caso-estudio pudimos generar datos confiables de la dinámica de solvatación del estado excitado de estos sistemas, así como comprobar la eficacia de la nueva metodología PCM-SS.

4.12. REFERENCIAS

- (1) Baba, H.; Suzuki, S. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1501.
- (2) Baba, H.; Suzuki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 82.
- (3) Baba, H.; Suzuki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 683.
- (4) Lutskii, A. E.; Antropova, L. A. *Zh. Fiz. Khim.* **1965**, *39*, 2120.
- (5) Swayambunathan, V.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3960.
- (6) Swayambunathan, V.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6359.
- (7) Wassam, W. A., Jr.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 433.
- (8) Wassam, W. A., Jr.; Lim, E. C. *J. Mol. Struct.* **1978**, *47*, 129.
- (9) Werner, T. C.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 2005.
- (10) Werner, T. C.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1030.
- (11) Tomioka, Y.; Abe, H.; Mikami, N.; Ito, M. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2263.
- (12) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.

- (13) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Diaz, C. X.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358.
- (14) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498.
- (15) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805.
- (16) Martini, I.; Hodak, J.; Hartland, G. V.; Kamat, P. V. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8064.
- (17) Abdel-Mottaleb, M. S. A.; Galal, H. R.; Dessouky, A. F. M.; El-Naggar, M.; Mekki, D.; Ali, S. S.; Attia, G. M. *Int. J. Photoenergy* **2000**, *2*, 47.
- (18) Agbaria, R. A.; Butterfield, M. T.; Warner, I. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17133.
- (19) Bazilevskaya, N. S.; Cherkasov, A. S. *Opt. Spektrosk.* **1965**, *18*, 58.
- (20) Bazilevskaya, N. S.; Cherkasov, A. S. *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1965**, *3*, 548.
- (21) Birks, J. B.; Aladekomo, J. B. *Photochem. Photobiol.* **1963**, *2*, 415.
- (22) Dey, J.; Haynes, J. L., III; Warner, I. M.; Chandra, A. K. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2271.
- (23) Forster, T.; Kasper, K. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 976.
- (24) Momiji, I.; Yoza, C.; Matsui, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1552.
- (25) Suzuki, S.; Fujii, T.; Yoshike, N.; Komatsu, S.; Iida, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2460.
- (26) Tishchenko, G. A.; Sveshnikov, B. Y.; Cherkasov, A. S. *Opt. Spektrosk.* **1958**, *4*, 631.
- (27) Vember, T. M.; Cherkasov, A. S. *Opt. Spektrosk.* **1959**, *6*, 232.
- (28) Walker, M. S.; Bednar, T. W.; Lumry, R. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1020.
- (29) Werner, T. C.; Hawkins, W.; Facci, J.; Torrisi, R.; Trembath, T. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 298.
- (30) Werner, T. C.; Hoffman, R. M. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1611.
- (31) Kamat, P. V. *Langmuir* **1990**, *6*, 512.
- (32) Martini, I.; Hodak, J. H.; Hartland, G. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 607.
- (33) Martini, I.; Hodak, J. H.; Hartland, G. V. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9508.
- (34) Wolcan, E.; Torchia, G.; Tocho, J.; Piro, O. E.; Juliarena, P.; Ruiz, G.; Feliz, M. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2194.
- (35) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 12974.
- (36) LEVINE, I. N. *Quantum Chemistry* 5th ed. ed.; Prentice-Hall, Inc. : Upper Saddle River, New Jersey 2000.
- (37) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate, Chichester,, 2007.
- (38) Koch, W.; Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- (39) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- (40) Runge, E.; U., G. E. K. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997.
- (41) Stratt, R. M.; Maroncelli, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 12981.
- (42) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- (43) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
- (44) Mennucci, B.; Cancès, E.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- (45) Cancès, E.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.

- (46) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *105*, 2999.
- (47) Improta, R.; Barone, V.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054103/1.
- (48) Improta, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074504/1.
- (49) Caricato, M.; Mennucci, B.; Scalmani, G.; Trucks, G. W.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 084102/1.
- (50) Cammi, R.; Corni, S.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104513/1.
- (51) Kusrini, E.; Adnan, R.; Saleh, M. I.; Yan, L.-K.; Fun, H.-K. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *72A*, 884.
- (52) Gaussian 09, R. A.; M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, ; G. A. Petersson, H. N., M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, ; A. F. Izmaylov, J. B., G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, ; M. Ehara, K. T., R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, ; Y. Honda, O. K., H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., ; J. E. Peralta, F. O., M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, ; K. N. Kudin, V. N. S., R. Kobayashi, J. Normand, ; K. Raghavachari, A. R., J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; M. Cossi, N. R., J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; R. L. Martin, K. M., V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, ; P. Salvador, J. J. D., S. Dapprich, A. D. Daniels, ; O. Farkas, J. B. F., J. V. Ortiz, J. Cioslowski, ; and D. J. Fox, G., Inc., Wallingford CT, 2009.
- (53) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (54) Adamo, C.; Barone, V. *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 664.
- (55) Adamo, C.; Barone, V. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158.
- (56) Adamo, C.; Barone, V. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 152.
- (57) Adamo, C.; Barone, V. *Chemical Physics Letters* **2000**, *330*, 152.
- (58) Adamo, C.; Scuseria, G. E.; Barone, V. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 2889.
- (59) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9982.
- (60) Barraza-Jimenez, D.; Flores-Hidalgo, A.; Glossman-Mitnik, D. *Theochem* **2009**, *894*, 64.
- (61) Cave, R. J.; Burke, K.; Castner, E. W., Jr. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9294.
- (62) Foley, M. S. C.; Braden, D. A.; Hudson, B. S.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1455.
- (63) Gong, Z.; Lagowski, J. B. *Theochem* **2008**, *866*, 27.
- (64) Markham, L. M.; Mayne, L. C.; Hudson, B. S.; Zgierski, M. Z. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10319.
- (65) Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5911.
- (66) Negri, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2571.
- (67) Negri, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4827.
- (68) Orlandi, G.; Palmieri, P.; Tarroni, R.; Zerbetto, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2458.

-
- (69) Sotoyama, W.; Sato, H.; Matsuura, A.; Sawatari, N. *Theochem* **2005**, 756, 35.
- (70) Zerbetto, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1842.
- (71) Zgierski, M.; Zerbetto, F. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 14.
- (72) Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 7685.
- (73) Zgierski, M. Z.; Zerbetto, F. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 3721.
- (74) Lambert, W. R.; Felker, P. M.; Syage, J. A.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2195.
- (75) Wolf, J.; Hohlneicher, G. *Chem. Phys.* **1994**, 181, 185.
- (76) Zilberg, S.; Samuni, U.; Fraenkel, R.; Haas, Y. *Chem. Phys.* **1994**, 186, 303.
- (77) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd Ed ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
- (78) Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17311.
- (79) Fitzgerald, L. J.; Gerkin, R. E. *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1997**, C53, 71.
- (80) Andersson, K.; Becker, H. D.; Engelhardt, L. M.; Hansen, L.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1337.
- (81) Brock, C. P.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **1990**, B46, 795.
- (82) Fitzgerald, L. J.; Gerkin, R. E. *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1997**, C53, 1080.
- (83) Kukhta, A. V.; Kukhta, I. N.; Kukhta, N. A.; Neyra, O. L.; Meza, E. *J. Phys. B At., Mol. Opt. Phys.* **2008**, 41, 205701/1.

APÉNDICES

APÉNDICE 1.

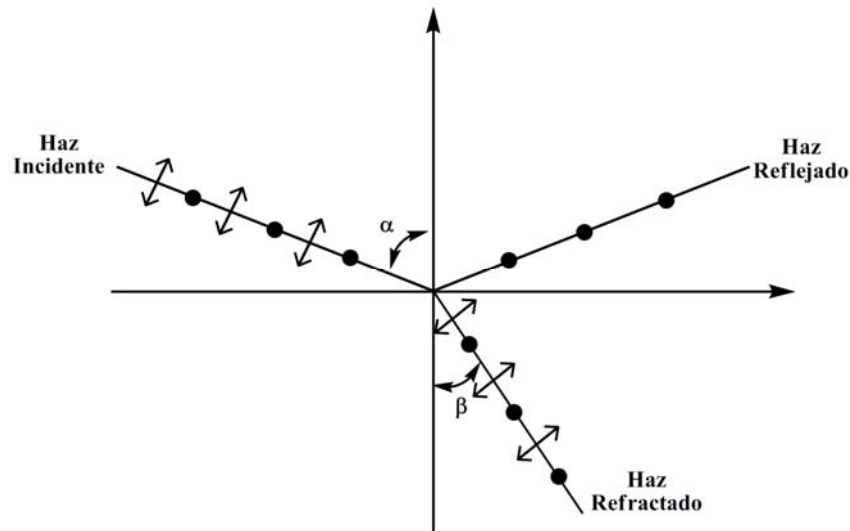


Figura A.1. Esquema del principio del polarizador reflectante. • ↔ denotan la polarización perpendicular y paralela respecto al plano del dibujo.

El principio del polarizador reflectante establece que la luz que es reflejada desde la superficie de un material dieléctrico (o un aislante) es parcialmente polarizada, y como resultado, los vectores del campo eléctrico de la luz reflejada oscilan en un plano paralelo a la superficie del material (Figura A.1). Si sobre éste tipo de materiales se hace incidir de manera perpendicular a la superficie un haz de luz no polarizado, su polarización no cambia, y los haces reflejados y transmitidos permanecen no polarizados. Sin embargo, si la luz incide en la superficie a un ángulo α , el grado de polarización del rayo refractado y el rayo reflejado aumenta. Esto se debe al hecho de que sólo los componentes del rayo incidente con polarización perpendicular respecto al plano determinado por el haz incidente y la normal de la superficie son reflejados, caso contrario a los componentes con polarización paralela respecto al plano. Esta selectividad conduce a un mayor grado de polarización de los haces reflejados y refractados. El ángulo de Brewster es un ángulo específico en el que las ondas de la luz reflejada se encuentran polarizadas en un solo plano. Éste ángulo se puede calcular fácilmente utilizando la ecuación de propagación de un haz de luz que se propaga a través del aire

$$n = \frac{\text{sen}(\alpha)}{\text{sen}(\beta)} = \frac{\text{sen}(\alpha)}{\text{sen}(90^\circ - \alpha)} = \tan(\alpha) \quad (\text{A.1})$$

donde n es el índice de refracción del medio desde el cual se refleja la luz, α es el ángulo de incidencia y β es el ángulo de refracción.

Los sistemas láser modernos utilizan el ángulo de Brewster para producir luz polarizada linealmente a partir de las reflexiones de espejos colocados en los extremos la cavidad láser o en la superficies del medio activo cortados a un ángulo igual al ángulo de Brewster. Como consecuencia de las múltiples reflexiones de la luz en un resonador óptico, las cuales hacen que el haz atraviese varias veces el medio activo, la luz inicialmente no polarizada comienza a polarizarse poco a poco en un plano eliminando su segundo componente.

APÉNDICE 2

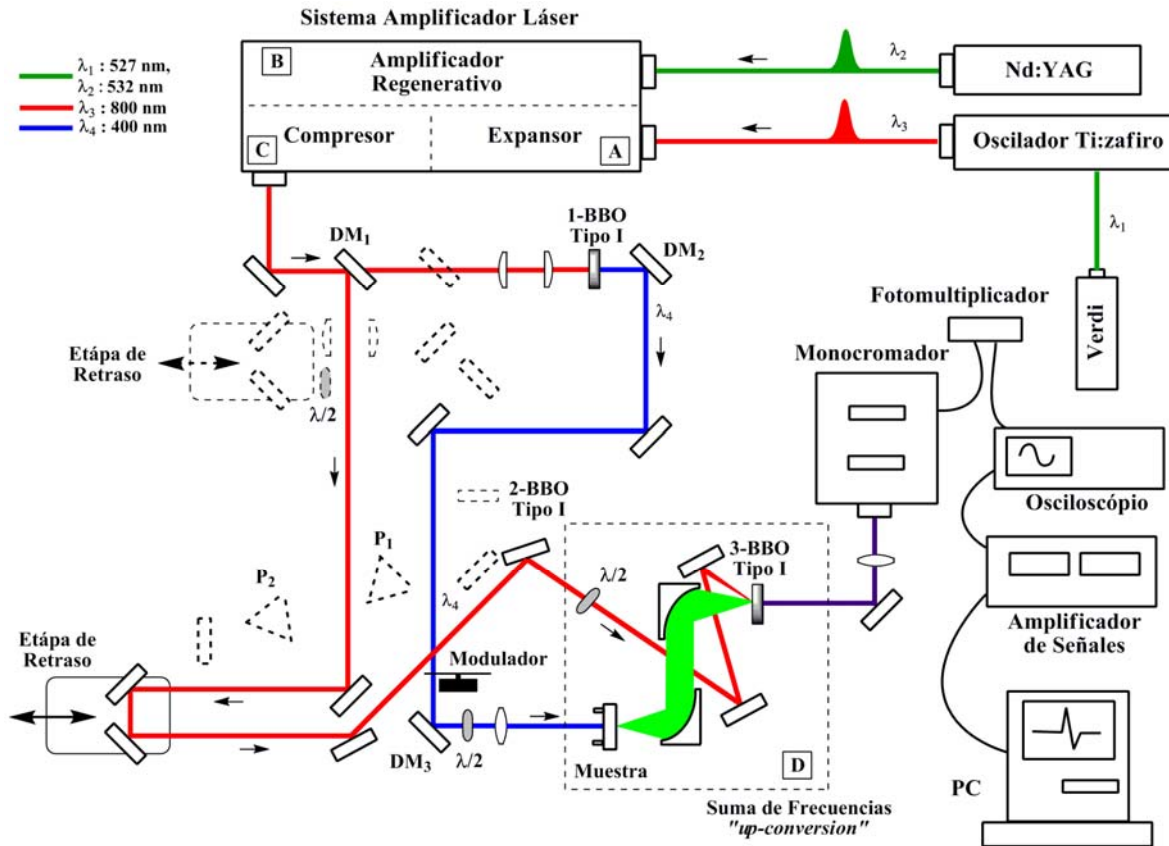


Figura A.2. Diagrama general de la técnica de fluorescencia con resolución temporal del laboratorio de espectroscopia láser utilizando el haz de segundo armónico como pulso de inicio. Las líneas discontinuas indican los elementos ópticos que han sido removidos con relación al esquema presentado en el capítulo 1.

APÉNDICE 3

3.1. Disolventes, reactivos y Técnicas analíticas

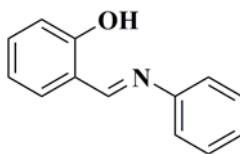
Los reactivos y disolventes utilizados en esta tesis doctoral fueron adquiridos por medio de la compañía química Sigma-Aldrich. Las medidas espectroscópicas del estado estacionario y con resolución temporal fueron realizadas a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ \text{C}$) en acetonitrilo, acetona, etanol y metanol de calidad HPLC.

El curso de las reacciones químicas se controló mediante cromatografía de capa fina (CCF) sobre placas de *Silufol* UV₂₅₄ de 0.25 mm de grosor. La purificación de los compuestos se llevó a cabo por medio de cromatografía en columna sobre sílica gel (malla 70-230 o 230-400). Como eluyente se utilizaron mezclas de hexano – acetato de etilo o hexano – diclorometano con aumento gradual de polaridad.

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro FT-IR tensor 27 Bruker. Los espectros de masas fueron adquiridos en un espectrómetro JEOL JEM-AX505HA por impacto de electrones (EI) de baja resolución a 70 eV. Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones y carbono (¹H-RMN y ¹³C- RMN) fueron determinados en un espectrómetro Bruker-Avance 300 MHz en cloroformo deuterado y los valores de los desplazamientos químicos se determinaron con respecto a la señal generada por los protones del tetrametilsilano (TMS). Los datos espectroscópicos de RMN están publicados como: desplazamientos químicos (multiplicidad, número de protones, constantes de acoplamiento y grupo). Los puntos de fusión (no corregidos) se determinaron en un fusiómetro *FISHER-JOHNS*. Los espectros de absorción, emisión y excitación del estado estacionario fueron adquiridos en una celda de cuarzo de 1 cm con los espectrofotómetros Cary-50 y Cary Eclipse (Varian), respectivamente.

3.2. Preparación de las aldiminas mediante condensación de anilinas y aldehídos aromáticos (iminización)

3.2.1. *o*-((fenilimino)metil)fenol (Salicilidenanilina SA) 1



Soluciones equimolares de anilina 0.47 g (5.07 mmol) y 2-hidroxibenzaldehído 0.62 g (5.07 mmol) en etanol anhidro (30 ml) fueron agitadas vigorosamente y calentadas a reflujo durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. El residuo fue recristalizado con etanol, obteniendo 0.87 g (4.42 mmol, 87%). El *o*-((fenilimino)metil)fenol fue aislado como sustancia cristalina de color amarillo.

Punto de fusión: 50-51 °C

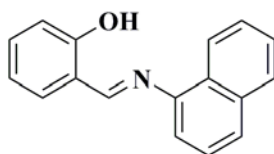
Fórmula Molecular: C₁₃H₁₁NO

Peso Molecular: 197.23 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃):

δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si), 13.20 (s, 1H, OH), 8.63 (s, 1H, CH=N), 7.45-7.25 (m, 7H, ArH), 7.04 (d, 1H, *J* = 7.65 Hz, ArH), 6.94 (dt, 1H, *J* = 7.48, 1.12 Hz, ArH). ¹³C-RMN (CDCl₃): 117.07, 118.85, 119.03, 120.96, 126.69, 129.20, 132.08, 132.95, 148.33, 160.98, 162.46. MS: *m/z* 197 (ion molecular).

3.2.2. 2-((Naftalen-1-ilimino)metil)fenol (Saliciliden-1-naftilamina SN) 2



Soluciones equimolares de naftalen-1-amina 0.6 g (4.19 mmol) y 2-hidroxibenzaldehído 0.51 g (4.19 mmol) en etanol anhidro (30 ml) fueron agitadas vigorosamente y calentadas a reflujo durante 5 horas. Transcurrido ese tiempo se dejó enfriar la mezcla y se destiló el etanol. El residuo fue recristalizado con etanol, obteniendo 0.78 g (3.14 mmol, 75%). El 2-((Naftalen-1-ilimino)metil)fenol fue aislado como sustancia cristalina de color amarillo-café.

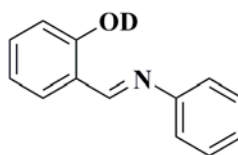
Punto de fusión: 46-47 °C

Fórmula Molecular: C₁₇H₁₃N

Peso Molecular: 247.29 g/mol

¹H-NMR (CDCl₃): δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 13.35 (s, 1H, OH), 8.73 (s, 1H, HC=N), 8.26 (dd, *J* = 3.56, 6.14 Hz, 1 H), 7.90 (dd, *J* = 3.46, 6.04 Hz, 1 H), 7.81 (d, 1H, *J* = 8.30 Hz, ArH), 7.60-7.42 (m, 5H, ArH), 7.22 (dd, 1H, *J* = 7.31, 0.92 Hz, ArH), 7.15 (d, 1H, *J* = 8.22 Hz, ArH), 7.00 (dt, 1H, *J* = 7.49, 1.07 Hz, ArH). ¹³C-RMN (CDCl₃): 114.00, 117.34, 119.20, 119.51, 123.23, 125.91, 126.50, 126.58, 126.93, 127.90, 128.24, 132.40, 133.42, 134.01, 146.23, 161.28, 163.63. MS: *m/z* 247.10 (ion molecular).

3.2.3. *o*-((fenilimino)metil)fenol deuterado **3**



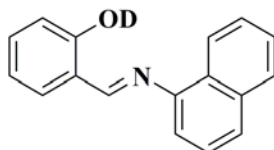
0.1 g de *o*-((fenilimino)metil)fenol **1** (0.51 mmol) en 2.5 mL de CD₃OD seco fueron introducidos en un sistema totalmente cerrado con flujo constante de nitrógeno seco. Después de 7 horas de agitación el disolvente fue evaporado al vacío, obteniendo el compuesto monodeuterado como un sólido cristalino de color amarillo.

¹H-NMR (CDCl₃): δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si), 8.63 (s, 1H, CH=N), 7.45-7.25 (m, 7H, ArH), 7.04 (d, 1H, *J* = 7.65 Hz, ArH), 6.94 (dt, 1H, *J* = 7.48, 1.12 Hz, ArH).

²H-NMR (CDCl₃):

δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si), 13.20 (s, 1H, OD).

3.2.4. 2-((Naftalen-1-ilimino)metil)fenol deuterado **4**



0.12 g de 2-((Naftalen-1-ilimino)metil)fenol **2** (0.49 mmol) en 2.5 mL de CD₃OD seco fueron introducidos en un sistema totalmente cerrado con flujo constante de nitrógeno seco. Después de 7 horas de agitación el disolvente fue evaporado al vacío, obteniendo el compuesto monodeuterado como un sólido cristalino de color amarillo-café.

¹H-NMR (CDCl₃):

δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 8.73 (s, 1H, HC=N), 8.28-8.23 (m, 1H, ArH), 7.92-7.86 (m, 1H, ArH), 7.81 (d, 1H, *J* = 8.30 Hz, ArH), 7.60-7.42 (m, 5H, ArH), 7.22 (dd, 1H, *J* = 7.31, 0.92 Hz, ArH), 7.15 (d, 1H, *J* = 8.22 Hz, ArH), 7.00 (dt, 1H, *J* = 7.49, 1.07 Hz, ArH).

²H-NMR (CDCl₃):

δH (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si), 13.35 (s, 1H, OD).

APÉNDICE 4

Estudio de la dependencia con la concentración de los espectros de absorción de los compuestos antracen-9-carboxílico y la correspondiente sal de sodio en solución de acetona.

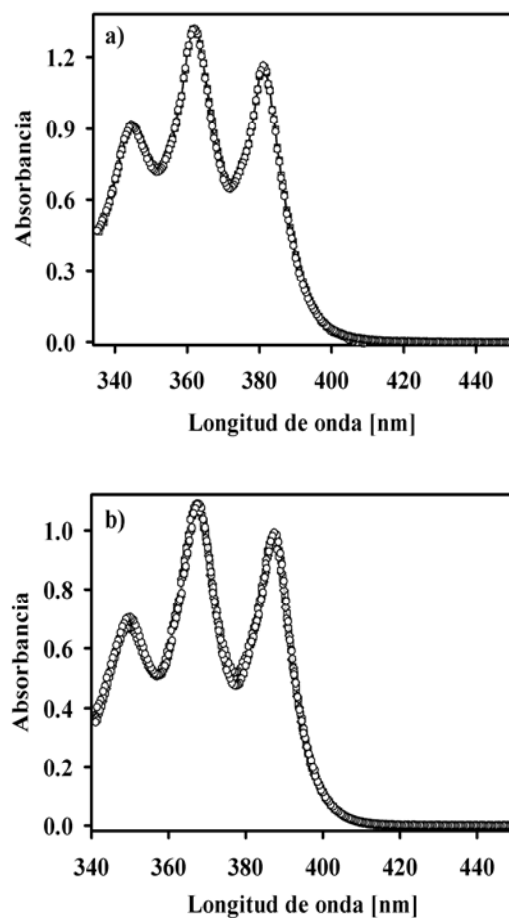


Figura A.3. Dependencia de la concentración de los espectros de absorción de a) 9-ACA y b) 9-ACACOO⁻Na⁺. a) Intervalo de concentración: 5×10^{-4} M (círculos), 2×10^{-4} M (triángulos), 1×10^{-4} M (cuadrados), 7×10^{-5} M (hexágonos) y b) Intervalo de concentración: 1×10^{-4} M (triángulos), 2×10^{-4} M (círculos), 5×10^{-5} M (cuadrados), 2×10^{-5} M (diamantes), 1×10^{-5} M (hexágonos). λ_{exc} : 385 y 350 nm para el ácido y la sal, respectivamente.

APÉNDICE 5

En la Figura A.4 se presentan las trazas de emisión de fluorescencia con resolución temporal del 9-ACA en el intervalo de tiempos cortos detectadas en el lado azul del del espectro de emisión del estado estacionario (430 – 450 nm).

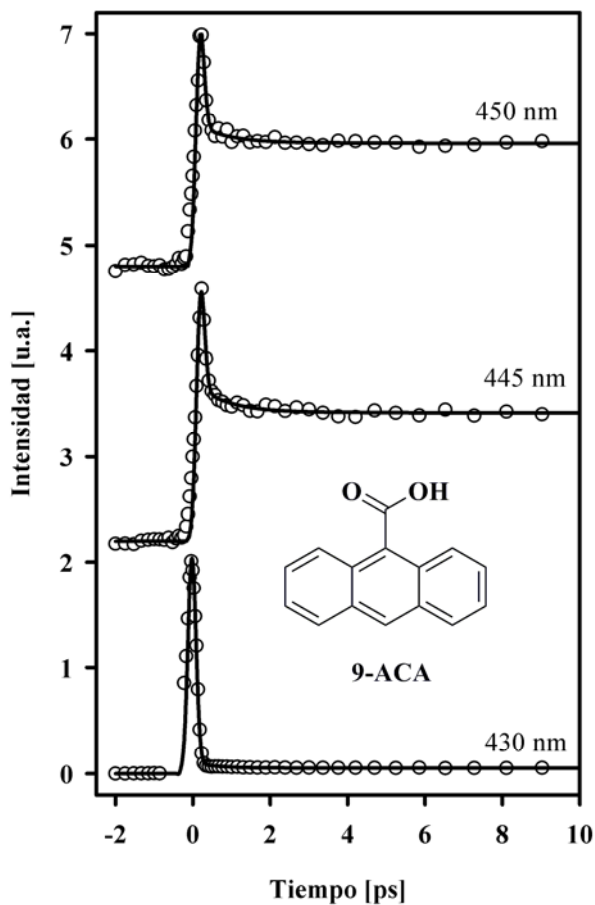


Figura A.4. Trazas de emisión de fluorescencia del 9-ACA en solución de acetona en los primeros picosegundos. λ_{exc} : 390. El decaimiento ultrarrápido observado a tiempo cero corresponde a la contribución del esparcimiento Raman.

APÉNDICE 6

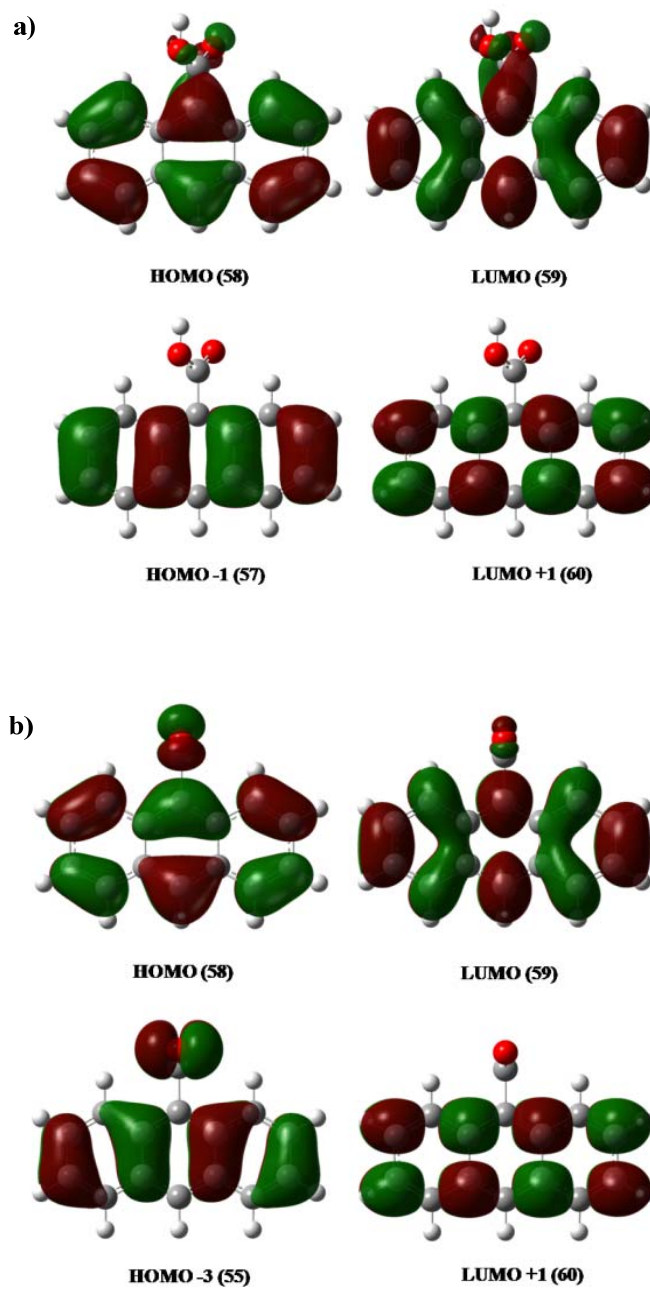


Figura A.5. Orbitales frontera del estado basal de a) ácido y b) base conjugada calculados con el nivel de teoría PCM/DFT/PBE0/6311++G(d,p). Valor de isosuperficie: 0.02.

Excited State Intramolecular Proton Transfer in Schiff Bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by Femtosecond Resolved Fluorescence

William Rodríguez-Córdoba, Jimena S. Zugazagoitia, Elisa Collado-Fregoso, and Jorge Peon*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., México

Received: March 27, 2007; In Final Form: May 15, 2007

Although the late ($t > 1$ ps) photoisomerization steps in Schiff bases have been described in good detail, some aspects of the ultrafast (sub-100 fs) proton transfer process, including the possible existence of an energy barrier, still require experimental assessment. In this contribution we present femtosecond fluorescence up-conversion studies to characterize the excited state enol to cis-keto tautomerization through measurements of the transient molecular emission. Salicylideneaniline and salicylidene-1-naphthylamine were examined in acetonitrile solutions. We have resolved sub-100 fs and sub-0.5 ps emission components which are attributed to the decay of the locally excited enol form and to vibrationally excited states as they transit to the relaxed cis-keto species in the first electronically excited state. From the early spectral evolution, the lack of a deuterium isotope effect, and the kinetics measured with different amounts of excess vibrational energy, it is concluded that the intramolecular proton transfer in the S_1 surface occurs as a barrierless process where the initial wave packet evolves in a repulsive potential toward the cis-keto form in a time scale of about 50 fs. The absence of an energy barrier suggests the participation of normal modes which modulate the donor to acceptor distance, thus reducing the potential energy during the intramolecular proton transfer.

Introduction

Due to their photochromism and intramolecular hydrogen bonding, Schiff bases are some of the most important compounds in photochemistry.^{1–8} The excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) present in these compounds makes them also interesting case studies for theoretical studies of molecular dynamics in electronically excited states. One of the most frequently studied photochromic Schiff bases is 2-((phenylimino)methyl)phenol (salicylideneaniline = SA). The general pathway of the photochromism in SA and similar Schiff bases is as follows:^{9–28} The basal enol form is excited to a ($\pi-\pi^*$) state from where the hydroxylic proton is quickly transferred to the nitrogen imino atom; the resulting geometry corresponds to the fluorescent cis-keto tautomer (also a ($\pi-\pi^*$) state) which may undergo relaxation toward a ground state trans-keto isomer form (photochromic tautomer). Since the decay of the excited enol state is very fast, the steady state emission from these compounds is dominated by the cis-keto tautomer which has fluorescence lifetimes of up to a few tens of picoseconds.^{15,18,19,23,29}

The development of ultrafast spectroscopic techniques has allowed the direct observation of proton transfer dynamics in several molecular systems.^{30–45} Thanks to these techniques, several details of the photochemistry of the Schiff bases have come to view in the past few years. The most recent transient absorption study on SA was performed by the group of Ziólek,¹⁹ where it was observed that the transient absorption and stimulated emission signals assigned to the cis-keto form appear within their time resolution of 50 fs. In agreement with previous studies,^{9,10,14–16,29} these signals decay with a time constant of 6.8 ± 1.1 ps in acetonitrile solution (absorption for $\lambda < 530$ nm and stimulated emission for $\lambda > 530$ nm). Long-lived ($t \gg$

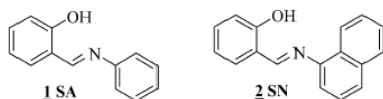
1 ns) residual transient absorbance around 480 nm due to the photochromic tautomer was also detected.

The 50 fs time scale for proton transfer is consistent with recent laser induced fluorescence experiments on jet cooled SA,¹⁰ where the large homogeneous broadening observed in the excitation spectrum is a signature of the fast depletion of the ($\pi-\pi^*$) enol state. Additional aspects about the electronically excited states of SA come from a theoretical study and from femtosecond-resolved resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) experiments.^{9,46} The calculations of ref 46 indicate the presence of a singlet ($n-\pi^*$) state of the enol form near the spectroscopic ($\pi-\pi^*$) state, and the REMPI experiments have detected that, in the gas phase, this ($n-\pi^*$) state may be populated from the decay of the spectroscopic state in a time scale of less than a picosecond.⁹

Despite significant research on the SA molecule, some aspects of its ultrafast photochemistry still require investigation. For example, it remains unclear whether an energy barrier exists along the proton transfer reaction coordinate. In the theoretical study of ref 46 it was reported that, for the ESIPT in SA, a potential energy barrier exists and that the enol ($\pi-\pi^*$) state is a local minimum in this surface. At the CIS/6-31G(d) theory level, the activation energy was calculated to be 7.2 kcal/mol, while at the same transition state geometry the TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) method predicted a much smaller energy barrier of 3.2 kcal/mol.⁴⁶ In order to characterize the proton transfer dynamics and to determine whether such an energy barrier exists, we have performed time-resolved-fluorescence up-conversion measurements of the parent compound SA and its analogue 2-((naphthalen-1-ylimino)methyl)phenol (salicylidene-1-naphthylamine = SN; see Scheme 1). To test the existence of an energy barrier for the proton transfer process, we performed experiments on the hydroxyl-deuterated forms of SA and SN at selected wavelengths. Additionally, we present

* Corresponding author. E-mail: jpeon@servidor.unam.mx.

SCHEME 1: Structures of the Schiff Bases in This Study



anisotropy measurements of the two compounds to observe if the evolution of the excited state during the proton transfer implies changes in the orientation of the emission transition dipole moment. Finally, for SN we include up-conversion measurements with two different excitation energies to determine the influence of the excess vibrational energy in the proton transfer dynamics.

Experimental Methods

Synthesis of Compounds 1 and 2: General Procedure. Equimolar solutions of the amines (1 mol) and 2-hydroxybenzaldehyde (1 mol) in dry ethanol (15 mL) were heated at reflux for 3 h. The ethanol was distilled off, and the residual was recrystallized twice from ethanol. Physical properties were confirmed from previous studies.^{18,47,48} The ¹H NMR spectra were determined on a Bruker-Avance 300 MHz spectrometer in deuteriochloroform with tetramethylsilane as internal standard. Data are reported as follows: chemical shifts (multiplicity, number of protons, coupling constants, and group).

o-(Phenylimino)methylphenol (*N*-Salicylideneaniline) (**1**). This compound was obtained in 87% yield as a yellow solid, mp 50–51 °C; δ H (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si), 13.20 (s, 1H, OH), 8.63 (s, 1H, C=H), 7.45–7.25 (m, 7H, ArH), 7.04 (d, 1H, $J = 7.65$ Hz, ArH), 6.94 (dt, 1H, $J = 7.48, 1.12$ Hz, ArH).

2-(Naphthalen-1-ylimino)methylphenol (Salicylidene-1-naphthylamine) (**2**). This compound was obtained in 75% yield as a yellowish brown solid. δ H (300 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 13.35 (s, 1H, OH), 8.73 (s, 1H, C=H), 8.28–8.23 (m, 1H, ArH), 7.92–7.86 (m, 1H, ArH), 7.81 (d, 1H, $J = 8.30$ Hz, ArH), 7.60–7.42 (m, 5H, ArH), 7.22 (dd, 1H, $J = 7.31, 0.92$ Hz, ArH), 7.15 (d, 1H, $J = 8.22$ Hz, ArH), 7.00 (dt, 1H, $J = 7.49, 1.07$ Hz, ArH).

General Procedure for the Deuteration of SA and SN. The solutions of SA and SN in dry CD₃OD were introduced in a closed system equipped with a mechanical stirrer and a constant flux of dry N₂. After 7 h of vigorous stirring and the vacuum evaporation of the solvent, the deuterated compounds at the hydroxyl groups were obtained. The absence of the hydroxyl proton signal (13.20 ppm) in the ¹H NMR spectrum of the deuterated SA indicated that deuterium exchange had occurred. The ¹H NMR spectrum of SN presents a very broad and weak signal for the hydroxyl proton due to the fast exchangeability between the oxygen and nitrogen atoms. For the deuterated SN sample, this broad feature is not observed. To confirm the isotope substitution in SA and SN, ²H NMR spectra were measured. The single ²H signal observed at the respective chemical shifts for SA and SN confirmed the nearly quantitative deuteration process.

Steady State and Time-Resolved Spectroscopy. All measurements were performed at room temperature (20 ± 1 °C) in HPLC-quality acetonitrile (Aldrich). The stationary absorption and the steady state fluorescence emission and excitation spectra were taken in a 1 cm quartz cell with Cary-50 and Cary Eclipse spectrophotometers (Varian), respectively.

Our femtosecond fluorescence up-conversion setup has been described in detail elsewhere.⁴⁹ It is based on a Ti:sapphire oscillator pumped by a 5 W, Verdi V5 laser (Coherent Inc.).

The 100 MHz femtosecond pulse train was passed through a fused silica prism compressor before it was frequency doubled in a 0.5 mm BBO crystal. The second harmonic was separated from the remaining fundamental and its polarization adjusted with a half-wave plate before it was focused into a 1 mm path length flow cell containing the sample. The average power at the sample was 5 mW, and the focused spot was about 0.1 mm in diameter. The fluorescence was collected and refocused with a pair of parabolic mirrors, and at the focal point, it was crossed at another 0.5 mm BBO crystal with a vertically polarized, focused, and temporally delayed gate pulse from the remaining fundamental. The resulting sum frequency mixing signal was then focused to the entrance slit of a 10 cm focal length double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube. The time resolution for our apparatus was measured through a cross-correlation scheme between the gate pulses and the Raman scattering of the pump beam in acetonitrile using the same flow cell. The instrument response function (IRF) was determined to have a 180 ± 10 fs full width at half-maximum (fwhm) for the experiments with 385 nm excitation, and 210 ± 10 fs for the experiments with 415 nm excitation.

Up-conversion traces were modeled as multiexponential decays analytically convoluted with the instrument function. The errors in the exponential time constants are approximately 20% for the sub-100 fs components and less than 10% otherwise. These errors are estimated from the time constants obtained from different data sets of the same experiment. With our signal-to-noise ratio, we estimate that, after deconvolution, the shortest decay time constant which can be resolved is 40 fs (see data for SN at 490 and 505 nm). From numerical simulations of the convoluted signals, we observed that time constants below this number cannot be reliably determined since they cannot be distinguished from a 40 fs decay time. Time-resolved emission spectra were measured at concentrations of 6.0 × 10⁻³ M for SA and 2.4 × 10⁻³ M for SN to obtain the absorbance of 0.4 and 1.2, respectively, at the pump wavelength. The influence of the concentration was checked in the 3.0 × 10⁻⁴–6.0 × 10⁻³ M range for SA and SN, and no changes in the shape of the stationary absorption spectra were observed. For the experiments with deuterated samples, anhydrous acetonitrile was used and the solutions were kept isolated from air by flowing dry N₂ through the solution during the experiments. Through runs with the solvent only, we verified that the signals are not contaminated with up-conversion of the Raman scattering by the solvent or the cell.

Results

The steady state absorption, emission, and excitation spectra of acetonitrile solutions of SA and SN are shown in Figures 1 and 2. Previous studies of both compounds have established that, in this solvent, the tautomer responsible for the ground state absorption is the hydrogen-bonded enolic form and that the first band with significant oscillator strength corresponds to a (π - π^*) transition, with maxima at 337 nm for SA and 350 nm for SN.^{18,19,36} The prominent bands in the fluorescence spectra of both compounds show large Stokes shifts of 11 051 cm⁻¹ for SA ($\lambda_{\text{max}} = 537$ nm) and 10 289 cm⁻¹ for SN ($\lambda_{\text{max}} = 547$ nm). In both cases, the principal band corresponds to emission from the *cis*-keto tautomer formed after photoinduced proton transfer.^{14–16,18,19,23} In both figures it is clear that, apart from the main band, a small amount of fluorescence is detected in the range of 400–520 nm. The weak, short-wavelength emission has been associated with emitting species which precede the appearance of the fluorescent *cis*-keto tau-

ESIPT in Schiff Bases

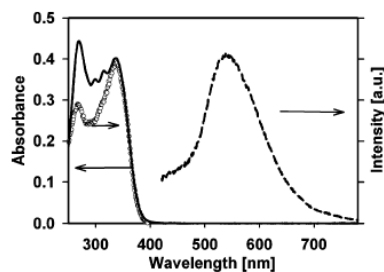


Figure 1. Absorption (continuous line), emission (dashed line), and excitation (circles) spectra of SA in acetonitrile solution. The fluorescence spectra were taken with an excitation wavelength of 360 nm. The excitation spectra were taken by measuring the emission at 570 nm.

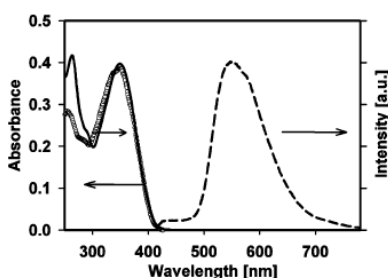


Figure 2. Absorption (continuous line), emission (dashed line), and excitation (circles) spectra of SN in acetonitrile solution. The fluorescence spectra were taken with an excitation wavelength of 360 nm. The excitation spectra were taken by measuring the emission at 570 nm.

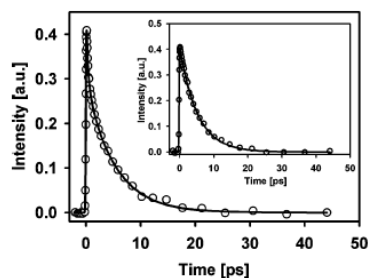


Figure 3. Fluorescence up-conversion measurements of SA in acetonitrile solution in the tens of picoseconds time range. The excitation wavelength was 385 nm, and the fluorescence was detected at 510 nm (main) and 605 nm (inset). Solid lines are convoluted multiexponential fits to the data.

tomer.^{14,15,19} The femtosecond resolution of the emission in this region is the main focus of this paper.

In Figures 3–6 we show frequency up-conversion results of the two compounds including several traces taken in the short-wavelength side of the cis-keto band. These figures correspond to experiments using an excitation wavelength of 385 nm. For both Schiff bases it was observed that the emission decays in multiple time scales which range from sub-100 fs to several picoseconds with different contributions across the emission spectrum. In Figures 3 (SA) and 4 (SN), we show up-conversion traces in the time range of several tens of picoseconds for two representative wavelengths. Preliminary analysis of the data as multiexponential decays and also trial fits considering only times longer than 1 ps showed that practically the same decay time constant is observed (within a 0.5 ps difference) for $t > 1$ ps in the entire spectral region from 490 to 640 nm. These “long” decay times are 5.2 ± 0.5 ps for SA and 20 ± 1 ps for SN.

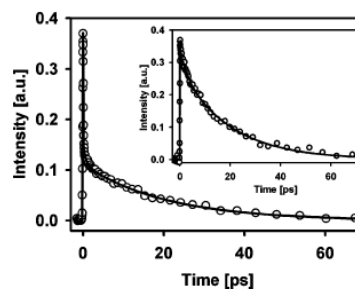
J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No. 28, 2007 6243

Figure 4. Fluorescence up-conversion measurements of SN in acetonitrile solution in the tens of picoseconds time range. The excitation wavelength was 385 nm, and the fluorescence was detected at 525 nm (main) and 625 nm (inset). Solid lines are convoluted multiexponential fits to the data.

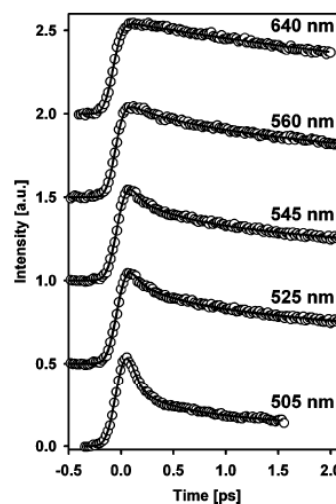


Figure 5. Fluorescence up-conversion measurements of SA in acetonitrile solution in the short time range. The excitation wavelength was 385 nm. Solid lines are global fits to multiexponential decays convoluted with the instrument response function.

Such a fluorescence component in the picosecond range has been previously attributed to the S_1 ($\pi-\pi^*$) state of the cis-keto tautomer which decays due to conversion to the ground state and, to some extent, the formation of photochromic forms (ground state conformers of the keto tautomer). Our cis-keto S_1 state lifetime of 5.2 ps in acetonitrile compares very well with the 6.7 ± 1.5 ps lifetime obtained by Ziólek et al. through time-correlated single photon counting with a resolution of about 1 ps.¹⁹

Once the time constant of the longest decay component was established, the full time range of the up-conversion experiments was fitted using a global nonlinear least-squares scheme. The data were modeled with three exponentially decaying terms analytically convoluted with the instrument response function. The global fits were made constraining the time constants to have the same (global) values for all the fluorescence wavelengths and allowing the amplitudes of the three decaying terms to vary freely. In particular, the longest time constant was fixed at the values determined from the procedure described previously (5.2 and 20 ps, respectively).

The results of the multiexponential analysis are summarized in Table 1. For SA we observed emission decays with time constants of $\tau_1 = 50$ fs, $\tau_2 = 430$ fs, and $\tau_3 = 5.2$ ps. The contribution of the 50 fs component is most prominent (up to

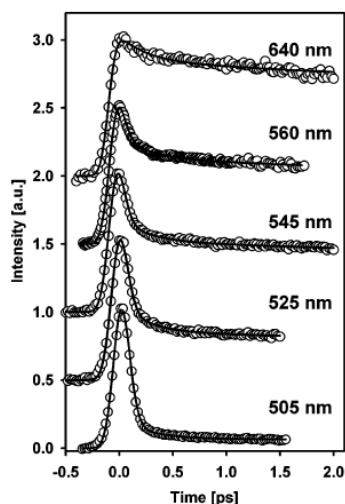


Figure 6. Fluorescence up-conversion measurements of SN in acetonitrile solution in the short time range. The excitation wavelength was 385 nm. Solid lines are global fits to multiexponential decays convoluted with the instrument response function.

80% of the total decay) for the short-wavelength side of the steady state emission spectrum. For the experiments detecting at 560 and 575 nm, the data were satisfactorily described maintaining only the 430 fs and 5.2 ps components, and for wavelengths ≥ 590 nm, the data may be described with a single exponential. In particular, for the data at 640 nm, we observed that the signal is also consistent with a small rise with a time constant of 40 fs with about 15% of the amplitude of the decaying component. This exercise showed that, with our time resolution, a small rising component at 640 nm cannot be ruled out.

Similarly, for SN the time constants were $\tau_1 \leq 40$ fs, $\tau_2 = 270$ fs, and $\tau_3 = 20$ ps. The 40 fs component should be taken as an upper limit due to our time resolution. All three components are important to describe the data for wavelengths up to 605 nm, while for the fluorescence at 625 and 640 nm the data could be fitted by keeping only the two longer

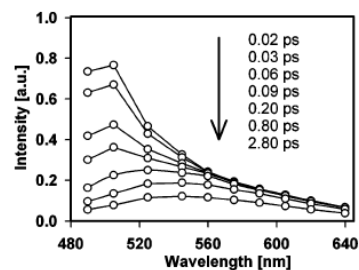


Figure 7. Time-resolved emission spectra for SA in acetonitrile solution. Excitation wavelength: 385 nm.

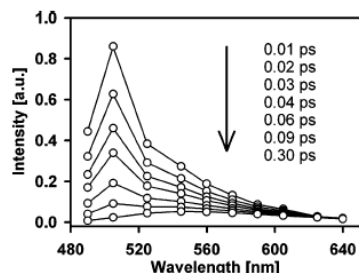


Figure 8. Time-resolved emission spectra for SN in acetonitrile solution. Excitation wavelength: 385 nm.

exponentials. In this case, the data are inconsistent with rising terms for all the wavelengths. The spectral evolution which takes place during the first picoseconds after photoexcitation was determined by calculating the time-resolved emission spectra (TRES) using a scaling procedure with the single wavelength traces and the steady state spectra.⁵⁰ The TRES for SA and SN are included in Figures 7 and 8.

In order to study the femtosecond evolution of the relative orientation of the excitation and the emission transition dipole moments during the proton transfer and relaxation processes, we have measured the fluorescence anisotropy of the SA and SN solutions after excitation with 385 nm pulses. The anisotropy was determined at the short- (505 nm) and long- (640 nm) wavelength sides of the fluorescence spectra, and the results are shown in Figures 9 and 10 for SA and SN, respectively.

TABLE 1: Multiexponential Decay Parameters Obtained for the Fluorescence Decay of SA and SN in Acetonitrile Solution

λ_{fluo} (nm)	SN ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)			SA ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)		
	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3
490	98	1	1	82	9	9
505	96	2	1	74	13	13
525	88	5	7	49	15	35
545	82	5	13	27	15	58
560	74	7	19		19	81
575	67	6	27		9	91
590	56	8	36			100
605	50	10	40			100
625		26	74			100
640		24	76			100

λ_{fluo} (nm)	SN- d_1 ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)			SA- d_1 ($\lambda_{\text{exc}} = 385$ nm)		
	α_1	α_2	α_3	α_1	α_2	α_3
490	98	1	1	82	9	9

λ_{fluo} (nm)	SN ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ nm)			α_1	α_2	α_3
	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ps)			
505	0.05	0.49	20	92	3	5
525	0.05	0.29	20	78	7	15
560		0.08	20		59	41

ESIPT in Schiff Bases

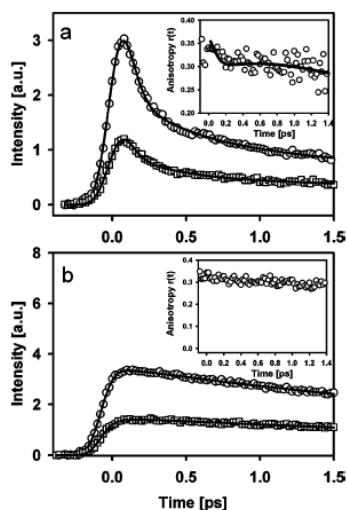


Figure 9. Main graphs: Femtosecond fluorescence up-conversion measurements of SA in acetonitrile solution taken with parallel (circles) and perpendicular (squares) excitation–detection configurations. In (a) the fluorescence wavelength was 505 nm, and in (b) it was 640 nm. The excitation wavelength was 385 nm. The insets show anisotropy values calculated from the two experimental traces.

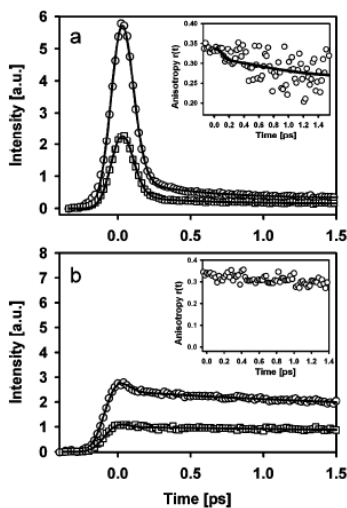


Figure 10. Main graphs: Femtosecond fluorescence up-conversion measurements of SN in acetonitrile solution taken with parallel (circles) and perpendicular (squares) excitation–detection configurations. In (a) the fluorescence wavelength was 505 nm, and in (b) it was 640 nm. The excitation wavelength was 385 nm. The insets show anisotropy values calculated from the two experimental traces.

The emission anisotropy as a function of time was calculated according to $r(t) = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + 2I_{\perp})$. This was evaluated directly from the up-conversion data taken with parallel (I_{\parallel}) and perpendicular (I_{\perp}) excitation–detection configurations (circles in the insets). Additionally, for the data sets at 505 nm, the anisotropy was determined from the deconvoluted multiexponential functions obtained from fits to I_{\parallel} and I_{\perp} , and corresponds to the solid lines in the insets. These graphs show that for both SA and SN the anisotropy near $t = 0$ has a value of about 0.34 at both wavelengths. The anisotropy shows only a minimal rapid change in the first 100 fs (see continuous lines at 505 nm) due to the enol to cis-keto geometry change. After this small

J. Phys. Chem. A, Vol. 111, No. 28, 2007 6245

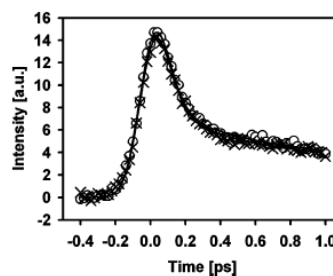


Figure 11. Femtosecond fluorescence up-conversion measurements of SA (circles) and deuterated SA (crosses) in acetonitrile solution. The excitation wavelength was 385 nm, and the detected fluorescence wavelength was 490 nm. The solid lines are fits to multiexponential decays convoluted with the instrument response function.

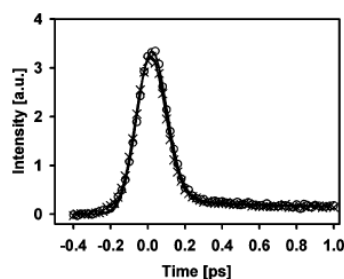


Figure 12. Femtosecond fluorescence up-conversion measurements of SN (circles) and deuterated SN (crosses) in acetonitrile solution. The excitation wavelength was 385 nm, and the fluorescence wavelength was 490 nm. The solid lines are fits to multiexponential decays convoluted with the instrument response function.

modulation, $r(t)$ decays on a much slower time scale due to rotational diffusion of the fluorescent cis-keto state. From single-exponential fits, the anisotropy decay times due to rotational relaxation are approximately 11 ps for SA and 16 ps for SN in acetonitrile.

We also determined the effect of deuteration on the decay times in the short-wavelength side of the fluorescence spectrum. The femtosecond up-conversion measurements of deuterium-exchanged SA and SN in acetonitrile solutions (SA- d_1 and SN- d_1) at the fluorescence wavelength of 490 nm were taken in back-to-back experiments with the respective nondeuterated solutions of SA and SN. This was done to avoid any small changes in the instrument response function of the apparatus which might occur with day-to-day operation. The results are shown in Figures 11 (SA, SA- d_1) and 12 (SN, SN- d_1). As can be seen from the raw data, there is no change in the traces taken with the deuterated Schiff bases in comparison with the regular solutions and the time constants and amplitudes are well inside the uncertainties of the measurements. The small differences in the amplitudes of the signals at their maximums are due to small differences in the concentrations of the solutions. From these experiments it can be immediately concluded that deuteration has no effect on the multiexponential decay observed in the short-wavelength region of the emission. Since at this wavelength the emission is dominated by the precursors of the cis-keto S_1 state, the absence of a deuterium isotope effect speaks about a proton transfer without the involvement of a potential energy barrier.^{51–54}

Finally, several of the up-conversion measurements were repeated for SN, now using an excitation wavelength of 415 nm. While vertical excitation at 385 nm places the SN molecule in an enol-type geometry with an energy 5975 cm^{-1} (0.74 eV)

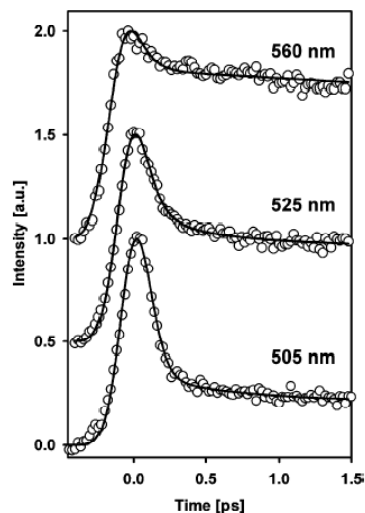


Figure 13. Fluorescence up-conversion measurements of SN in acetonitrile solution in the short time range. The excitation wavelength was 415 nm. Solid lines are global fits to multiexponential decays convoluted with the instrument response function.

above the 0–0 transition for the cis-keto emission (low-wavelength edge of the keto emission: 500 nm), excitation at 415 nm changes this excess energy to 4096 cm^{-1} (0.51 eV), that is, a 0.23 eV difference. The results of these experiments are included in Table 1 and Figure 13. As can be seen, even with the excitation wavelength of 415 nm, which is at the edge of the absorption spectrum of SN (at the 0–0 transition for the enol geometry), the signals in the short-wavelength side (505 nm) are still dominated by an ultrafast component of $\tau_1 \approx 50$ fs with a more than 90% amplitude in the multiexponential decay. This behavior is indicative of a proton transfer process whose mechanism is insensitive to the excess vibrational energy in the first excited state.

Discussion

Ultrafast Decay in the Short-Wavelength Region and Spectral Evolution. Previous studies on Schiff bases have used the transient absorption technique to determine the proton transfer dynamics.^{14–16,36–38} In particular, SA in acetonitrile solution was most recently studied by the group of Ziólek.¹⁹ There, the IRF-limited rise times of signals assigned to the cis-keto tautomer were used to estimate an upper limit of 50 fs for the proton transfer. It is likely that, due to an overlap with the $S_1 \rightarrow S_n$ transient absorption bands of the ($\pi-\pi^*$) cis-keto state, those experiments were unable to detect transient absorption decays which could be attributed to the precursor of the cis-keto state. Our experiments, which resolve the molecular emission with a more appropriate time resolution than previous fluorescence measurements, do not suffer from such band crowding, and the early sub-100 fs and subpicosecond decays are well resolved. From the spectral region where the ultrafast short-wavelength emission occurs and in agreement with ref 19, we attribute the sub-100 fs signals to the rapid depopulation of the precursor of the cis-keto species, that is, the fast motion of the vibrational wave packet away from the enol geometry. The time scale for this type of proton transfer is dictated by the frequency of vibrational modes which are able to modulate the donor-to-acceptor distance, thereby reducing the potential energy along the proton transfer coordinate.^{34,35,55–57} The participation

of such low-frequency modes has been identified from the oscillatory behavior of transient absorption signals and correspond to in-plane deformations in molecules like 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO). The geometry of SA in the enol ground state corresponds to a nonplanar structure since the anilino ring makes a dihedral angle of about 49° with the rest of the molecule.^{10,46,47} Despite this structural difference with molecules like HBO, which is planar,⁵⁸ it appears that similar modes which reduce the oxygen-to-nitrogen distance exist and determine the proton transfer rate. It should be mentioned that the gas-phase REMPI experiments of ref 9 determined that the SA proton transfer time was lower than 750 fs. Our results, in agreement with those from the Ziólek group, establish that in solution the fluorescent cis-keto tautomer can be formed in a much shorter time scale of about 50 fs, a time scale similar to other intramolecular proton transfer systems.^{19,34,35,55–57}

The second exponential component of the signals (270 fs for SN and 430 for SA) is attributed to the vibrational energy redistribution and cooling which occurs after the proton transfer event. This time scale is in agreement with recent UV-pump, IR-probe experiments which examined the vibrational relaxation which occurs immediately after UV-induced proton transfer in 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole.⁵⁵

The anisotropy measurements in these two molecules clearly show that the orientation between the transition dipole directions (absorption vs emission) practically does not change when the molecular emission shifts toward longer wavelengths as the proton transfer and vibrational relaxation take place. This result is evidence that the change in aromaticity involved in the photoexcitation (which actually drives proton transfer⁵¹) is established from the early times (sub-50 fs) and throughout the lifetime of the cis-keto S_1 state, indicating that the progress along the proton transfer coordinate is similar to the motion of a vibrational wave packet in a repulsive potential energy surface.

Deuteration and Excess Vibrational Energy Effects. A common test for the existence of energy barriers in reactions which involve hydrogen is the observation of a kinetic deuterium isotope effect.^{52–54} Semiclassical treatments predict significant increases in reaction times when the proton is replaced by deuterium if quantum tunneling is responsible for the reaction or if the reaction is thermally activated.^{51,59} Our experiments conclusively show that, for both Schiff bases SA and SN, there are no changes in the short-wavelength emission decays upon deuteration, even for excitation at the 0–0 transition of the enol absorption band (385 nm for SA and 415 nm for SN). This result is in disagreement with the theoretical calculations at the CIS/6-31G(d) level which calculated a transition state energy of 7.2 kcal/mol above the $S_1(\pi-\pi^*)$ enol geometry.⁴⁶ In that same article it was indicated that, at the same transition state geometry, use of a TD/B3LYP/6-31G(d) method lowers the energy barrier to 3.2 kcal/mol. A more recent TD-DFT study about the ESIPT in a similar Schiff base, salicylidene methyamine (SMA), determined that the energy profile along the reaction coordinate in this molecule does not involve a barrier and that there is no local energy minimum at the enol geometry in this electronic state.⁶⁰ Our results indicate that the reaction profile in SA and SN is more consistent with this picture of a direct proton transfer process. The qualitative differences between the SMA theoretical results and the calculations of ref 46 are probably related to the different computational methodologies. In particular, the geometry of the transition state in ref 46 was determined at the CIS/6-31G(d) level, while in ref 60 this was achieved through the TD/B3LYP/6-31G(d,p) method.

ESIPT in Schiff Bases

Further evidence that the proton transfer occurs without an energy barrier comes from the comparison of the ultrafast decays between excitation with 385 nm (3.22 eV) and excitation with 415 nm (2.99 eV) pulses. The results in Figures 6 and 13 show that the ultrafast decay of the short-wavelength emission of SN is maintained even when the electronic excitation is made with near-zero vibrational energy for the enol geometry. That is, since the shape of the potential energy surface of the electronically excited enol form makes the molecule evolve directly as a vibrational wave packet toward the cis-keto geometry (without a barrier), the amount of vibrational energy has a minimal effect in the decay of the emission assigned to the enol S_1 state "in transit" (cis-keto precursor).

Conclusions

We have resolved the ultrafast emission from the precursor of the excited cis-keto tautomer of SA and SN in acetonitrile solutions. Although the molecule at the locally excited enol-like geometry is highly fluorescent, its short lifetime determines the small contribution it makes to the steady state emission spectrum. From the early spectral evolution, the absence of a deuterium isotope effect, and the dominance of sub-100 fs components, even with excitation at the edge of the enol absorption spectrum, we conclude that the prompt dynamic process involves a vibrational wave packet which evolves along the proton transfer coordinate and disappears in the time scale a few vibrational periods. The relaxed cis-keto geometry is attained within the first picosecond through the combination of intramolecular vibrational redistribution and cooling which is likely mediated by large-amplitude vibrations.

Acknowledgment. We are thankful to Professor Ahmed H. Zewail and the California Institute of Technology for the donation of equipment used in this study. For financial support we are thankful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, Grant 42663Q), and to Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, direct funding from the University Rector office). We wish to thank M. C. Nieves Zavala Segovia for the acquisition of the proton and deuterium NMR spectra of SA and SN.

References and Notes

- (1) Amimoto, K.; Kawato, T. *J. Photochem. Photobiol., C* **2005**, *6*, 207.
- (2) Padwa, A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37.
- (3) Gilli, P.; Bertolasi, V.; Pretto, L.; Lycka, A.; Gilli, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13554.
- (4) Potashnik, R.; Ottolenghi, M. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3671.
- (5) Richey, W. F.; Becker, R. S. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2092.
- (6) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803.
- (7) Yokoyama, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717.
- (8) Benniston, A. C. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 573.
- (9) Okabe, C.; Nakabayashi, T.; Inokuchi, Y.; Nishi, N.; Sekiya, H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9436.
- (10) Otsubo, N.; Okabe, C.; Mori, H.; Sakota, K.; Amimoto, K.; Kawato, T.; Sekiya, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *154*, 33.
- (11) Becker, R. S.; Richey, W. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1298.
- (12) Fujiwara, T.; Harada, J.; Ogawa, K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4035.
- (13) Ogawa, K.; Harada, J.; Fujiwara, T.; Yoshida, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3425.
- (14) Mitra, S.; Tamai, N. *Chem. Phys.* **1999**, *246*, 463.
- (15) Mitra, S.; Tamai, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4647.
- (16) Mitra, S.; Tamai, N. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 391.
- (17) Becker, R. S.; Lenoble, C.; Zein, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3509.
- (18) Ohshima, A.; Momotake, A.; Arai, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *162*, 473.
- (19) Ziólek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4682.
- (20) Joshi, H.; Kamounah, F. S.; Gooijer, C.; van der Zwan, G.; Antonov, L. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *152*, 183.
- (21) Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10645.
- (22) Sekikawa, T.; Kobayashi, T.; Inabe, T. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 644.
- (23) Barbara, P. F.; Rentzepis, P. M.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2786.
- (24) Barbara, P. F.; Brus, L. E.; Rentzepis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5631.
- (25) Rospenk, M.; Krol-Starzomska, I.; Filarowski, A.; Koll, A. *Chem. Phys.* **2003**, *287*, 113.
- (26) Kownacki, K.; Mordziński, A.; Willbrandt, R.; Grabowska, A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 270.
- (27) Grabowska, A.; Kownacki, K.; Kaczmarek, L. *J. Lumin.* **1994**, *60/61*, 886.
- (28) Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Kletskii, M. E.; Millov, A. A.; Besugliy, S. O. *J. Mol. Struct.* **2000**, *526*, 65.
- (29) Vargas, V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 281.
- (30) Lärmer, F.; Elsässer, T.; Kaiser, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 119.
- (31) Wiechmann, M.; Port, H.; Lärmer, F.; Frey, W.; Elsässer, T. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 28.
- (32) Wiechmann, M.; Port, H.; Frey, W.; Lärmer, F.; Elsässer, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1918.
- (33) Zhong, D.; Douhal, A.; Zewail, A. H. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, *97*, 14056.
- (34) Lochbrunner, S.; Stock, K.; Riedle, E. *J. Mol. Struct.* **2004**, *700*, 13.
- (35) Lochbrunner, S.; Stock, K.; Riedle, E. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10699.
- (36) Ziólek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124518.
- (37) Ziólek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *180*, 101.
- (38) Ziólek, M.; Kubicki, J.; Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Grabowska, A. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *369*, 80.
- (39) Kobayashi, T.; Sekikawa, T.; Inabe, T. *J. Lumin.* **1997**, *72*, 508.
- (40) Nakagaki, R.; Kobayashi, T.; Nakamura, J.; Nagakura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1909.
- (41) Higel, D.; Sixl, H. *Chem. Phys.* **1983**, *77*, 391.
- (42) Turbeville, W.; Dutta, P. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4060.
- (43) Yuzawa, T.; Takahashi, H.; Hamaguchi, H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 221.
- (44) Knyazhansky, M. I.; Metelitsa, A. V.; Bushkov, A. J.; Aldoshin, S. M. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *97*, 121.
- (45) Mandal, A.; Fitzmaurice, D.; Waghorne, E.; Koll, A.; Filarowski, A.; Guha, D.; Mukherjee, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2002**, *153*, 67.
- (46) Zgierski, M. Z.; Grabowska, A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6329.
- (47) Destro, R.; Gavezotti, A.; Simonetta, M. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 2867.
- (48) Simion, A.; Simion, C.; Kanda, T.; Nagashima, S.; Mitoma, Y.; Yamada, T.; Mimura, K.; Tashiro, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 2071–2078.
- (49) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552.
- (50) Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*, 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum: New York, 1999.
- (51) Douhal, A.; Lahmani, F.; Zewail, A. H. *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 477.
- (52) Herek, J. L.; Pedersen, L.; Bañares, L.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9046.
- (53) Frey, W.; Lärmer, F.; Elsässer, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10391.
- (54) Schwartz, B. J.; Peteanu, L. A.; Harris, C. B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3591.
- (55) Rini, M.; Dreyer, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsässer, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 13.
- (56) Chudoba, C.; Riedle, E.; Pfeiffer, M.; Elsässer, T. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 622.
- (57) Lochbrunner, S.; Szeghalmi, K.; Stock, K.; Schmitt, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244315.
- (58) Segala, M.; Domingues, N. S., Jr.; Livotto, R. P.; Stefan, V. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1123.
- (59) Arnaud, L. G.; Formosinho, S. J.; Barroso, M. *J. Mol. Struct.* **2006**, *786*, 207.
- (60) Ortiz, J. M.; Gelabert, R.; Moreno, M.; Lluch, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4649.