



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA DINÁMICA DE FORMACIÓN DE UN ESTADO DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR Y RUPTURA DE LA SIMETRÍA ELECTRÓNICA FOTOINDUCIDAS EN 1,2-BIS(9-ANTRIL)ACETILENO”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:
Q. LUIS GUTIÉRREZ ARZALUZ

TUTOR: DR. JORGE PEÓN PERALTA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F., JULIO 2013

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas, por hacerme sentir en casa.

Al Dr. Jorge Peón Peralta, tutor del proyecto de investigación de esta tesis, por permitirme formar parte de su grupo de investigación y siempre preocuparse por mi formación científica compartiendo siempre su conocimiento y experiencia.

Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, número de becario: 257981.

A los integrantes del jurado:

Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza

Dr. Miguel Antonio Costas Basín

Dr. Renato Lemus Casillas

Dr. Michel Grutter de la Mora

Dr. Ernesto Rivera García

Por sus comentarios y aportaciones que ayudaron a enriquecer este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio: Gilma, Andrés, Rafael, César, Juan Pablo y Óscar; por su apoyo y compartir tanto de su tiempo y experiencias conmigo.

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi familia: mis padres, mis hermanas, mis abuelos.

Resumen

La separación de cargas inducida por la absorción de luz es uno de los procesos fundamentales en fotoquímica y tiene un papel importante en aplicaciones fotosintéticas y fotovoltaicas. Las aplicaciones de la separación de carga inducida dependen en gran medida de la comprensión del fenómeno. Una forma de lograrlo es conociendo las escalas de tiempo en las que ocurre la transferencia de carga.

En este trabajo se estudió al 1,2-bis(9-antril)acetileno como un compuesto que sirve de modelo en el entendimiento de procesos donde se propicia una reducción de la simetría en la distribución electrónica de la molécula. El cambio sucede en el estado excitado y está determinado por la polaridad del disolvente.

La molécula presenta diferencias estructurales comparadas con el modelo clásico de 9,9'-biantrilo. La presencia de un puente de acetileno que une a los anillos de antraceno en 1,2-bis(9-antril)acetileno prácticamente elimina el impedimento estérico entre los anillos comparada con la molécula de 9,9'-biantrilo. El puente de acetileno favorece la conjugación extendida en la molécula, lo que propicia la redistribución de la densidad electrónica después de la absorción de luz.

Las medidas de espectroscopía láser con resolución temporal de femtosegundos fueron empleadas para determinar la evolución espectral de la molécula de 1,2-bis(9-antril)acetileno en soluciones de acetonitrilo y ciclohexano. El propósito de esto fue determinar los tiempos característicos en los que ocurre el proceso de transferencia de carga en disolventes con polaridades diferentes y cómo influye la presencia del puente de acetileno entre las unidades de antraceno en la generación de este estado de separación de cargas.

Se observó que para el 1,2-bis(9-antril)acetileno la formación del estado de transferencia de carga tiene lugar claramente en dos etapas que ocurren en escalas de tiempo diferentes. Más específicamente, la evolución de los espectros de emisión involucra una primera etapa determinada por la respuesta del disolvente con tiempos menores a 1

ps. La segunda etapa ocurre en una escala de tiempo mucho mayor, con un tiempo de característico de 37 ps, relacionado a un cambio en la conformación de la molécula.

Este cambio fue designado, debido que en este sistema el impedimento estérico ha sido prácticamente eliminado, entonces la molécula puede sufrir movimientos de torsión de mucha mayor amplitud entre los anillos de antraceno en comparación con el 9,9'-biantrilo. Este cambio fue asociado con la redistribución de la carga en la molécula.

Es importante destacar que la mayor libertad de cambios conformacionales en la molécula de 1,2-bis(9-antril)acetileno brinda una oportunidad para estudiar el proceso de transferencia de carga con suficiente separación en las escalas de tiempo entre las etapas que lo generan. La etapa que da origen al estado de transferencia de carga parcial regida por la velocidad de los movimientos de reorganización del disolvente, y la segunda etapa donde se involucran cambios intramoleculares asociados a la formación del estado de transferencia de carga.

Índice

1.	Introducción	1
2.	Objetivos e Hipótesis	7
	2.1.1. General.....	7
	2.1.2. Específicos.....	7
	2.2. Hipótesis.....	8
3.	Antecedentes	9
	3.1. Absorción de Luz y Estados Electrónicamente Excitados.....	9
	3.2. Procesos Fotofísicos.....	10
	3.3. Efecto del Disolvente.....	13
	3.4. Transferencia de Carga Fotoinducida.....	16
	3.4.1. Momento Dipolar y Análisis de Kowski.....	21
	3.4.2. Ruptura de la Simetría Electrónica.....	23
	3.5. Espectroscopía Resuelta en Tiempo.....	24
	3.5.1. Láseres.....	25
	3.5.2. Generación de Pulsos Ultracortos.....	26
	3.5.3. Fluorescencia con Resolución Temporal.....	32
	3.6. Química Computacional.....	36
	3.6.1. Teoría de Funcionales de la Densidad.....	37
	3.6.2. Modelo de Polarización Continuo.....	44
4.	Metodología	46
	4.1. Introducción.....	46
	4.2. Espectroscopía Estacionaria.....	46
	4.2.1. Absorción y Fluorescencia.....	46
	4.2.2. Método de Kowski.....	46
	4.3. Espectroscopía Láser.....	48
	4.3.1. Fluorescencia Resuelta en Tiempo.....	48
	4.4. Métodos Computacionales.....	51
	4.4.1. Curvas de Energía Potencial.....	51

4.4.2.	Estados y Orbitales Moleculares Involucrados.....	52
5.	Resultados y Discusión	54
5.1.	Espectroscopía Estacionaria.....	54
5.1.1.	Espectros de Absorción y Fluorescencia.....	54
5.1.2.	Determinación del Momento Dipolar.....	56
5.2.	Espectroscopía Resuelta en Tiempo.....	59
5.2.1.	Evolución Espectral.....	59
5.2.2.	Evolución Espectral y Constantes de Rapidez del Proceso.....	65
5.3.	Cálculos Computacionales.....	70
5.3.1.	Curvas de Energía Potencial.....	71
5.3.2.	Estados y Orbitales Moleculares.....	72
6.	Conclusiones	76
7.	Referencias	78

1. Introducción

Conocer las escalas de tiempo en las que ocurren ciertos fenómenos físicos o químicos resulta de gran interés, ya que a través de esto es posible, entre otras cosas, determinar potenciales aplicaciones de los mismos y cómo, hasta cierta medida, modularlos, ya sea optimizando cierta respuesta o bien provocando la disminución de la misma haciéndolos competir en rapidez con otros procesos que pueden desactivarlos.

En este trabajo se estudió la molécula de 1,2-bis(9-antril)acetileno (BAAc) (Fig. 1.1 (b)), que al ser irradiada con luz de la región del visible (400 nm) presenta un fenómeno de transferencia de carga, en el cual se genera un reajuste de la densidad electrónica donde una mayor parte se localiza sólo en un anillo de antraceno en la molécula, generando un carácter dipolar en la misma.

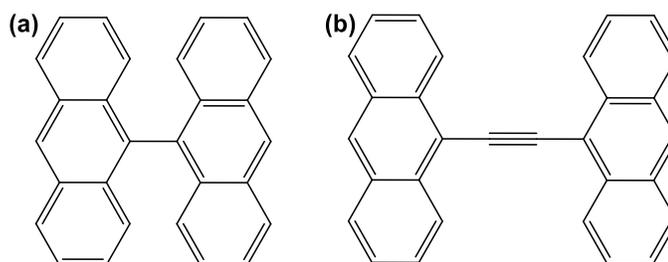


Fig. 1.1. Estructuras del 9,9'-biantrilo (a) y 1,2-bis(9-antril)acetileno (b).

De manera formal, el término transferencia de carga se refiere al fenómeno mediante el cual un electrón o cierta densidad de carga son cedidos por una especie o región de la molécula, llamada donador, a otra especie de igual o diferente naturaleza, conocida como aceptor.¹⁻² Este fenómeno es de vital importancia debido a que es un paso fundamental en procesos tan diversos como la fotosíntesis, la obtención de energía o en procesos biológicos.²⁻³

Esta transferencia de carga puede darse entre dos moléculas, iones o dentro de una misma especie química, donde un fragmento o fragmentos funcionan como donadores mientras que otros sitios como aceptores. Este caso es conocido para moléculas como transferencia de carga intramolecular (TCI).^{1,4-6}

Otra característica que puede presentarse en las TCI es el cambio en la conformación de la molécula después o durante la transferencia, debido a la nueva distribución electrónica.^{1,7} Esta redistribución de la carga sucede en la molécula estudiada en este trabajo (BAAc), por lo que el proceso puede definirse como una TCI.

Para que el fenómeno ocurra es necesario contar con una fuerza motriz que promueva la TCI. Esta energía puede ser suministrada por diversos medios: calor, diferencia de potencial, luz, etc.^{1,5,8} Centrándose en las TCI iniciadas por absorción de luz, las reacciones de transferencia de carga fotoinducidas^{1,3,6} como son llamadas, tienen gran importancia en la actualidad, ya que sirven como modelo en el diseño de nuevos dispositivos para la obtención de energía eléctrica a partir de la conversión de energía solar.³

Cuando la molécula sufre la TCI y está rodeada de algún disolvente, éste tiene un papel muy importante para que se lleve a cabo o no el fenómeno. El disolvente alrededor de la molécula se encarga de estabilizar el nuevo estado generado, facilitando o induciendo la separación de cargas mediante la reorganización de las moléculas del disolvente, orientando sus dipolos en torno a las diferentes secciones de la molécula.⁸⁻¹¹ La TCI es favorecida en disolventes polares.¹² Esta TC implica que la nueva distribución electrónica ya no es homogénea en la molécula, ocasionando una pérdida de la simetría electrónica.¹³

La TCI y las respuestas que ésta genera en su entorno suceden en escalas de tiempo muy breves, por lo que un análisis de la evolución espectral de la emisión del BAAc en diferentes disolventes en tiempos del orden de femtosegundos y picosegundos resulta adecuado para estudiar la dinámica del proceso y los elementos que lo promueven o lo limitan.¹⁴

Una de las moléculas que ha sido un modelo importante para el estudio de la TCI fotoinducida y el papel del disolvente es el 9,9'-biantrilo (BA), mostrada en la Fig. 1.1 (a).¹⁵⁻
¹⁶ El BA pasa del estado basal no polar a un estado localmente excitado (LE) altamente polarizable que, estabilizado por disolventes polares, lleva a cabo una separación de cargas

para formar un estado de TC. El fenómeno causa un corrimiento del espectro de emisión del BA por la interacción del nuevo estado con disolventes polares.^{9,13,17-23}

El interés en esta molécula resulta también de su relativa rigidez estructural que se debe a la presencia de anillos aromáticos y una torsión limitada por impedimento estérico entre los átomos de hidrógeno de los anillos.^{15-17,20,23-24} En el estado basal, el BA presenta una disposición perpendicular de las unidades de antraceno entre sí.^{17,20,23,25} Por lo tanto, el cambio de conformación geométrica para el BA es muy reducido, de hecho se considera que la coordenada intramolecular en este sistema no participa en la formación del estado de transferencia de carga.²¹⁻²²

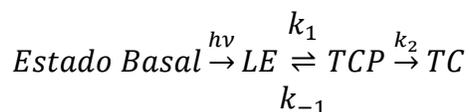
Estudios de absorbancia transitoria,^{18,24} suma de frecuencias en el infrarrojo,^{9,21-22} medidas de anisotropía,²¹ evolución espectral;⁹ además de análisis teóricos a diferentes niveles realizados al BA,^{17,25} muestran que la molécula lleva a cabo la transferencia de carga en tiempos sumamente cortos (desde 60 fs), relacionados a la posibilidad del disolvente de estabilizar una distribución electrónica asimétrica en la molécula.²⁶⁻²⁸ En el estudio teórico realizado por Grozema *et al.*,²⁵ se habla de un cambio casi nulo en el ángulo diedro formado por los planos en los que se encuentran los anillos de antraceno durante el proceso de TC debido al impedimento estérico en la molécula. Se tiene entonces que el modelo está limitado en cuanto a movimientos de relajación geométricos de la molécula asociados al proceso y está dictado sólo por la dinámica de relajación del disolvente.^{18,25-27}

En el nuevo sistema propuesto en este estudio, además de un proceso de reorganización del disolvente, como en el caso del BA, existe la posibilidad de un movimiento de relajación intramolecular en el estado excitado. Esto se debe a que el impedimento estérico deja de ser tan relevante, con lo que es posible una mayor amplitud de movimiento entre los anillos de antraceno de la molécula (Fig. 1.1 (b)).

Los estudios antes mencionados con BA, también aportan información acerca de la influencia de la polaridad del disolvente en el proceso de transferencia de carga.^{9,13,17-19,21-22,27} Los estudios realizados por Piet *et al.* con fotólisis de destello,¹³ por Kovalenko *et al.* empleando absorbancia transitoria²⁴ y por el grupo de Iwata mediante absorbancia

transitoria en el infrarrojo,⁹ concuerdan en que en disolventes poco polares como benceno o ciclohexano, el BA, después de la excitación electrónica llega a un estado localmente excitado (LE), el cual evoluciona a un estado de transferencia de carga parcial (TCP) que está en equilibrio con el primero. Debido a que en los experimentos de absorbancia transitoria se observa la aparición de una señal de poca intensidad en la misma región donde aparece el estado de transferencia de carga para disolventes polares y un ligero desplazamiento de la banda de emisión. En disolventes polares, se encontró un proceso adicional, en el cual se llega al estado de transferencia de carga (TC) completo estabilizado por el disolvente.^{9,13,21-22,24-25}

Con base en los resultados mencionados, el modelo cinético propuesto para la transferencia de carga en el BA es el siguiente:^{21,24}



Donde se determinaron los tiempos de cada etapa. Para el paso del estado LE al de TCP, las constantes de rapidez reportados por Kovalenko *et al.* y Takaya *et al.* son de alrededor de 60 fs en acetonitrilo.^{22,24} La segunda etapa tiene constantes también encontradas por Kovalenko e Iwata del orden de 0.39 ps.^{9,24} De acuerdo a estas constantes y los valores característicos de los movimientos del disolvente,¹⁴ fue posible asignar la primera parte ($LE \rightleftharpoons TCP$) a movimientos inerciales del disolventes. La segunda parte ($TCP \rightarrow TC$) fue relacionada con la solvatación por movimientos difusionales del disolvente.

El nuevo modelo para este tipo de fenómeno planteado en este trabajo, BAAC,²⁹⁻³¹ presenta características estructurales muy similares a las del BA como la presencia de anillos aromáticos y la conjugación extendida del sistema, lo que permite que se lleve a cabo la transferencia de carga fotoinducida por el disolvente.³⁰ Este nuevo sistema, presenta un mayor grado de libertad rotacional debido al puente de acetileno que une los anillos de antraceno,³² lo que permite llegar a una nueva conformación asociada al estado de TC y con

ello incluir una nueva coordenada en la dinámica del proceso, asociada a un cambio en la geometría de la molécula.

Un diagrama con las diferencias en la cinética entre el BA y el BAAC se presenta en la Fig. 1.2, donde se observa que para el BA el cambio al estado de transferencia de carga se da en las escalas de tiempo de movimientos del disolvente, además de remarcar que la conformación de la molécula permanece sin cambios a lo largo del proceso.

Para el caso del BAAC, los resultados obtenidos para las constantes de velocidad del proceso de TC mediante espectroscopía laser, indican que hay dos componentes temporales en las que ocurre el fenómeno. La primera aproximadamente del tiempo de relajación del disolvente y la otra a tiempos mucho mayores, relacionada a un cambio en la conformación de la molécula, que estabiliza el estado de TC, permitiendo su aparición.

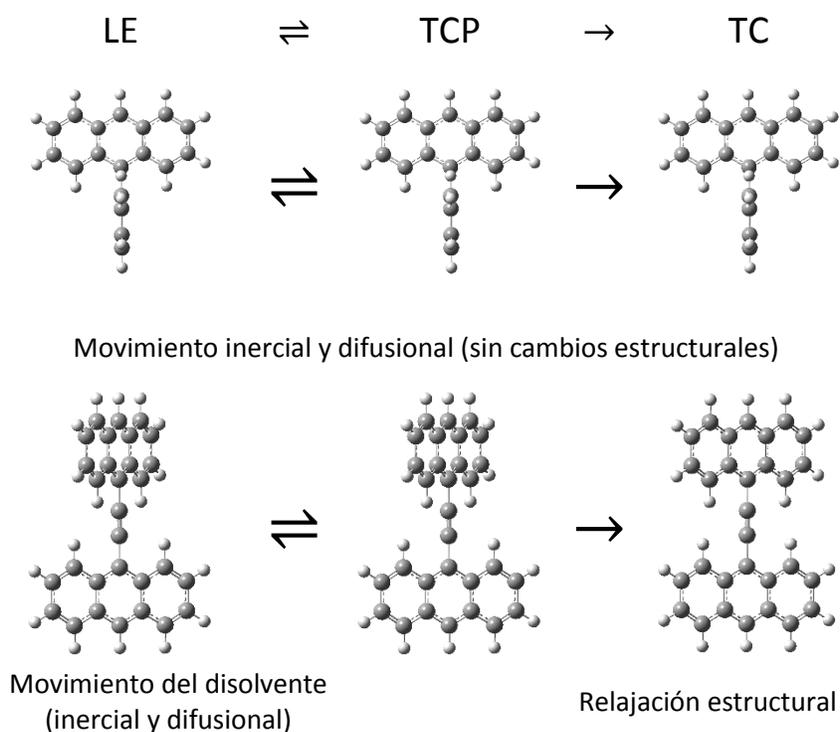


Fig. 1.2. Esquema de la transferencia de carga en BA y BAAC.

El BAAC resulta relevante como un nuevo modelo en las reacciones de transferencia de carga debido a que para formar el estado de TC se parte desde uno no polar que pasa a tener una separación de cargas favorecida por la polaridad del disolvente. Además, cuenta

con una coordenada adicional, un movimiento intramolecular relacionado a la TC, debido al mínimo impedimento estérico de la molécula. El modelo tiene las características del BA, pero una mayor libertad rotacional debido al puente de acetileno entre los anillos que además de brindar separación suficiente, conserva la conjugación extendida del sistema.

Como ha sido mencionado, en este trabajo se estudió la formación del estado de TC en el BAAC. La detección en tiempo real de este fenómeno requiere de técnicas experimentales capaces de medir fenómenos que suceden en tiempos muy breves, del orden de 10^{-12} - 10^{-14} s, que son las escalas de tiempo típicas de tales procesos. Por ello se recurrió a la espectroscopía láser mediante la técnica de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias, que cuenta con la resolución temporal necesaria para estudiar de manera directa los cambios en los espectros de emisión en el tiempo mientras ocurre la TC en los disolventes que son presentados en este estudio.

2. Objetivos e Hipótesis

2.1. Objetivos

2.1.1. General:

Estudiar experimentalmente la dinámica de formación de un estado de transferencia de carga fotoinducido en el 1,2-bis(9-antril)acetileno. Esto permitirá definirlo como un modelo más completo sobre el fenómeno de transferencia de carga, ruptura de la simetría y participación de la relajación intramolecular.

2.1.2. Específicos:

- Identificar un estado de transferencia de carga intramolecular en la molécula de 1,2-bis(9-antril)acetileno en disolventes polares por espectroscopía estática.
- Determinar el momento dipolar del 1,2-bis(9-antril)acetileno en el estado basal y el estado excitado.
- Obtener las curvas de la evolución espectral del 1,2-bis(9-antril)acetileno en un disolvente polar y uno no polar por fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias con resolución en femtosegundos.
- Determinar la evolución espectral del sistema estudiado en diferentes disolventes a diferentes tiempos. Con esta información se conocerán las constantes de velocidad asociadas al proceso de transferencia de carga.
- Determinar las constantes cinéticas del proceso y asignarlas tentativamente.
- Hacer un estudio teórico preliminar sobre la energía de esta molécula y los orbitales moleculares frontera en el estado basal a diferentes conformaciones del ángulo diedro entre los anillos de antraceno.

2.2. Hipótesis

El 1,2-bis(9-antril)acetileno es una extensión del modelo para el fenómeno de transferencia de carga inducido por la absorción de radiación en disolventes polares que involucra tanto la participación del disolvente como una modificación de la geometría de la molécula en el estado excitado.

La evolución de los espectros de emisión en el tiempo refleja características de los fenómenos involucrados en la transferencia de carga, reorganización del disolvente y relajación estructural en el 1,2-bis(9-antril)acetileno en el estado excitado en solución.

3. Antecedentes

Después de absorber luz, las moléculas pueden tener varios procesos para disipar o deshacerse de esa energía en exceso. Estos procesos pueden ser estudiados así como la escala temporal en la que suceden y el efecto de su entorno en el estado excitado y su desactivación.

En este capítulo serán abordados diversos aspectos relacionados con los experimentos y resultados obtenidos en este trabajo. Primero se hablará un poco acerca de la absorción de luz y los procesos de desactivación de los estados excitados por los que pueden pasar las moléculas como el BAAC. También se hablará del efecto del disolvente en estos estados de alta energía y los efectos que tiene en el espectro de emisión y los tiempos en los que se suceden dichos efectos. Posteriormente, se abordará el proceso de transferencia de carga, sus causas y consecuencias, como es el cambio en el momento dipolar entre los estados basal y excitado, determinado en este trabajo por el método de Kowski. Las velocidades de formación del estado de TC encontradas en este trabajo, se pueden relacionar con algunos parámetros de la teoría de Marcus, que describe la energética y la cinética de la TC o electrones, también, brevemente descrita en un apartado de este capítulo.

El método seleccionado para estudiar los fenómenos, como se mencionó, fue la espectroscopía láser resuelta en tiempo. La descripción del sistema láser y la generación de pulsos ultracortos, así como la detección y tratamiento de la señal obtenida también son abarcados en un apartado de este capítulo.

3.1. Absorción de Luz y Estados Electrónicamente Excitados

El fenómeno de transferencia de carga en el BAAC es iniciado por absorción de luz y las señales detectadas en la fluorescencia resuelta en tiempo corresponden a la emisión de este estado de TC. Por lo anterior, es importante conocer un poco acerca de los fenómenos que involucran la absorción y emisión de fotones y las escalas de tiempo en las que estos suceden.

Un sistema atómico o molecular absorbe luz si acepta la energía proveniente de un campo electromagnético que produce una perturbación en el sistema ocasionando un cambio en la distribución electrónica del mismo, que lo lleva a niveles energéticos superiores. La absorción de luz por parte de una molécula tiene lugar sólo si el fotón provee de energía suficiente para promover al sistema de un nivel a otro y si la onda electromagnética puede interactuar con el sistema. Esta interacción está definida por:

$$U_{i \rightarrow k} = \langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_i \rangle, \quad (3.1)$$

donde \hat{U} es el operador que corresponde al momento dipolar eléctrico (\hat{M}), al momento dipolar magnético (\hat{M}) o al momento cuadrupolar eléctrico (\hat{Q}) y Ψ_i y Ψ_k son las funciones de onda de los estados inicial (i) y final (k), respectivamente.³³

Estas transiciones del estado electrónico basal a uno de mayor energía (excitado), también deben de cumplir, entre otras, la regla de selección de espín para transiciones electrónicas que indica que si el estado basal del sistema es un singulete, sólo serán permitidas las transiciones electrónicas a estados que posean también la misma multiplicidad. Esto se debe a que al realizar la integral de las funciones de espín (m_s), representada por $\langle m_s | m'_s \rangle$, el resultado es diferente de cero sólo si $m_s = m'_s$. Esto se debe a que las funciones de espín son ortonormales entre sí.

Una molécula en un estado electrónico excitado es una especie con una función de onda y una geometría de equilibrio diferentes al estado basal. Debido a que las densidades electrónicas de los estados basal y excitado no son equivalentes, éstos presentan diferentes propiedades físicas (momento dipolar, polarizabilidad) y reactividad.³⁴ En este estudio se observará cómo el cambio de la polarizabilidad del sistema, al llevarse a un estado excitado, permite que éste evolucione hasta una situación de separación de cargas.

3.2. Procesos Fotofísicos

Cuando una molécula de capa cerrada absorbe luz de longitud de onda con energía suficiente, ocurre una transición del singulete del estado basal a un singulete superior de mayor energía. Este estado excitado es un estado fuera de equilibrio, ya que se encuentra

en un nivel energético de mayor energía al estado basal, que es el de menor energía. Como consecuencia, el tiempo de vida de los estados excitados es relativamente breve, típicamente del orden de 10^{-9} s. La energía de exceso en estos estados es eliminada a través de diversos procesos fotofísicos o fotoquímicos. Los primeros pueden dividirse en dos grandes grupos, radiativos o no radiativos. Los canales de desactivación fotofísicos del estado excitado se muestran en la Fig. 3.1.³³

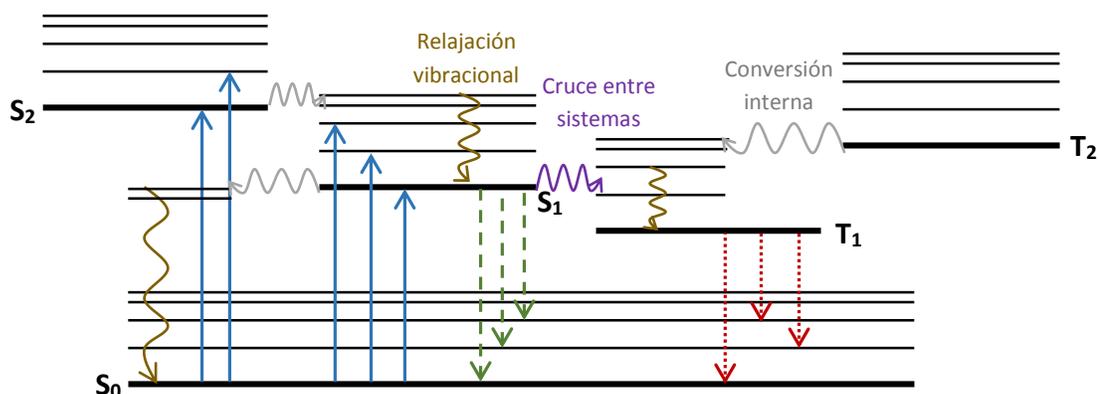


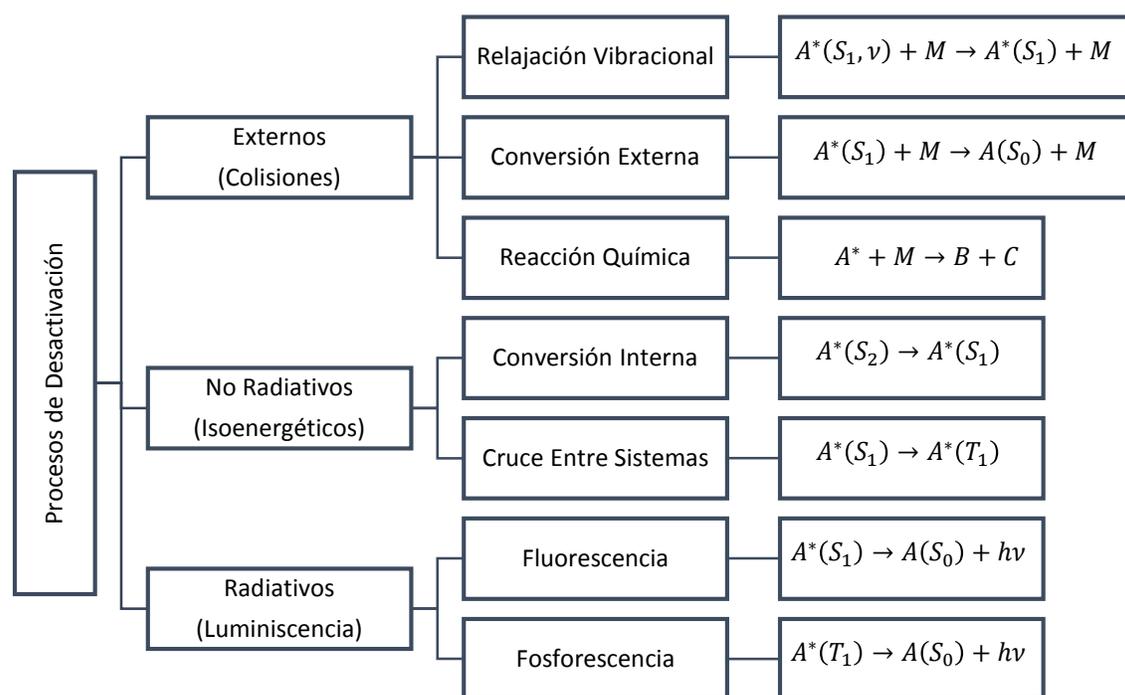
Fig. 3.1. Diagrama de Jablonski que representa los fenómenos fotofísicos relevantes: absorción (flechas azules), relajación vibracional, conversión interna, cruce entre sistemas, fluorescencia (flechas verdes guiones) y fosforescencia (flechas rojas puntos).

Los canales de desactivación radiativos son representados con flechas rectas, mientras que los canales no radiativos están mostrados mediante flechas onduladas. En la notación para los estados electrónicos la letra S corresponde a los singuletes, la letra T a los tripletes y los subíndices indican de qué estado se trata, el 0 es para el estado basal, el 1 para el primer estado excitado, etc.

El proceso de absorción se da cuando una molécula toma la energía de un fotón para ser promovida a un estado electrónico de energía superior. La energía del fotón debe coincidir con la energía de algún nivel vibracional del estado electrónico al cual se accede para que se lleve a cabo la absorción. La fluorescencia es un proceso de desactivación mediante el cual la especie en un estado electrónico superior decae al estado basal emitiendo un fotón. La condición de la fluorescencia es que los estados involucrados en la transición posean la misma multiplicidad. La fosforescencia sucede cuando un estado superior decae a otro con multiplicidad diferente, emitiendo un fotón.³⁴

Los procesos fotoquímicos de desactivación conllevan un cambio en la estructura química de la molécula mediante el rompimiento y/o formación de enlaces químicos en los que puede participar sólo la molécula excitada o también alguna otra presente en el medio. Los procesos que involucran un cambio en la estructura o la distribución de la densidad electrónica, como la TC estudiada en el BAAC, pueden englobarse en algunas ocasiones como un tipo de conversión interna, en donde el sistema pasa de un estado localmente excitado a otro de transferencia de carga, de menor energía o bien, como una relajación del estado LE al de TC. También es posible que el proceso de TC pueda describirse como un proceso de evolución en un mismo estado electrónico (adiabático) a lo largo de una o más coordenadas de reacción.³⁴

En el esquema 3.1 se presenta un resumen de los procesos mostrados en la Fig. 3.1, donde se muestran los estados involucrados en cada transformación.³⁵



Esquema 3.1. Procesos de desactivación más importantes de moléculas electrónicamente excitadas.

3.3. Efecto del Disolvente

La emisión de una molécula generalmente ocurre a longitudes de onda mayores que a las de su respectiva absorción. Esta pérdida de energía se debe a una variedad de procesos dinámicos que ocurren después de absorber un fotón. Sin embargo, en algunos casos este corrimiento es más grande de lo habitual, como en el caso de la molécula de estudio (BAAc). Estos cambios poco comunes, se explican por efectos tanto intermoleculares como intramoleculares.

Los efectos del entorno en el espectro de fluorescencia son complejos e involucran varios factores que incluyen:¹²

- Polaridad y viscosidad del disolvente.
- Velocidad de relajación del disolvente.
- Cambios conformacionales.
- Rigidez del ambiente local.
- **Transferencia de carga intramolecular.**
- Reacciones en el estado excitado.
- Cambios en la velocidad de decaimiento radiativo y no radiativo.

Estos efectos permiten investigar el ambiente local y diferentes interacciones del fluoróforo. Sin embargo, la gran variedad de efectos dificulta la determinación de un efecto dominante en un sistema particular, ya que muchos de ellos ocurren de manera simultánea.

Para comprender el efecto del disolvente, será analizado el proceso de absorción-emisión con un poco más de detalle (Fig. 3.2). El fluoróforo es inicialmente llevado al primer singulete excitado, S_1 , con un exceso de energía vibracional. Este exceso es eliminado rápidamente hacia el disolvente. Si el estado inicial alcanzado es el segundo singulete excitado, S_2 , éste decae muy rápidamente (10^{-12} s) a un nivel vibracional del S_1 por conversión interna. Desde este estado S_1 sucede estabilización por el disolvente, seguida de la emisión.

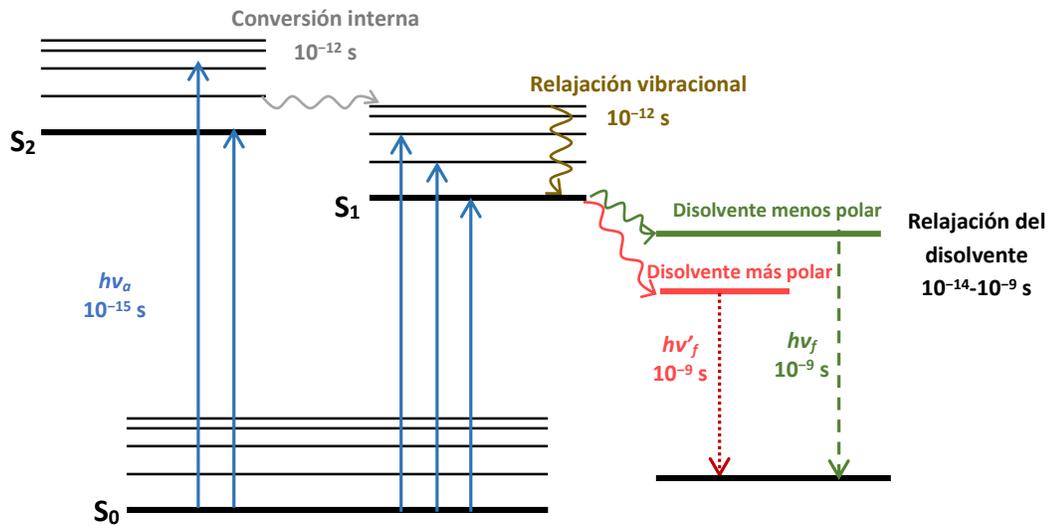


Fig. 3.2 Diagrama de Jablonski para la fluorescencia con relajación del disolvente.

Los efectos del disolvente pueden causar un corrimiento en la emisión a energías menores a causa de la estabilización del estado excitado por las moléculas de disolventes polares. En algunas ocasiones, el fluoróforo tiene un momento dipolar mayor en el estado excitado (μ_E), que en el estado basal (μ_B). Después de la excitación, los dipolos del disolvente pueden reorientarse o relajarse alrededor de μ_E , esto provoca una disminución en la energía del estado excitado (Fig. 3.3). No obstante, existen casos como el BA o el mismo BAAC, donde el estado basal no cuenta con un momento dipolar neto, pero al absorber luz pasa a un estado excitado muy polarizable que, gracias al disolvente, puede convertirse en un estado de transferencia de carga con un valor de momento dipolar significativo. Mientras la polaridad del disolvente aumenta, este efecto se vuelve más marcado. Esto da como resultado la emisión con energías cada vez menores.

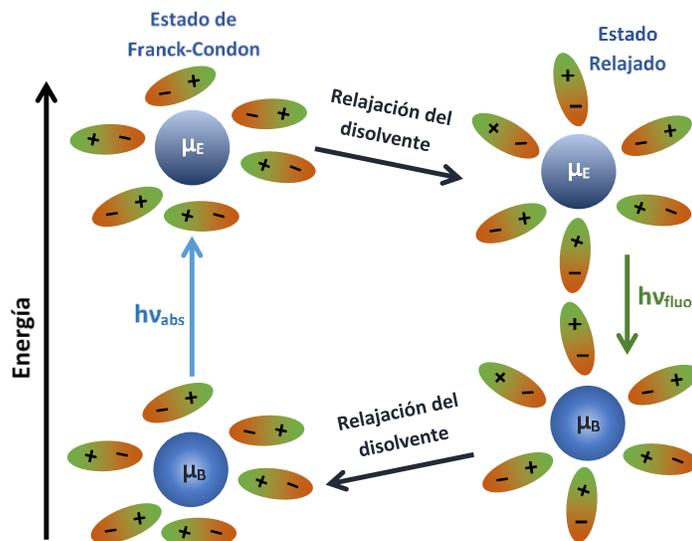


Fig. 3.3 Efectos de los campos electrónicos en la energía del dipolo en un medio dieléctrico.

En general, sólo las moléculas que tienen un momento dipolar propio tienen mayor sensibilidad al efecto de la polaridad del disolvente, las moléculas no polares son mucho menos sensibles. Sin embargo, como se mencionó, existen excepciones donde el estado basal es no polar y en el estado excitado (altamente polarizable) el disolvente influye para generar una separación de cargas y la polarización de la molécula. Este último modelo difiere del de la Fig. 3.3 en que el momento dipolar en el estado excitado cambia gracias a la reorganización del disolvente alrededor de un estado localmente excitado altamente polarizable.³⁶

Los tiempos de fluorescencia (1-10 ns) suelen ser mucho más largos que el tiempo que se requiere para la relajación del disolvente que va comúnmente de 10 fs a 100 ps.¹² Estos movimientos de reorganización del disolvente están conformados por dos componentes con diferentes escalas de tiempo, una inercial, rápida, relacionada con movimientos de poca amplitud; y otra difusional, más lenta, que engloba movimientos de traslación del disolvente. El tiempo en que ocurren estos fenómenos ha sido estudiado para varios disolventes por el grupo de Maroncelli, quien reporta valores para el componente inercial de 89 fs y para el de difusional de 0.63 ps en el caso de acetonitrilo.¹⁴ Considerando las escalas temporales en las que suceden estas reorganizaciones, es posible concluir que

los espectros de emisión estáticos de los fluoróforos son representativos del estado con el solvente relajado. Por esta misma razón, la absorción, que ocurre en un tiempo mucho menor, no se ve afectada por los efectos del disolvente.¹²

No obstante, como se mencionó, no sólo las propiedades del disolvente causan cambios en los espectros de emisión de los fluoróforos. Uno de estos fenómenos que causan el corrimiento de los espectros es la generación de un estado de transferencia de carga intramolecular.^{6,36} La formación de este estado depende en gran medida del disolvente que rodea a la molécula: disolventes con mayor polaridad ayudarán a estabilizar el estado de transferencia de carga, mientras que disolventes poco polares no lo llegarán a generar totalmente.¹² Los tiempos en los que ocurre este fenómeno han sido estudiados en moléculas como BA, para la que se encontró que en acetonitrilo, el tiempo de formación del estado excitado de TC es de aproximadamente 0.39 ps,²⁴ que corresponde aproximadamente con las escalas de tiempo del disolvente antes mencionadas.

3.4. Transferencia de Carga Fotoinducida

Uno de los fenómenos que puede acompañar el proceso de excitación en una molécula es la transferencia de carga (TC). Esta transferencia de carga fotoinducida puede suceder entre dos moléculas con propiedades de electrodonador (D) y electroaceptor (A), o bien entre fragmentos de una sola molécula, donde la transferencia de carga sucede de forma intramolecular.³⁷ Este fenómeno fue observado inicialmente por Lippert *et al.* para el dimetilaminobenzonitrilo, explicando la doble fluorescencia de la molécula por la presencia de este estado en disolventes polares.

El proceso de TC inicia con la excitación electrónica de la molécula, después el sistema evoluciona hasta poblar el estado de transferencia de carga, en el cual pueden comportarse como un par ion-radical, con un donador catión-radical y un aceptor anión-radical que interactúan por medio del puente que los une.³⁸ En muchos casos, el sistema aún se encuentra en un estado electrónicamente excitado capaz de emitir luz.

Como se muestra en la figura 3.4, después de la absorción la molécula pasa de un estado localmente excitado (LE) con la conformación del estado de basal, este estado puede presentar una separación de cargas incompleta. Posteriormente, el estado LE evoluciona al estado de TC, en el que la molécula puede tener una conformación diferente donde la carga ha sido transferida de D a A.^{6,36}

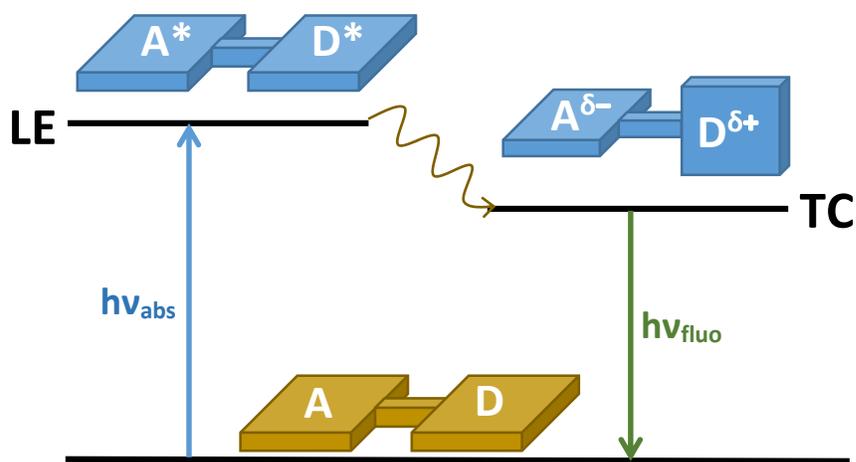


Fig. 3.4. Diagrama de energías de la formación del estado de transferencia de carga de una diada D-A.

Experimentalmente, la separación de cargas se manifiesta en un corrimiento batocrómico importante del espectro de fluorescencia o en su respuesta frente a campos eléctricos aplicados. La naturaleza del cambio conformacional en el estado TC puede ser estudiado modificando la estructura del compuesto limitando los grados de libertad de la misma.³⁶

La Fig. 3.4 brinda información relativa a la energía del proceso, pero no aporta información acerca de las velocidades esperadas para el mismo, para lo cual es necesario abordar brevemente la teoría de Marcus para la transferencia de electrones.¹ La teoría considera que el estado $(D-A)^*$, inducido por absorción de luz, explora varios puntos de la superficie de energía potencial, cambiando ligeramente su geometría, hasta encontrar una disposición nuclear que coincida con un punto de la superficie de energía potencial del estado final $(D^{\delta+}-A^{\delta-})$ y es entonces cuando la transferencia ocurre.¹

Este cambio en la conformación puede involucrar movimientos del disolvente que propician fluctuaciones en la energía del sistema permitiendo llegar a la posición donde las curvas de energía potencial del estado localmente excitado y el de TC se cruzan.³⁷

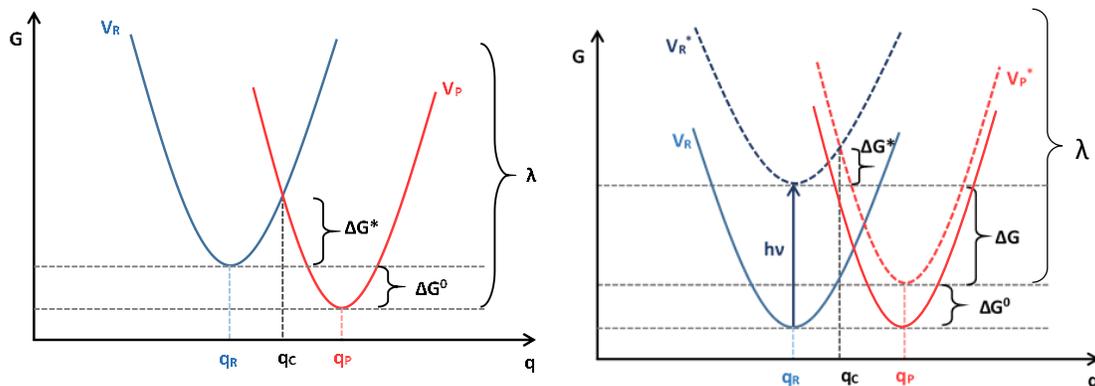


Fig. 3.5. Superficie de energía potencial para los reactivos y productos en una transferencia de electrones (a). Transferencia electrónica fotoinducida (b), los estados involucrados se muestran en líneas con guiones.

Este tratamiento asume un potencial armónico para las curvas de energía potencial de los estados involucrados ($V_R(q_C)$ y $V_P(q_C)$) (Fig. 3.5 (a)), la barrera de activación ΔG^* es la diferencia de energías entre el punto de cruce (q_C) y el mínimo de la superficie de los reactivos. Ignorando los cambios entrópicos, el valor de esta barrera cumple con:¹

$$V_R(q_C) = V_P(q_C). \quad (3.2)$$

Tomando en cuenta los potenciales con forma parabólica y las posiciones de los mínimos de cada curva, se tiene:

$$\frac{1}{2}f(q_C - q_R)^2 = \Delta G^0 + \frac{1}{2}(q_C - q_P)^2, \quad (3.3)$$

donde f es una constante de fuerza o rigidez. Despejando q_C para encontrar el punto de cruce:

$$q_C = \frac{\Delta G^0}{f} \left(\frac{1}{q_C - q_P} \right) + (q_P + q_R)^2. \quad (3.4)$$

Entonces, la barrera energética está dada por:

$$\Delta G^* = G_R(q_C) - G_P(q_C) = V_R(q_C) - V_R(q_R). \quad (3.5)$$

Si se introduce un nuevo término llamado energía de reorganización (λ), con la forma:

$$\lambda = \frac{1}{2} f(q_R - q_P)^2, \quad (3.6)$$

Sustituyendo q_C de la ecuación (3.4) en (3.5), obtenemos la barrera energética de la transferencia electrónica:

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2 \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) expresa la altura de la barrera energética o la energía de activación para la transferencia en términos de la energía libre de la reacción y la energía de reorganización.

El término de reorganización, λ , está compuesto por términos de solvatación (λ_0) y vibracionales (λ_i):³⁸

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i. \quad (3.8)$$

La energía de solvatación obtenida por Marcus emplea un modelo en el cual los reactivos y productos son modelados como esferas y el disolvente es un campo dieléctrico continuo. Indicado por:

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 \left[\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right], \quad (3.9)$$

donde a_1 y a_2 son los radios de las esferas del donador y aceptor, R la distancia entre los centros del donador y aceptor, ϵ_∞ y ϵ_0 las constantes óptica y dieléctrica del disolvente, y Δe es la cantidad de carga transferida. El uso del inverso de la diferencia de las constantes dieléctricas está relacionado con el hecho de que los grados de libertad nucleares no pueden reajustarse instantáneamente.

El término vibracional que contribuye en la reorganización de la energía está dado por:

$$\lambda_i = \sum_l \lambda_{i,l} = \frac{1}{2} \sum_l f_l (\Delta q_{e,l})^2, \quad (3.10)$$

que se refiere a la suma de las contribuciones de cada modo normal en la reorganización de la energía, en términos de la constante de fuerza reducida $f_l = 2f_l^R f_l^P / (f_l^R + f_l^P)$, con f_l^R como la constante de fuerza para los reactivos y f_l^P para los productos. El cambio en las posiciones de equilibrio $\Delta q_{e,l} = q_{R,l} - q_{P,l}$, donde $q_{R,l}$ y $q_{P,l}$ son los valores en el equilibrio para las coordenadas de reactivos y productos respectivamente.

Teniendo esto en cuenta, a partir de la expresión (3.7) para la energía de activación del proceso, es posible obtener la constante de velocidad del proceso, que resulta en una ecuación tipo Arrhenius:^{1,38}

$$k_{TE} = A e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad (3.11)$$

El factor A depende de factores relacionados con el tipo de transferencia, si es intramolecular o bimolecular, si requiere un tratamiento semi-clásico o no. Representa la manera en la que las curvas de energía potencial del estado reactivo y del estado producido se acoplan.

Así, al final tenemos un factor que multiplica a una exponencial que se encarga de describir la velocidad con la que se lleva a cabo la transferencia del electrón. En el estudio realizado en este caso, se pretende relacionar los tiempos en los que ocurre el fenómeno de TC, y observar si éste sucede en una sola etapa o de manera escalada, encontrando tiempos lo suficientemente separados.

Los procesos fotoinducidos (Fig. 3.5 (b)) están caracterizados por que las curvas de energía potencial involucradas pertenecen a estados electrónicos excitados y no al estado basal. La transferencia sucede cuando se sobreponen los modos vibracionales del estado localmente excitado y el de la molécula con las cargas separadas (que también es un estado excitado y emisor). La constante de velocidad k_{TE} , puede ser calculada a partir del cambio en la media del aumento de las señales espectroscópicas de emisión del sistema $A^{\delta-}-D^{\delta+}$ en el tiempo.

Los datos obtenidos en los experimentos de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias proporcionarán información respecto a las constantes de rapidez del proceso. Estas constantes pueden ser comparadas con las típicas encontradas para la transferencia de electrones. La cinética del proceso también nos aporta información acerca de cuantas etapas están involucradas en el proceso de TC.

Los valores encontrados para sistemas similares a la molécula de estudio BAAC como el BA han sido determinados.^{9,17-19,22,24,39} Las constantes de velocidad encontrados para BAAC pueden ser comparadas y asignadas a contribuciones del medio o fenómenos intramoleculares. La obtención de la energía de activación para el sistema de estudio resulta muy complicado, ya que se requiere medir el mismo proceso a diferentes temperaturas para todas las trazas, lo que limita su realización.

3.4.1. Momento Dipolar y Análisis de Kowski

Como se explicó anteriormente, la transferencia de carga intramolecular tiene efectos en algunas propiedades de la moléculas como el momento dipolar que puede cambiar drásticamente al presentarse el fenómeno. Cuando el BAAC alcanza el estado de TC, existe una separación de carga que genera un momento dipolar. Encontrar un cambio importante en el momento dipolar del BAAC proporcionaría evidencia experimental de la presencia de un estado de TC intramolecular.

Un método empleado para determinar los valores del momento dipolar en el estado basal y excitado es el desarrollado por A. Kowski,⁴⁰ basado en la teoría del momento dipolar en el estado excitado de Bilot-Kowski⁴¹, que se discute a continuación.

La mayoría de las teorías que involucran el efecto del disolvente en la localización de las bandas de absorción y fluorescencia de un soluto en diferentes disolventes lleva a seguir las ecuaciones de la suma y diferencia de las frecuencias de absorción $\tilde{\nu}_a$ y de la fluorescencia $\tilde{\nu}_f$,⁴⁰⁻⁴¹

$$\tilde{\nu}_a - \tilde{\nu}_f = m_1 \cdot f(\varepsilon, n) + \text{constante}, \quad (3.12)$$

$$\tilde{\nu}_a + \tilde{\nu}_f = -m_2 \cdot [\varphi(\varepsilon, n)] + \text{constante}, \quad (3.13)$$

con:

$$\varphi(\varepsilon, n) = f(\varepsilon, n) + 2g(n), \quad (3.14)$$

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_b)^2}{hca^3}, \quad (3.15)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e - \mu_b)}{hca^3}, \quad (3.16)$$

donde ε es la constante dieléctrica del disolvente, n es el índice de refracción del disolvente, μ_e es el valor del momento dipolar en el estado excitado, μ_b el valor del momento dipolar en el estado basal, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y a es el radio de la cavidad de Onsanger.

Los valores de los parámetros de polaridad $f(\varepsilon, n)$ y $\varphi(\varepsilon, n)$ difieren bastante de otras teorías. En esta teoría, en el caso de una cavidad esférica con un radio de Onsanger a , los parámetros de polaridad son los siguientes:⁴¹

$$f_{BK}(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), \quad (3.17)$$

$$g_{BK}(n) = \frac{3}{2} \frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2}. \quad (3.18)$$

Los valores de estos parámetros están relacionados con diferentes tipos de movimientos llevados a cabo por las moléculas de disolvente, que generan un desplazamiento en el espectro de emisión del soluto. El parámetro $g(n)$, dependiente del índice de refracción del disolvente, está relacionado con los movimientos electrónicos en el mismo al generarse un cambio en el momento dipolar del soluto.¹²

El parámetro $f(\varepsilon, n)$ también depende de la constante dieléctrica del disolvente. Este último parámetro toma en consideración los movimientos electrónicos en las moléculas de disolvente, además de los movimientos de las moléculas de disolvente alrededor de la nueva distribución de densidad electrónica en el soluto al cambiar su momento dipolar.¹²

Asumiendo que la geometría del soluto estudiado se mantiene sin cambios importantes después de la excitación electrónica, los momentos dipolares del estado basal y excitado son paralelos. De las ecuaciones (3.15) y (3.16) se obtiene:

$$\mu_b = \frac{1}{2}(m_2 - m_1) \left(\frac{1}{2} \frac{hca^3}{m_1} \right)^{1/2}, \quad (3.19)$$

$$\mu_e = \frac{1}{2}(m_2 + m_1) \left(\frac{1}{2} \frac{hca^3}{m_1} \right)^{1/2}, \quad (3.20)$$

$$\mu_e = \mu_b \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1}, \quad m_2 > m_1. \quad (3.21)$$

Los parámetros m_1 y m_2 son obtenidos a partir de las pendientes de las regresiones lineales de las gráficas de las ecuaciones (3.12) y (3.13).⁴⁰

Así, a partir de las mediciones de los máximos de absorción y emisión de la molécula, es posible conocer la magnitud de los momentos dipolares en ambos estados.

La evidencia de un cambio significativo entre los valores de momento dipolar de los diferentes estados, basal y excitado, indica la formación de un estado de transferencia de carga en el estado excitado. Por esto los resultados de este análisis resultan importantes en el estudio del BAAC. La presencia del fenómeno de separación de cargas en el estado excitado es corroborada debido a que un cambio en el momento dipolar entre los estados indica un cambio en la distribución de la densidad electrónica en ambos estados.

3.4.2. Ruptura de la Simetría Electrónica

Como se ha podido notar, la transferencia de carga intramolecular ocasiona múltiples efectos en las propiedades de la molécula. Los cambios mencionados como la geometría y momento dipolar de la molécula conllevan ciertas implicaciones.

Al tener una molécula con una determinada geometría que cuenta con elementos de simetría como planos o ejes, después de llevar a cabo la TC, puede cambiar la disposición de los átomos en la molécula. El cambio en la geometría puede ocasionar que uno o más elementos de simetría aparezcan o se eliminen. En este caso se habla de una ruptura de la simetría de la molécula inducida por la TC intramolecular.⁴²⁻⁴³

Al igual que en el caso de la estructura química, si se tiene inicialmente una molécula que no cuenta con un momento dipolar neto y por lo tanto su densidad electrónica se encuentra distribuida de manera no dipolar, guardando cierta simetría respecto a toda la molécula, al sufrir una TC intramolecular, esta distribución deja de ser simétrica en la molécula, ya que existe cierto grado de separación de las cargas, ocasionando una molécula con fragmentos completa o parcialmente cargados,^{13,19,44} tal como sucede con los compuestos de interés en este trabajo (BA y BAAC). La generación de estas porciones cargadas en la molécula es conocida como ruptura de la simetría electrónica, ya que se pasa de un estado con una distribución espacial de electrones simétrica a otra donde, en cierta medida, se ha perdido esa uniformidad.¹⁹

Las consecuencias de esta ruptura de la simetría electrónica pueden derivarse en cambios en la reactividad o estabilidad de la molécula en este nuevo estado,⁴⁴ favorecer la conductividad de una molécula que inicialmente no la poseía,³⁰ o modificar las características energéticas de la misma.⁴²

El sistema de este estudio, BAAC, presenta una ruptura de la simetría electrónica, al generar un estado de transferencia de carga fotoinducido a partir de un estado basal no polar. Aunado a esto, el modelo del BAAC fue estudiado experimentalmente en este trabajo observando de manera directa el proceso de TC y determinando las constantes de velocidad relacionadas con él, permitiendo un mayor conocimiento de las escalas de tiempo en las que ocurre la ruptura de la simetría electrónica en sistemas donde la polaridad del disolvente favorece la TC, además de existir relajación geométrica de este estado.

3.5. Espectroscopía Resuelta en Tiempo

Debido a que las escalas de tiempo en las que ocurren los fenómenos de interés en este trabajo son muy breves, fue necesaria una técnica capaz de medir eventos que sucedan en dichas escalas de tiempo. Las técnicas de espectroscopía láser resuelta en tiempo, debido al uso de pulsos de luz ultracortos y arreglos ópticos que serán descritos más adelante, son capaces de medir de manera directa fenómenos que ocurren en escalas de tiempo desde decenas de femtosegundos hasta algunos nanosegundos. Para estos estudios

con resolución temporal, se requiere de una fuente de luz pulsada, que pueda ser enfocada y entonada.

3.5.1. Láseres

El término láser proviene del acrónimo inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, y como el nombre lo indica, es un dispositivo que consigue aumentar la intensidad de un haz de radiación electromagnética a partir del fenómeno de emisión estimulada. Las principales características de la radiación láser son la direccionalidad, la monocromaticidad, la coherencia y la intensidad.

Para la generación de luz láser se requiere de:³⁵

- Fuente de bombeo: Fuente externa de energía que incide sobre el medio de ganancia, puede ser una lámpara, otro láser o una descarga eléctrica.
- Cavity resonante: Delimitada por dos espejos donde se coloca el medio activo.
- Medio de ganancia o activo: Se encarga de aumentar la intensidad de la radiación, en él se lleva a cabo el fenómeno de inversión de la población.

Para que el efecto láser se dé, es necesario que exista una inversión de la población, que se refiere a la existencia de un número mayor de átomos o moléculas en un estado energético superior que en el estado inferior.

Para generar la inversión de la población es necesario que exista una fuente que proporcione la energía para llevar al sistema a un estado de mayor energía desde donde suceda la emisión estimulada. Este proceso es imposible de llevarse a cabo en un sistema de dos niveles, por lo que se requiere de un sistema con un mayor número de niveles energéticos.⁴⁵

Para explicar el proceso de bombeo óptico y la inversión de la población se considera un sistema de tres niveles mostrado en la Fig. 3.6, en el que existe un nivel E_i , con energía mayor a los niveles E_m y E_n de la transición láser.³⁵

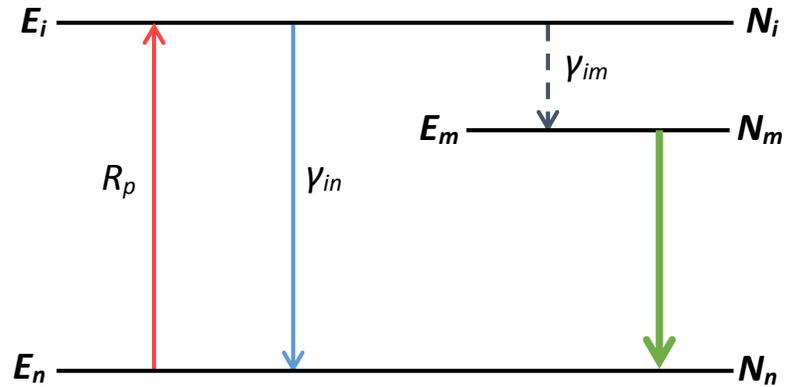


Fig. 3.6. Diagrama de las transiciones en un sistema láser de tres niveles. E_i es la energía del estado N_i , E_m es la energía del estado N_m , E_n es la energía del estado N_n , R_p es la transición al estado superior, γ_{in} es la constante de rapidez de la transición $i-n$, γ_{im} es la constante de rapidez de la transición $i-m$

Para que la inversión de la población ocurra entre los niveles involucrados en la emisión láser, n y m , al llevar al sistema a un estado N_i , la velocidad de desactivación al estado superior del láser, γ_{im} , debe ser mayor que la del estado inferior, γ_{in} . Además, la transición $N_m \rightarrow N_n$ debe ser lenta, de esta manera se asegura que siempre existan átomos o moléculas en el nivel N_m , induciendo la inversión de la población en este par de niveles.

3.5.2. Generación de Pulsos Ultracortos

Como se mencionó anteriormente, la parte fundamental de la espectroscopía láser resuelta en tiempo consiste en la generación de pulsos de luz láser ultracortos, para lograr esto existen diferentes procesos, que serán brevemente analizados en esta sección.

Cuando el proceso de bombeo de un láser se lleva a cabo de manera constante, se obtiene una salida de radiación continua, y funciona en un régimen de onda continua (cw). Si el bombeo es intermitente, después de alcanzar la inversión de la población, el láser se descarga rápidamente y el proceso se repite, entonces el láser funciona en un régimen de pulsos (p).⁴⁵

Es posible transformar un láser de onda continua en uno pulsado y también reducir la duración de los pulsos de un láser ya pulsado. Para esto se utilizan principalmente tres métodos:^{35,46}

- **Vaciado de la cavidad**
- **Conmutación de pérdidas (Q-switching)**
- **Amarre de modos (mode-locking):** Consiste en provocar la interferencia

constructiva de un gran número de modos de radiación que oscilan con la misma fase en el interior de la cavidad. Se logran pulsos ultracortos con duraciones de picosegundos e incluso llegando a decenas de femtosegundos. Hasta ahora esta es la única técnica capaz de generar pulsos tan breves, de duración adecuada para realizar los estudios de espectroscopía con resolución temporal.

El sistema utilizado para generar los pulsos ultracortos utilizados en los experimentos de espectroscopía láser realizados en este trabajo fue un Oscilador de Titanio:Zafiro.

3.5.2.1. Oscilador Ti:Zafiro

Uno de los avances más importantes en el campo de la generación de láseres pulsados ha sido el desarrollo de óxido de aluminio dopado con titanio (Ti:Al₂O₃, Ti:Zafiro) como medio de ganancia. En el cristal, los estados basal y excitado están fuertemente acoplados a modos vibracionales del zafiro, lo que provoca un ensanchamiento homogéneo de la banda de emisión de hasta 200 nm (700 nm – 900 nm).⁴⁶

El método para la generación de los pulsos es por amarre de modos, por lo que es necesaria una gran cantidad de modos longitudinales coexistiendo en la cavidad. En este caso, la técnica empleada para lograr el amarre de modos es utilizando el efecto de autoenfoco de Kerr, que se basa en la dependencia del índice de refracción de un material, n , respecto a la intensidad de la radiación. Para radiación con perfil de intensidad gaussiano, la distribución espacial del índice de refracción es:

$$n(r) = n_0 + \frac{1}{2}n_2I(r), \quad I(r) = e^{-gr^2}, \quad (3.22)$$

donde g es un parámetro de la forma y r es la distancia transversal desde el centro del haz, en la Fig. 3.7 se representa la distribución del índice de refracción para un haz gaussiano.

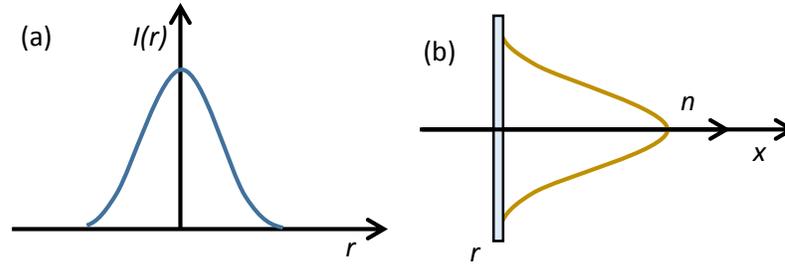


Fig. 3.7. Distribución de la intensidad de un haz gaussiano en uno de sus ejes (a). Variación del índice de refracción asumiendo la propagación en el eje x.

En la Fig. 3.7 se observa que el índice de refracción cambia de acuerdo al signo del índice de refracción no lineal. Para un haz gaussiano, si $n_2 > 0$, el índice de refracción es máximo en el centro de la distribución y disminuye en los extremos.

El lente ahora formado por el efecto Kerr, enfoca el haz óptico mientras se propaga por el ancho del material (autoenfoco de Kerr). La Fig. 3.8 muestra el enfoque de un haz láser al atravesar un medio. El enfoque se detiene cuando el diámetro del haz es lo suficientemente pequeño como para que la difracción sea más importante que el efecto Kerr.

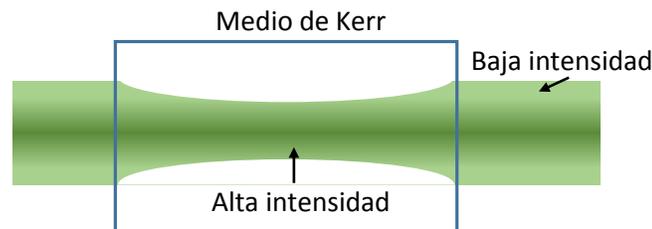


Fig. 3.8. Autoenfoco de un haz láser en un medio con n_2 positivo.

El principio para el amarre de modos utilizando el efecto Kerr es conocido como auto-amarre, ya que el material de Kerr es el mismo cristal que genera la radiación láser. El método no requiere de otro elemento para que el amarre suceda. Al colocar dos espejos que hagan pasar el haz varias veces por el medio activo, el proceso de pérdida y amplificación se repite, causando que los modos vibracionales coexistan suficiente tiempo para causar el fenómeno de interferencia destructiva y constructiva, generando en un lapso de tiempo muy corto un pulso de luz.

La generación de pulsos ultracortos por amarre de modos empleando un medio de Kerr provee de ventajas como una mayor ganancia debido al autoenfoque, ya que la intensidad llega a ser mucho más alta causada por el enfoque del haz en la cavidad, que permite la salida sólo de haces con suficiente energía, generando pulsos muy breves, dependientes de la cantidad de modos que coexisten en la cavidad y la intensidad del haz enfocado en el medio de Kerr. El esquema del oscilador de Ti:Zafiro y sus principales componentes se muestran en la Fig. 3.9.⁴⁶

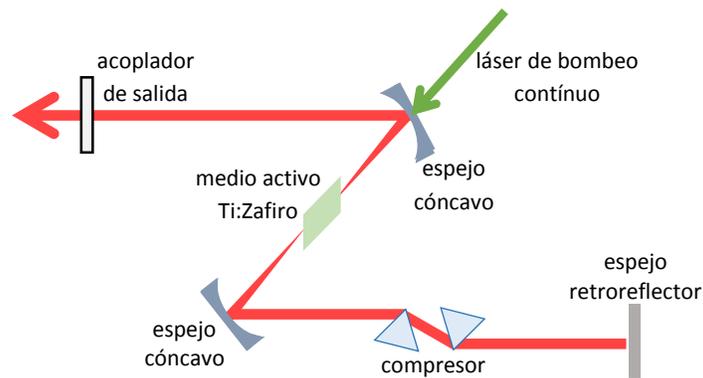


Fig. 3.9. Diagrama de los componentes principales de un láser de Ti:Zafiro

Los sistemas de Ti:Zafiro, como el empleado para la realización de este trabajo, son capaces de generar pulsos de alrededor de 150 fs de duración, con una frecuencia de repetición de 100 MHz y energía por pulso de aproximadamente 3 nJ.

3.5.2.2. Amplificador Regenerativo de Pulsos

Los pulsos ultracortos obtenidos del oscilador presentan la desventaja de poseer muy poca energía, por lo que es necesario amplificarlos. El amplificador regenerativo permite aumentar la energía de los pulsos provenientes del oscilador hasta aproximadamente 0.65 mJ/pulso manteniendo casi intactas las propiedades espectrales y temporales del pulso.

El sistema para amplificar los pulsos consta de tres componentes, el expansor de pulsos ultracortos, la cavidad de amplificación de pulsos y el compresor de pulsos.⁴⁵

Expansor de Pulsos

El ensanchamiento temporal del pulso previo a la amplificación del mismo es necesario debido a que la amplificación directa de los pulsos ultracortos genera potencias

pico muy grandes, capaces de dañar elementos de la cavidad de amplificado, entre ellas el medio activo.⁴⁵ Una vez realizada la expansión del pulso, es posible regresarlo a su duración original mediante un sistema compresor de pulsos, que se describirá más adelante.

Los principales elementos del expansor, mostrados en la Fig. 3.10, son una rejilla de difracción donde se dispersan las componentes espectrales. Mediante el uso de espejos y lentes se logra que las de menor longitud de onda recorren una mayor distancia después de varias difracciones, lo que genera que las componentes del pulso salgan en tiempos diferentes, teniendo como resultado un pulso de mayor duración, aproximadamente 1000 veces la duración de entrada.⁴⁶

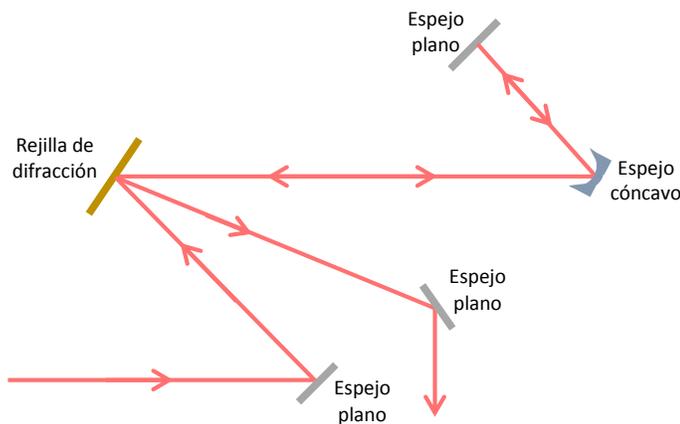


Fig. 3.10. Esquema del arreglo del expansor de pulsos ultracortos.

Amplificador de Pulsos

El amplificador es capaz de aumentar de manera eficiente la energía de los pulsos hasta en un factor de 10^6 . La idea general del proceso, mostrado en la Fig. 3.11, es que uno de los pulsos proveniente del oscilador entra en el amplificador debido a su polarización. El pulso queda atrapado en el sistema y es amplificado en cada paso por el cristal, el cual es “bombeado” por otro láser. Al pasar por el medio de ganancia, el pulso gana cada vez más energía (10-20 ciclos). Cuando el aumento en la energía es suficiente, el pulso de luz es extraído de la cavidad debido al cambio en su polarización.⁴⁶

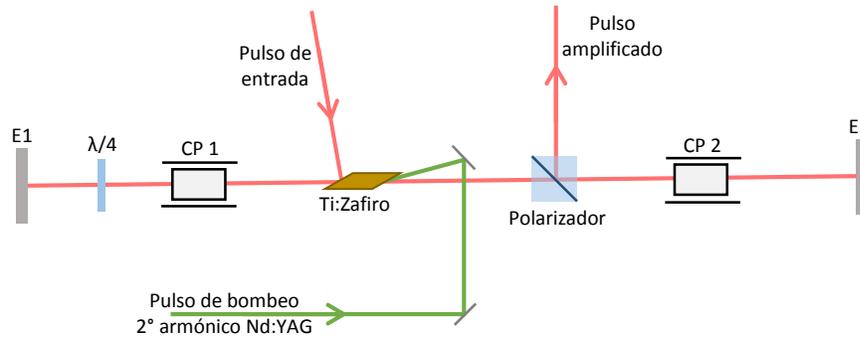


Fig. 3.11. Esquema del amplificador regenerativo, se muestran los componentes: espejos (E), retardador de fases ($\lambda/4$), celdas Pockels (CP) y polarizador (P).

Compresor de Pulsos

Una vez amplificado el pulso, es necesario reconstruirlo temporalmente a su duración inicial para su uso en la espectroscopía con resolución temporal. Este proceso es realizado mediante un arreglo que se muestra en la Fig. 3.12.

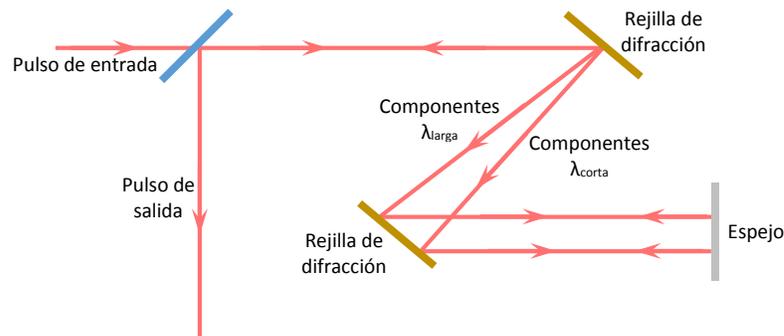
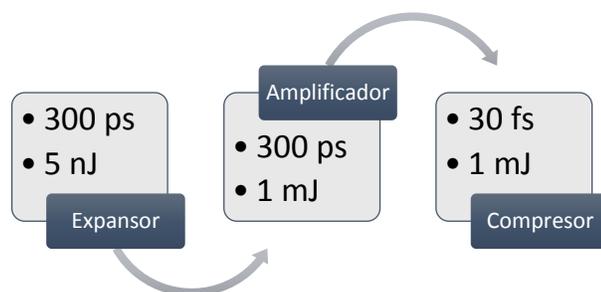


Fig. 3.12. Diagrama de los componentes del compresor de pulsos.

El proceso es el inverso a la expansión, en el sistema se utilizan dos rejillas de difracción dispuestas de tal manera que las componentes espectrales con longitud de onda mayor recorren una mayor distancia que las de menor longitud de onda. El uso de la segunda rejilla provoca la cancelación de los efectos de velocidad de dispersión de grupo y con ello reduce la duración temporal del pulso. La velocidad de dispersión de grupo se refiere a la diferencia en la velocidad de las diferentes componentes de una onda electromagnética al atravesar un medio.⁴⁵

El esquema 3.1 muestra, de manera resumida, la duración y energía de salida aproximadas del pulso en cada fase de la amplificación regenerativa.



Esquema 3.1. Etapas de amplificación del pulso ultracorto.

3.5.3. Fluorescencia en Función del Tiempo

Una vez obtenidos los pulsos ultracortos amplificados, es posible utilizarlos para realizar estudios que involucren la generación de estados excitados de moléculas de interés. La técnica empleada en este trabajo para realizar los estudios de dinámica fue la Fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias. A continuación se presentan las generalidades de la técnica así como el tratamiento matemático de los datos obtenidos en el experimento.

3.5.3.1. Suma de Frecuencias

En términos generales, la técnica de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias consiste en llevar una molécula a un estado excitado con un pulso de bombeo, la cual comienza a desactivarse por diversos canales, de los cuales uno de ellos es la fluorescencia. Esta emisión es recolectada y dirigida a un cristal de óptica no lineal donde se encuentra con el pulso de prueba retrasado cierto tiempo y sucede la suma de frecuencias. El arreglo experimental será comentado a detalle en la sección 4.3.1.⁴⁵

Como fue mencionado, la suma de frecuencias se da a través de un cristal de β -borato de bario (β -BBO). Para que esto ocurra, es necesario que se cumplan ciertas condiciones: un componente de la fluorescencia debe tener la misma polarización que el pulso de prueba, el ángulo de ajuste de fases tiene un valor donde la suma de frecuencias es máxima.

La longitud de onda del haz resultante de la suma de frecuencias se calcula como:

$$\lambda_{suma} = \frac{\lambda_{prueba} \cdot \lambda_{emisión}}{\lambda_{prueba} + \lambda_{emisión}} \quad (3.23)$$

La dirección del vector del nuevo haz (Fig. 3.13) es la correspondiente a la suma de vectores de la emisión y del haz de prueba.⁴⁵

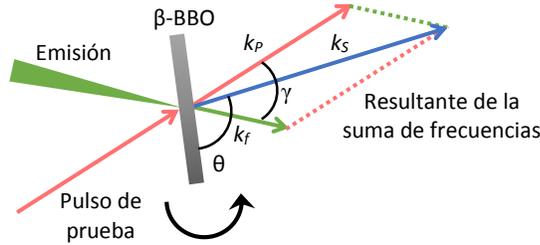


Fig. 3.13. Suma vectorial de la emisión y el haz de prueba al pasar por el cristal de óptica no lineal (β-BBO). Se muestra en ángulo de ajuste de fases (θ), los vectores de las componentes de fluorescencia (kf), el pulso de prueba (kp) y la suma de frecuencias (ks).

Otra condición que se debe cumplir para que se realice la suma de frecuencias, es la condición de ajuste de fases, que sólo se puede cumplir usando un material con propiedades de birrefringencia, en el cual el índice de refracción del material depende de la dirección y polarización de la radiación que pasa a través de él.

La condición de ajuste de fases se da cuando la suma vectorial de los vectores de onda del pulso de prueba (kp), la fluorescencia (kf) y la resultante de la suma (ks), cumplen con:⁴⁶

$$\vec{k}_f^o + \vec{k}_p^o = \vec{k}_s^e, \quad (3.24)$$

donde los superíndices o y e indican la polarización en el eje ordinario o extraordinario del cristal respectivamente.

Para haces no colineales (Fig. 3.13), la condición de ajuste de fases está dada por la siguiente ecuación:

$$\vec{k}_s^e = \vec{k}_f^{o^2} + \vec{k}_p^{o^2} - 2\vec{k}_f^o \vec{k}_p^o \cos(\pi - \gamma). \quad (3.25)$$

La suma de frecuencias se puede realizar en el material birrefringente sólo si el ángulo de propagación de los haces de luz respecto al eje óptico del cristal (θ) es el adecuado. Existe una orientación específica en la cual la eficiencia de la suma es máxima para determinadas longitudes de onda. Este ángulo θ puede ajustarse girando el cristal en torno a uno de los ejes, como se muestra en la flecha negra de la Fig. 3.13, para mejorar o maximizar la suma, ya que de esta manera se puede ajustar la cantidad de paso óptico en cada eje.⁴⁵

Una característica resultado de la interacción de ondas electromagnéticas de diferentes frecuencias es que dos de ellas están polarizadas en el mismo plano y la tercera en un plano perpendicular.

Para los experimentos de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias, el retraso temporal entre la emisión y el pulso de prueba está dado por la distancia que recorre el éste último respecto a la excitación.

3.5.3.2. Deconvolución y Determinación de la Evolución de las Señales

La señal detectada en los experimentos de suma de frecuencias es proporcional a la intensidad de fluorescencia de la molécula en el tiempo. A su vez, la Intensidad de fluorescencia en el tiempo es proporcional a la población que aún permanece en el estado excitado, por lo que es posible emplear la intensidad de la fluorescencia como medida indirecta del tiempo en el que ocurren los fenómenos estudiados. Como por ejemplo, la población de moléculas de BAAC que permanece en el estado localmente excitado.

En los experimentos realizados en este trabajo, la señal de fluorescencia en el tiempo $I_{det}(t)$, corresponde a la convolución de decaimiento de la fluorescencia con la función de la intensidad del pulso de inicio $I_b(t)$ y el pulso de prueba $I_p(t)$ (Fig. 3.14). El pulso de bombeo o inicio y el de prueba son considerados como gaussianas, mientras que la emisión es tratada como una o más funciones exponenciales, que pueden ser términos negativos. Así, la ecuación de convolución de las señales es:

$$I_{det(t_r)} = I_i(t) \otimes I_p(t) \otimes e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3.26)$$

Si se describe la convolución como una integral se tiene:

$$I_{det}(t_r) = \int_{t=-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{t'=-\infty}^{\infty} I_i(t') \cdot I_p(t-t') dt' \right\} \cdot e^{-\frac{t-t_r}{\tau}} dt. \quad (3.27)$$

La integral interna corresponde a la señal de correlación cruzada del pulso de inicio con el de prueba, éste último con un retraso t_r respecto al de inicio. Cabe resaltar que t' y t son variables auxiliares para la convolución.

El parámetro obtenido de este ajuste es el tiempo o tiempos de vida (τ) de un estado excitado emisor en particular.

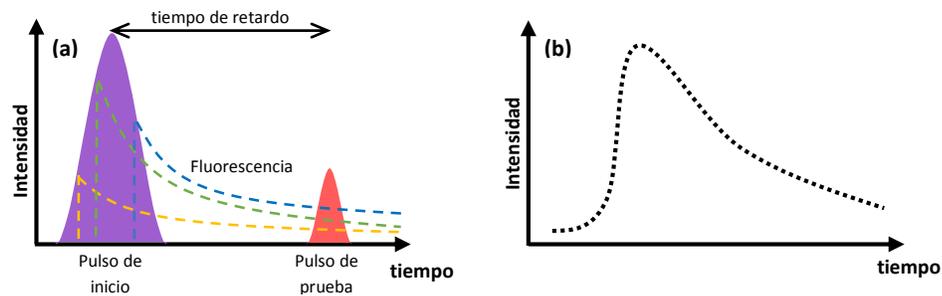


Fig. 3.14 Decaimiento de fluorescencia (a) y convolución de las señales (b) en el experimento de suma de frecuencias.

La correlación cruzada puede expresarse también:

$$I_{cc}(t) = \int_{t'=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{t'^2}{2\sigma_i^2}} \cdot e^{-\frac{(t'-t)^2}{2\sigma_p^2}} dt \propto e^{-\frac{t^2}{2\sigma_{cc}^2}}. \quad (3.28)$$

Sustituyendo (3.32) en (3.31) se tiene:

$$I_{det}(t_r) = \int_{t=-\infty}^{\infty} I_{cc}(t) \cdot e^{-\frac{t-t_r}{\tau}} dt, \quad (3.29)$$

donde $I_{cc}(t)$ está definida por σ_{cc} :

$$\sigma_{cc} = \frac{FWHM_{cc}}{2.35}. \quad (3.30)$$

El valor $FWHM_{cc}$ es el ancho del pico a la mitad de la altura máxima, es otra gaussiana que se obtiene experimentalmente a partir de la función de respuesta del equipo (instrument response function).

En los experimentos se busca encontrar el valor o los valores de τ para el decaimiento de fluorescencia realizando un ajuste de los datos obtenidos a una función. Esto se hace mediante la resolución analítica de la integral (3.27), donde se pueden fijar algunos parámetros como el $FWHM_{cc}$.

$$I_{det}(t_r) = \frac{1}{2}c \left[2 - \operatorname{erfcc} \left(t_r \frac{\sqrt{\ln(16)}}{\Delta t} - \Delta t \frac{b}{2\sqrt{\ln(16)}} \right) \right] e^{\frac{\Delta t^2 \cdot b^2}{4\ln(16)}} \cdot e^{-bt_r}, \quad (3.31)$$

donde:

- $\Delta t = FWHM_{cc}$
- $t_r = t_r' - t_0$
- $b = 1/\tau$
- erfcc = Función de error complementaria
- c = amplitud del decaimiento exponencial

$$\operatorname{erfcc}(3) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_3^{\infty} e^{-x^2} dx$$

3.6. Química Computacional

Los métodos y técnicas computacionales en química, tienen una gran gama de aplicaciones, que pueden tratar sistemas muy diversos, principalmente en el estado basal y extendiéndose a diferentes estados electrónicos.⁴⁷ La importancia de emplear estos métodos es el lograr describir propiedades de sistemas químicos, como su energía, geometría y distribución de la densidad electrónica en el marco de la teoría cuántica y con ello explicar ciertos comportamientos de estos sistemas.

La química computacional es más barata y rápida que los métodos experimentales. Sin embargo, este campo no reemplaza a las técnicas experimentales, que muestran el comportamiento de los sistemas. Esta área se ha convertido poco a poco en una herramienta confiable para el análisis y la explicación de ciertos fenómenos encontrados en el laboratorio.⁴⁸

En este trabajo se realizaron cálculos empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT). La química computacional fue empleada para conocer el grado de libertad para la torsión de los anillos de la molécula del BAAC de acuerdo a la barrera energética presente para realizar el movimiento entre las unidades de antraceno. La información obtenida de este análisis permitirá conocer la barrera energética presente en el cambio de disposición de los anillos de antraceno en la molécula, que puede ser relacionada con la coordenada de torsión en la TC.

3.6.1. Teoría de Funcionales de la Densidad

Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establece que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x,y,z)$ por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es un funcional de la densidad electrónica.^{47,49-50}

$$E_0 = E_0[\rho_0]. \quad (3.32)$$

Si se considera el Hamiltoniano de una molécula de n electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.33)$$

en donde el valor $v(r_{ij})$ es la energía potencial entre el electrón i y los núcleos, que depende de las coordenadas (\vec{r}) del electrón i y de las coordenadas nucleares. Pero al utilizar el teorema de Borhn-Oppenheimer, $v(r_i)$ sólo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.

Una vez que se establece el potencial externo $v(r_i)$ y el número de electrones n en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger.

Hohenberg y Kohn demostraron que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema.

Dado que el Hamiltoniano es la suma de la energía cinética y la energía potencial se tiene que

$$E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}. \quad (3.34)$$

Cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, se encuentra que todos estos términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a la ecuación siguiente:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (3.35)$$

en donde E_v es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]. \quad (3.36)$$

De la última ecuación se conoce la cantidad $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$, pero no las cantidades $\bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$. Sin embargo, otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleado el método variacional mediante la siguiente expresión:

$$\int \rho_0(r)v(r)dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \geq E_v[\rho_0]. \quad (3.37)$$

En principio se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; no obstante, el teorema aquí analizado no indica cómo calcular E_0 a partir de solamente ρ_0 cuando se conoce el funcional $E[\rho]$. Con la finalidad de resolver este problema Kohn y Sham propusieron un método.

Kohn y Sahm consideran un sistema de referencia ficticio (descrito por la letra S) y denominado sistema no interactuante de n electrones, los cuales experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$ que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual

a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio; es decir: $\rho_s = \rho_0$ mientras que el hamiltoniano del sistema de partículas no interactuantes tiene la forma.

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks}, \quad (3.38)$$

en donde h_i^{ks} es el hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón.

Como el sistema de referencia S está formado de partículas no interactuantes, es posible separar el efecto de cada una y, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\psi_{x,0}$, donde la parte espacial $\theta_i^{ks}(r_i)$ de cada orbital es función propia del hamiltoniano h_i^{ks} , que depende sólo de un electrón. Con esto es posible obtener la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}, \quad (3.39)$$

en donde ε_i^{ks} es la energía del orbital de Kohn Sham.

Considerando el sistema de referencia se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]. \quad (3.40)$$

De la misma manera se establece la diferencia siguiente:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2, \quad (3.41)$$

donde $r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$, mientras que la cantidad correspondiente a la doble integral es la expresión clásica para la repulsión electrostática entre los electrones, si se consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ . La integración sobre dr_1 y la multiplicación por $\frac{1}{2}$ produce la energía de repulsión total. De esta manera es posible escribir la siguiente expresión:

$$E_v[\rho] = \int \rho_0(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (3.42)$$

En esta ecuación los funcionales $\Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$ no se conocen y es en este punto en donde dichas cantidades se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de energía de intercambio y correlación de la siguiente manera:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (3.43)$$

La energía de intercambio y correlación E_{xc} contiene los términos siguientes: la energía de correlación cinética, la energía de intercambio y la energía de correlación coulombica. De esta manera se puede reescribir el funcional de la forma siguiente:

$$E_v[\rho] = \int \rho_0(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (3.44)$$

Los tres primeros términos pueden ser evaluados a partir de la densidad electrónica y en ellos se encuentran contribuciones de la energía del estado basal. Sin embargo, el cuarto término no puede evaluarse con la misma facilidad.

Para poder resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del estado basal y, dado que la densidad electrónica del sistema de referencia se define como la densidad electrónica de la molécula real en su estado basal, se tiene que $\rho_0 = \rho_s$.

La densidad electrónica para un sistema de n partículas que se expresa como un determinante de Kohn-Sham de spín-orbitales se obtiene por la siguiente relación:

$$\rho = \rho_0 = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2, \quad (3.45)$$

$$\int \rho_0(r)v(r)dr = - \sum_{\alpha} \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1. \quad (3.46)$$

Ahora bien, la ecuación (3.46) puede evaluarse si se cuenta con la densidad electrónica, el término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes

con una función de onda ψ_s , igual a un determinante de Slater de orbitales de Kohn-Sham ortonormales, por lo que se tiene:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \psi_s | \sum_{\alpha} \nabla_i^2 | \psi_s \rangle, \quad (3.47)$$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle, \quad (3.48)$$

Utilizando la parte espacial de los espín-orbitales se obtiene la expresión (3.48), de esta manera se puede reescribir la ecuación (3.42) de la forma siguiente.

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1,\alpha}} dr_1 + \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{ks}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

Así es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{ks} y se conozca el funcional E_{xc} .

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{ks} son los orbitales para el sistema ficticio de electrones no interactuantes y no tienen un significado físico, su utilidad es la de permitir que la densidad molecular exacta del estado basal pueda ser calculada.

Los orbitales de Kohn-Sham se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que la energía del estado basal se puede encontrar por el método variacional; es decir, cambiando la densidad con el fin de minimizar $E_V[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales θ_i^{ks} para determinar la densidad y satisfacer el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_{\alpha}}{r_{i,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{xc} \right] \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks}. \quad (3.49)$$

El potencial de intercambio y correlación V_{xc} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{xc} :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (3.50)$$

En este punto el problema que se presenta es que el funcional $E_{xc}[\rho]$ no se conoce. Se han desarrollado métodos para encontrar aproximaciones a este funcional y de esta manera poder resolver la ecuación (3.48).

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía $E_{xc}[\rho]$ está dada por la expresión:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr, \quad (3.51)$$

donde la integral corre sobre todo el espacio y, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad ρ . Este gas es electrónicamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme. Al considerar la derivada del funcional E_{xc}^{LDA} se tiene:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho}. \quad (3.52)$$

Dentro de esta aproximación se puede separar E_{xc} como la suma de la parte de intercambio más la de correlación:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho), \quad (3.53)$$

en donde la parte de intercambio $\varepsilon_x(\rho)$ está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{1/3}. \quad (3.54)$$

La parte correspondiente a la energía de correlación ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados y resulta muy complicada. Con $\varepsilon_c(\rho)$ y $\varepsilon_x(\rho)$ definidas, se puede encontrar la energía de intercambio y correlación mediante la ecuación (3.53) y, a partir de ella, obtener V_{xc} utilizando la ecuación (3.52).

Le elección de este método para realizar los cálculos en este trabajo se debe a que existen evidencias de que DFT presenta resultados adecuados en cuanto al cálculo de energías y las superficies de los orbitales moleculares para el tipo de análisis realizados en este estudio.^{49,51-52} El uso de esta teoría resulta más económico computacionalmente a comparación de otros métodos como Hartree-Fock o la Teoría de Perturbaciones.⁴⁹

El uso del funcional híbrido B3LYP desarrollado por Becke, con tres parámetros de ajuste introducidos por Lee, Yang y Parr,⁵³ ha sido empleado frecuentemente para modelar sistemas similares en el estado basal de compuestos orgánicos constituidos de carbono e hidrógeno similares al BAAC. El uso de este funcional para el estudio energético y geométrico de sistemas ha mostrado una buena relación con datos experimentales disponibles.^{47,52}

El funcional B3LYP se considera híbrido debido a que para calcular la energía de correlación e intercambio además de emplear modelos matemáticos provenientes de las soluciones de la función de onda, cuenta con parámetros obtenidos de experimentos que ayudan a ajustar los valores obtenidos por las ecuaciones y tener mejores correlaciones con datos experimentales.

En el modelo, propone una aproximación para la energía de intercambio y correlación con la forma:⁵³

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exacta} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91}, \quad (3.55)$$

donde a_0 , a_X y a_C son coeficientes semiempíricos, determinados por ajustes experimentales. E_X^{exacta} es la energía de intercambio exacta, ΔE_X^{B88} es la corrección al gradiente del LSDA de Becke y ΔE_C^{PW91} es la corrección al gradiente de correlación de Perdew y Wang. Para el componente de correlación del término principal E_X^{LSDA} , es empleada la parametrización electrón-gas.

El coeficiente a_0 refleja la importancia relativa de la contribución del carácter partícula independiente en los componentes del sistema. El coeficiente a_X tiene un valor menor a la unidad, y ayuda a obtener una contribución óptima de la corrección al gradiente de

intercambio. El coeficiente α_c también permite una contribución óptima de la corrección al gradiente de correlación en el sistema.⁵³

Esta forma para obtener la energía de intercambio es la mezcla más simple entre la energía de intercambio exacta, la aproximación LSDA para correlación-intercambio y las correcciones a los gradientes de intercambio y correlación.

3.6.2. Modelo de Polarización Continuo

En el estudio realizado la influencia del disolvente es de gran importancia en la dinámica del proceso y la formación del estado de transferencia de carga. Entonces resulta necesario tomar en cuenta el efecto del disolvente en los cálculos computacionales realizados para observar el efecto de diferentes entornos en la energía calculada para el BAAC en diferentes conformaciones. Estos cálculos permitirán conocer de mejor manera la influencia del disolvente en la geometría del estado basal del BAAC.

El modelo empleado para modelar el disolvente en este estudio fue el modelo de polarización continua (PCM) que se emplea para modelar efectos de disolventes. El modelo busca representar el disolvente como un continuo polarizable y no como moléculas individuales provoca que los cálculos de mecánica cuántica sean menos costosos computacionalmente hablando.⁵⁴

Los medios continuos para modelar disolventes describen los diferentes grados de libertad de las partículas que constituyen el disolvente como funciones de distribución. Los modelos de polarización continua son un acercamiento intermedio entre un modelo electrónico para una molécula y un modelo continuo para un gran número de moléculas.⁵⁵

Para el cálculo de la energía libre de la solución el sistema es considerado un sistema ideal con un líquido puro en equilibrio respecto a condiciones de temperatura y presión, y un número adecuado de electrones y núcleos no interactuantes para describir al soluto con energía cinética cero. La energía libre de la solución resulta entonces:⁵⁵

$$G_{sol} = G_{el} + G_{rep} + G_{dis} + G_{cav} + G_{tm}, \quad (3.56)$$

donde G_{el} es la energía libre electrostática, G_{rep} la energía libre de repulsión, G_{dis} la energía libre de dispersión, G_{cav} la energía libre de cavitación y G_{tm} es la energía libre del movimiento térmico. Todas estas energías libres son calculadas a partir de modelos de funciones de partición del sistema.

Este tratamiento del disolvente como un medio continuo permite realizar cálculos computacionales de manera más rápida y con resultados adecuados en muchos casos, razón por la cual fue elegido para calcular geometrías y energías de la molécula cuando se encuentra en solución.

4. Metodología

4.1. Introducción

La síntesis del 1,2-bis(9-antril)acetileno fue realizada previamente en el grupo de trabajo del Dr. Jorge Peón Peralta, por William E. Rodríguez Córdoba. El procedimiento de síntesis y la caracterización de la molécula se muestra en la referencia 31.³¹

El 1,2-bis(9-antril)acetileno fue purificado por recristalización de una mezcla de disolventes tolueno:diclorometano (20:1) ambos grado HPLC. Se obtuvieron cristales naranjas con forma de agujas que fueron utilizados para todos los experimentos posteriores.

4.2. Espectroscopía Estacionaria

4.2.1. Absorción y Fluorescencia

Los espectros de absorción fueron tomados en un espectrofotómetro Cary-50 de Varian en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura de 20 ± 1 °C.

Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary-Eclipse de Varian en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico a una temperatura de 20 ± 1 °C. Todos los espectros de fluorescencia fueron tomados de soluciones con un valor respectivo de absorbancia menor o igual a 0.05 en la longitud de onda de excitación (400 nm) para evitar efectos generados por concentraciones mayores.

4.2.2. Método de Kawski

Para determinar los valores de los momentos dipolares del BAAC en el estado basal y excitado, se empleó el análisis de Kawski,^{28,40-41,56} para el cual se tomaron espectros de absorción y fluorescencia del BAAC en diferentes disolventes.

Los espectros de absorción y emisión utilizados para el análisis, fueron tomados en: ciclohexano, acetonitrilo, diclorometano, etanol, metanol, acetona, grado HPLC y tetrahidrofurano, propanol, isopropanol, N,N-dimetilformamida y dimetilsulfóxido grado

espectro. Todos adquiridos del proveedor Sigma-Aldrich® sin ningún tratamiento previo a su uso.

Los disolventes empleados presentan valores diferentes de polaridad, lo que favorece un mejor resultado de los valores del momento dipolar. Al abarcar un amplio intervalo de valores también se constata que el fenómeno de transferencia de carga ocurre en diferentes entornos polares.

Posteriormente se tomaron los valores, en números de onda, de la posición de los máximos de la banda de absorción cercana a 23 000 cm⁻¹ para cada disolvente. Por otro lado, se tomaron también los valores de las posiciones de los máximos en la banda de emisión para cada disolvente.

Una vez encontrados estos valores, se graficó su diferencia ($\bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_{fluor}$) y su suma ($\bar{\nu}_{abs} + \bar{\nu}_{fluor}$) contra los parámetros de polaridad $f(\epsilon, n)$ y $f(\epsilon, n) + 2g(n)$, respectivamente para cada disolvente. Para obtener los valores de dichos parámetros, se emplearon las ecuaciones 4.1 y 4.2.

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right], \quad (4.1)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left[\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right], \quad (4.2)$$

donde n es el índice de refracción y ϵ la constante dieléctrica de cada disolvente.

Una vez obtenidas las relaciones, se realizó una regresión lineal y los valores de las pendientes para la diferencia (m_1) y la suma (m_2) de los máximos de absorción y emisión fueron empleados para obtener los valores de los momentos dipolares utilizando las ecuaciones 4.3 y 4.4 mostradas a continuación.

$$\mu_{basal} = \frac{m_2 - m_1}{2} \sqrt{\frac{hca^3}{2m_1}}, \quad (4.3)$$

$$\mu_{excitado} = \mu_{basal} \frac{(m_2 + m_1)}{m_2 - m_1}, \quad (4.4)$$

donde h es la constante de Plank, c es la velocidad de la luz en el vacío y a es el radio de la cavidad de Onsanger, que para el BAAC fue considerado de 5.95 Å, obtenido a partir de las distancias reportadas en los estudios de rayos X para el eje más largo de la molécula.^{29,40,56}

4.3. Espectroscopía Láser

4.3.1. Fluorescencia Resuelta en Tiempo

La parte principal de este trabajo se centra en la determinación de la dinámica de formación del estado de transferencia de carga, encontrando las escalas temporales en las que este fenómeno ocurre. Una manera de lograr encontrar esta información es mediante la espectroscopía con resolución temporal en femtosegundos, la cual permite evaluar fenómenos ultra-rápidos, en la escala de 10^{-12} s. Para lo anterior, se midió la evolución de la fluorescencia resuelta en tiempo para soluciones de BAAC en ciclohexano y acetonitrilo, con el fin de determinar la dinámica del compuesto en ambientes con diferente polaridad. Para esto es necesario encontrar la intensidad de la emisión dependiente de la longitud de onda y el tiempo empleando los valores encontrados en los espectros estáticos y las constantes de los ajustes. Entonces es posible reconstruir los espectros de emisión instantáneos para el BAAC en ambos disolventes.

Para su medición, cada una de las soluciones fue colocada en una celda de cuarzo de 1 mm de paso óptico conectada a una bomba de microflujo. Todas las soluciones presentaban una absorbancia de 0.4 a 400 nm.

Tales determinaciones fueron realizadas mediante la técnica de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias. La técnica es capaz de poseer esta resolución temporal ya que la restricción física de la misma es la duración temporal del pulso y no el tiempo de respuesta del detector, según se señala a continuación:

En general, la técnica consiste en excitar a la muestra con un pulso de luz láser, de duración de alrededor de 100 fs, la cual comienza a emitir fluorescencia. Después esta

fluorescencia es recolectada y dirigida a un cristal de óptica no lineal, al igual que una parte del haz de pulsos fundamentales con un retraso temporal definido, donde las frecuencias se suman (sección 3.4.3) y la resultante es la señal detectada. El esquema se muestra en la Fig. 4.1.

La secuencia y elementos del arreglo experimental para la suma de frecuencias son:

- Sistema láser que genera los pulsos ultra-cortos (sección 3.4.2).
- Generación del segundo armónico (2ω) del pulso de luz láser inicial mediante suma de frecuencias en un cristal de β -BBO, obteniendo pulsos del doble de frecuencia del fundamental. Este paso es necesario para obtener un pulso de excitación con energía suficiente para llevar a la molécula al estado electrónico deseado.
- Sistema de retraso óptico. Constituido de una serie de espejos colocados sobre una platina móvil que cambia la distancia recorrida por el pulso, respecto al pulso de excitación, con lo que se produce un retraso temporal en la llegada del mismo al cristal para la suma de frecuencias. Este sistema es fundamental en el experimento, ya que define los tiempos de detección.
- Arreglo para colocar la muestra a analizar.
- Arreglo para coleccionar la fluorescencia y realizar la suma de frecuencias.
- Componentes para la detección y procesamiento de la señal.

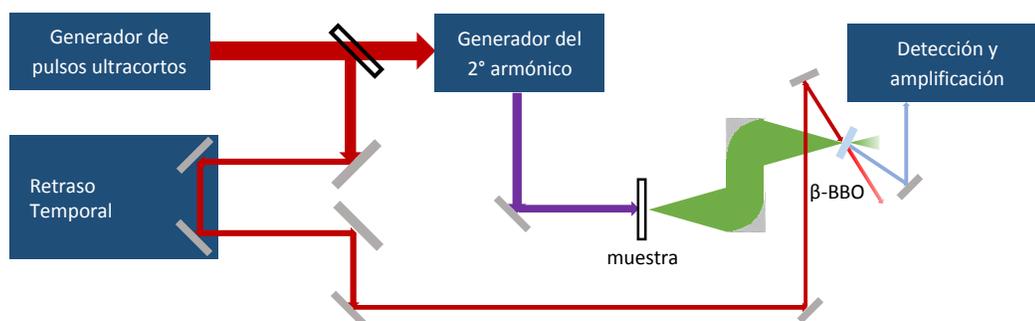


Fig. 4.1. Esquema del experimento de resolución temporal de la fluorescencia por suma de frecuencias.

En el esquema se observa que dicha emisión es recolectada por un par de espejos parabólicos y enfocada a un cristal de β -borato de bario (β -BBO), donde se cruza en un momento determinado con un pulso breve, de cerca de 100 fs, (de compuerta) para realizar la suma de frecuencias en una operación de óptica no lineal. Al salir del cristal, la radiación generada posee una longitud de onda menor, dada por la ecuación 3.29 y su intensidad es proporcional a la emisión en el tiempo de llegada del pulso de compuerta al cristal.

Para los experimentos descritos en este trabajo, se emplearon diversos sistemas para la generación y amplificación de los pulsos de luz láser. Los pulsos con duración de aproximadamente 130 fs y longitud de onda de 800 nm y una frecuencia de repetición de 100 MHz, fueron generados en un oscilador de Ti:Zafiro (NJA-5 Clarck Marx Corp.) bombeado por un láser Verdi V-5 (Coherent Inc.) con una potencia de 5 W.

El pulso de luz es amplificado para aumentar su energía de 5 nJ a 1 mJ por pulso por medio de un amplificador regenerativo de Ti:Zafiro (Legend-F, Coherent) que es bombeado por un láser pulsado ORC 1000 de Nd:YAG. Los pulsos amplificados tienen una frecuencia de repetición de 1 kHz.

La longitud de onda del pulso de excitación fue la correspondiente al segundo armónico del haz fundamental ($2\omega = 400$ nm), que se generó haciendo pasar el haz proveniente del amplificador a través de un cristal de β -BBO de 0.5 mm con un ángulo de ajuste de fases $\theta = 34^\circ$.

La señal de fluorescencia recolectada por los espejos parabólicos fue enfocada a otro cristal de β -BBO, para elegir la longitud de onda de detección deseada se cambió el ángulo de ajuste en cada caso para obtener una suma de frecuencias máxima. El haz obtenido de la suma de frecuencias se enfocó en un monocromador doble (ORIEL). La señal fue detectada con un fotomultiplicador y un amplificador lock-in (Stanford Research Systems SR830) con una señal de referencia de un obturador de aspa con una frecuencia de repetición de 333 Hz (New Focus). El sistema permite amplificar la señal y disminuir el ruido.

El decaimiento en función del tiempo se obtiene a partir de la medida de la intensidad de señal en función del tiempo de retraso del pulso de compuerta. Este decaimiento está descrito por la ecuación 4.5, convolucionada con la función de respuesta (ver sección 3.4.3.2).

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \quad (4.5)$$

donde α_i son las amplitudes de la longitud de onda de las componentes pre-exponenciales del decaimiento respectivo τ_i .

Esta curva está también definida por la función de respuesta instrumental, que es obtenida por el método de correlación cruzada tomando como parámetros el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de la señal del pulso de compuerta convolucionada con la dispersión Raman del pulso de bombeo en el disolvente. Para los experimentos, el valor obtenido fue de 490 fs.

4.4. Métodos Computacionales

4.4.1. Curvas de Energía Potencial

Adicional a la información experimental obtenida de difracción de rayos X en cristales de BAAC,²⁹⁻³⁰ se buscó estudiar de manera teórica cuál era la conformación de menor energía en el estado basal de la molécula aislada y en solución con los disolventes empleados en los experimentos realizados en este trabajo. También, se buscó determinar la magnitud relativa de la barrera energética de la torsión del BAAC para explorar la superficie de energía potencial relacionada al cambio en el ángulo diedro entre los planos de los anillos de antraceno.

Para encontrar los valores de energía de la molécula a diferentes conformaciones de las unidades de antraceno y en diferentes medios se realizaron cálculos de la molécula de BAAC. Todos los cálculos presentados fueron realizados con el paquete computacional Gaussian 09.

Se optimizó totalmente la geometría del BAAc en el estado basal en fase gas y en el caso de las soluciones de ciclohexano y acetonitrilo se utilizó el modelo de polarización continua para considerar los efectos de los disolventes. El nivel de teoría empleado fue en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional híbrido B3LYP y como conjunto base las gaussianas 6-311+G(d,p). Las energías para las diferentes conformaciones de la molécula se calcularon fijando las medidas del ángulo diedro entre los planos de los anillos (cada 15°) y permitiendo la optimización del resto de las coordenadas, estos cálculos se realizaron con el mismo nivel de teoría que el de las optimizaciones completas.

Los valores de energía encontrados para cada conformación y, en general, la forma de la curva de energía potencial proporcionan datos acerca de la facilidad del sistema para girar las unidades de antraceno. Empleando esta información es posible una asignación de la nueva coordenada de relajación estructural del estado de TC a esta torsión en el BAAc.

4.4.2. Estados y Orbitales Moleculares Involucrados

Otro análisis teórico de interés para este estudio fue determinar la distribución y energía relativa de los orbitales moleculares (OM) que participan en las transiciones electrónicas que dan origen el estado excitado para diferentes conformaciones del BAAc. Esta observación resulta de interés ya que la distribución de los OM en la molécula al cambiar la orientación de los anillos de antraceno indica el grado de acoplamiento entre los mismos. La información puede compararse con los estudios realizados para el BA y explicar, de manera muy preliminar, el desarrollo del fenómeno de transferencia de carga.

Para analizar los orbitales moleculares frontera involucrados en las transiciones a los primeros estados excitados del BAAc, se utilizaron las geometrías del estado basal parcialmente optimizadas con diedros de 0° y 90°; y la geometría completamente optimizada para determinar la localización y distribución de los orbitales moleculares que intervienen en las transiciones electrónicas del BAAc. Estos orbitales encontrados fueron los orbitales moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1, los valores de la isosuperficie fueron calculados en fase gas para el mismo nivel de teoría de DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)).

Las energías relativas de los OM son empleadas para verificar la influencia del traslape en la generación de orbitales de enlace y antienlace en la molécula al cambiar de conformación. También se emplea para definir energéticamente la inclinación del sistema por una geometría.

5. Resultados y Discusión

5.1. Espectroscopía Estacionaria

El uso de espectroscopía estacionaria de absorción y emisión permitió comprobar el fenómeno de transferencia de carga intramolecular en el 1,2-bis(9-antril)acetileno a partir del análisis y comparación de los espectros de BAAC con los respectivos de antraceno⁵⁷ y 9,9'-biantrilo.¹⁵ En el antraceno, que no exhibe TC, su espectro de emisión presenta estructura vibracional tanto en disolventes polares como en no polares. El BA conocido por realizar la TC tiene un espectro de emisión muy diferente al del antraceno en disolventes polares, con una pérdida de la estructura vibracional y un corrimiento de Stokes apreciable.

Además este tipo de espectroscopía, tanto de absorción como de emisión fue empleada para determinar el cambio en el momento dipolar mediante el análisis de Kowski, que es una medida cuantitativa de la transferencia de carga que sucede en el BAAC al ser irradiada en disolventes polares.

5.1.1. Espectros de Absorción y Fluorescencia

Los espectros de absorción y emisión del BAAC en solución para disolventes con diferente polaridad se muestran en la Fig. 5.1.

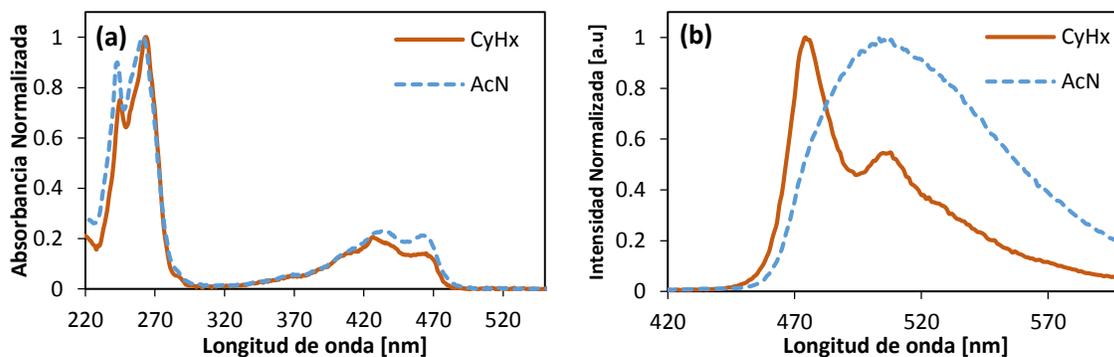


Fig. 5.1. Espectros de absorción (a) y emisión (b) del BAAC en acetonitrilo (AcN) y ciclohexano (CyHx). La longitud de onda de excitación para el espectro de fluorescencia fue de 400 nm.

Los espectros de absorción (Fig. 5.1 (a)) muestran que para disolventes con diferentes polaridades, la forma e intensidad de las señales es similar. Ambos espectros muestran cierta similitud con el espectro de absorción del antraceno (Fig. 5.2),⁵⁷ con una banda

cercana a los 441 nm (356 nm en antraceno). Otra banda, mucho más intensa, aparece con un máximo en 266 nm, también relacionada a una transición en el espectro de absorción de antraceno.

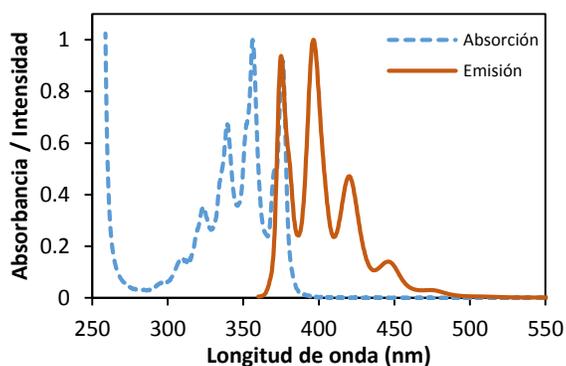


Fig. 5.2. Espectros de absorción y emisión del antraceno en ciclohexano. La longitud de onda de excitación fue 356 nm.

A partir de la información obtenida de los espectros de absorción y la relación que éstos tienen con el respectivo del antraceno, puede inferirse que la absorción corresponde a una molécula simétrica y no polar en el estado basal y el estado localmente excitado (único que existe en disolventes no polares), debido a la similitud entre ambos espectros, lo que indica una absorción de una molécula con características estructurales y electrónicas similares al antraceno. Este comportamiento es también consistente con los datos encontrados para el BA,^{13,25} donde las transiciones son asociadas a excitaciones locales de los anillos de antraceno.

En el caso de la emisión (Fig. 5.1 (b)), se observa un comportamiento diferente en los espectros para cada disolvente. En ciclohexano, la emisión se presenta con poco corrimiento (0.11 eV) y una forma estructurada, estas características son similares a las del espectro de emisión del antraceno, que cuenta también con una estructura vibracional característica.⁵⁷

Para la emisión de la solución de acetonitrilo, el espectro muestra un máximo con un corrimiento de Stokes significativo (0.22 eV); además, se muestra como una banda ancha y desestructurada. Este comportamiento puede ser explicado por una nueva configuración

electrónica y geometría del estado excitado, que da origen a una emisión diferente en disolventes con polaridades diferentes. Nuevamente, estos resultados indican la formación de un estado de transferencia de carga intramolecular en BAAC, similar al encontrado en BA.^{17-18,24,27} Una forma de cuantificar en cierta medida esta cantidad de carga transferida es mediante la determinación cualitativa de los valores del momento dipolar en la molécula entre el estado basal y el estado emisor, que en este estudio se realizó empleando el método de Kawski.

5.1.2. Determinación del Momento Dipolar

Después de observar el corrimiento y cambio de forma en el espectro de emisión del BAAC como función del disolvente, se prosiguió a realizar el análisis para determinar el momento dipolar de la molécula tanto en el estado basal como en el excitado por el método de Kawski,^{40-41,56} abordado anteriormente con detalle (sección 3.4.1).

Los espectros de absorción y emisión de BAAC para una serie de disolventes se muestran en la figura 5.3 y 5.4 respectivamente.

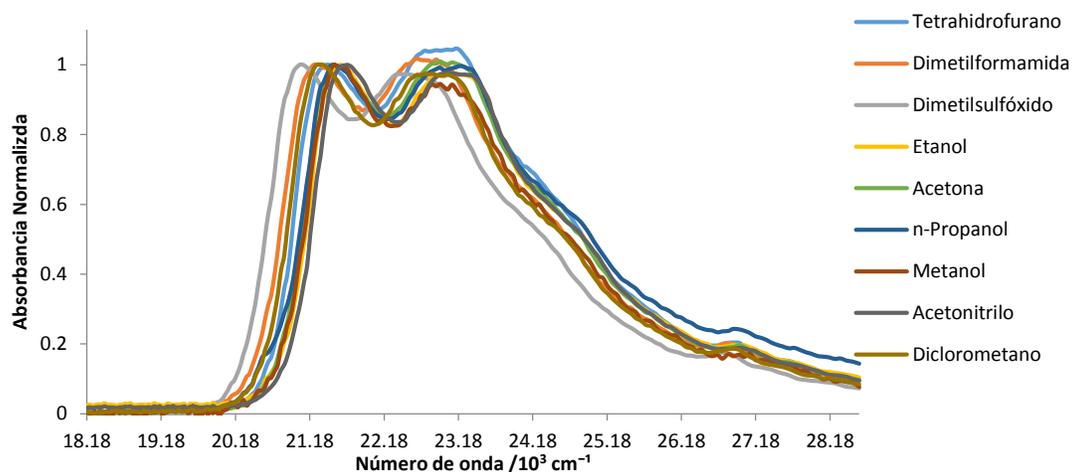


Fig. 5.3. Espectros de absorción en función del número de onda para el BAAC en diferentes disolventes.

A partir de los espectros (Fig. 5.3), se puede observar que la absorción en diferentes disolventes no sufre un cambio importante ni en la posición de los picos ni en la intensidad de los mismos, a pesar de tener polaridades muy diferentes. A partir de esto se puede decir

que la estructura y configuración electrónica de la molécula en el estado basal es prácticamente independiente del medio en el que se encuentre.

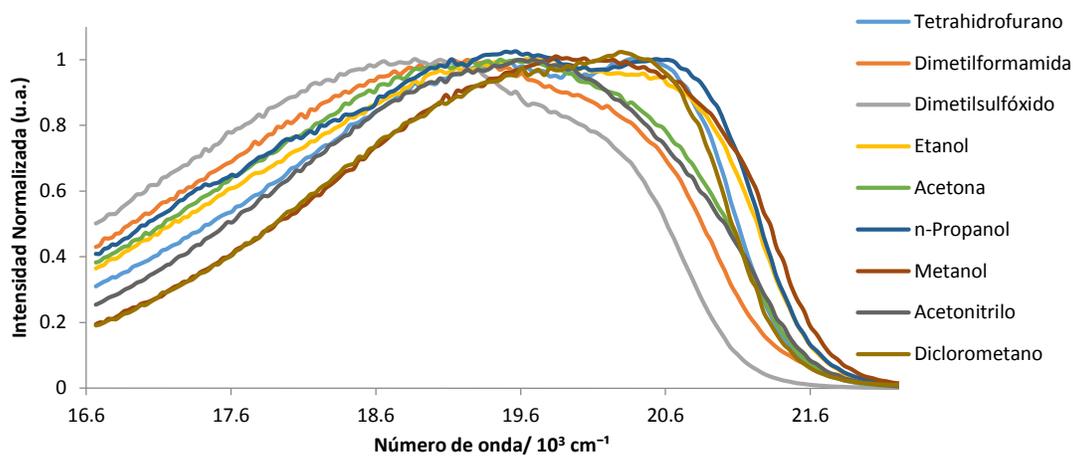


Fig. 5.4. Espectro estático de emisión para el BAAC en función del número de onda en diferentes disolventes.

Por otro lado, en los espectros de emisión de la Fig. 5.4, el cambio en la forma, intensidad y posición del máximo es más significativo. Se puede notar cierta tendencia a un mayor corrimiento y pérdida de la estructura en disolventes con mayor polaridad como el caso del Acetonitrilo o DMSO e incluso encontrar un tipo de espectro intermedio en disolventes de polaridad media. Este comportamiento es característico de especies que presentan TC.^{8-9,11,14,26-27} El nuevo estado de TC formado por la estabilización de los disolventes polares posee menor energía que el estado localmente excitado, lo que explica el corrimiento al rojo y pérdida de la estructura en el espectro de emisión en disolventes polares (para visualizar mejor el proceso ver Fig. 3.2).

Con la información obtenida de los espectros se realizó el cálculo del momento dipolar de la molécula en ambos estados, basal y excitado, siguiendo el procedimiento de Kawski (sección 4.2.2). Las gráficas para el corrimiento de Stokes y suma de las frecuencias de los máximos de absorción y emisión se muestran en la Fig. 5.5.

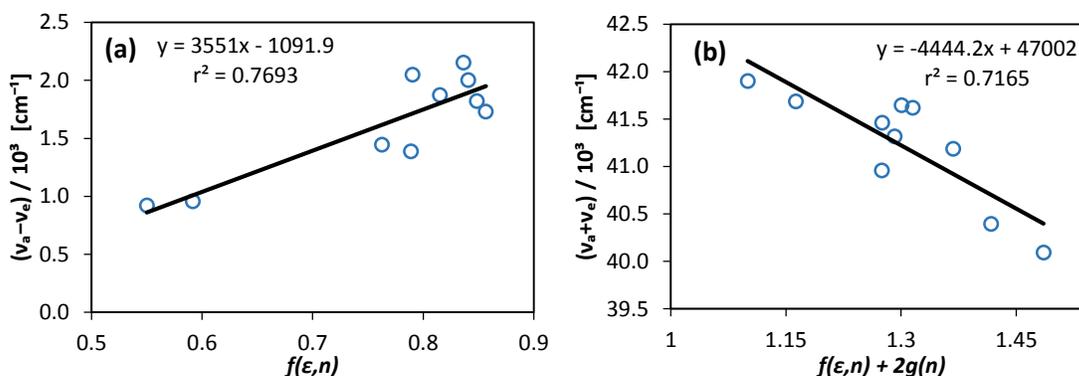


Fig. 5.5. Gráficos para (a) el corrimiento de Stokes y (b) la suma de los máximos de absorción y emisión como función de los parámetros de polaridad del disolvente $f(\epsilon, n)$ y $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ respectivamente. Se muestran la ecuación de la regresión y el coeficiente de correlación en cada gráfico.

Después de realizar la regresión lineal, empleando las pendientes de las rectas obtenidas y aplicando las ecuaciones 4.3 y 4.4, se obtienen los valores para el momento dipolar de 1.1 ± 0.90 D* en el estado basal y 9.7 ± 2.9 D para el estado excitado.

Los resultados obtenidos muestran un cambio importante en el valor del momento dipolar de la molécula, desde un valor próximo a 1 D, hasta un valor cercano a 10 D. Este cambio puede ser asociado al fenómeno de TC,^{15,17,26,40} ya que al migrar un electrón de una parte de la molécula a otra, el momento dipolar de ésta cambia de manera importante; debido a que el momento dipolar es función de la distancia que existe entre las cargas de un sistema.

El análisis de Kawski nos provee además, de información relacionada con la ruptura de la simetría electrónica de la molécula.¹³ Como fue mencionado, el momento dipolar en el estado basal es cercano a cero, lo que indica una molécula con poca o nula polarización, electrónicamente simétrica.^{13,18,58} En el estado excitado, el aumento o la aparición de un momento dipolar en la molécula indican una distribución electrónica en la cual han aparecido cargas parciales en la molécula, indicativas de la transferencia de carga.

Cabe mencionar que el valor del momento dipolar en el método de Kawski depende del disolvente en el cual se hagan las determinaciones, el valor resultante corresponde a un

* El error corresponde al valor de 2σ

“promedio” del valor del momento dipolar en el grupo de disolventes empleados en el análisis.⁴⁰

5.2. Espectroscopía Resuelta en Tiempo

Para estudiar la dinámica de formación del estado de transferencia de carga en BAAC, fue empleada la espectroscopía resuelta en tiempo, empleando la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias, con una resolución temporal de femtosegundos.

5.2.1. Evolución Espectral

El cambio en la posición y forma de los espectros de emisión a través del tiempo, proporciona información relacionada con el fenómeno de transferencia de carga. Los espectros reconstruidos a varios instantes indican el avance del proceso gracias al corrimiento del espectro. Otro tipo de información encontrado en la evolución de los espectros de fluorescencia del BAAC es determinar en qué medida el corrimiento y pérdida de la estructura vibracional de los espectros estáticos está determinada por el disolvente. Esto se logra comparando los espectros de emisión a tiempo $t = 0$, donde aún no existe una reorganización del disolvente o relajación de la conformación de la molécula.

Para las soluciones con ambos disolventes, se determinaron las respectivas evoluciones espectrales, tomando trazas de la fluorescencia como función del tiempo a diferentes longitudes de onda y posteriormente reconstruyendo el espectro a cada momento t . El procedimiento para calcular la evolución espectral consiste en tomar las intensidades de fluorescencia de los ajustes multiexponenciales de las señales obtenidas en los experimentos de suma de frecuencias después de la deconvolución para cada longitud de onda medida (sección 3.5.3).

Para el cálculo de un espectro de emisión resuelto en tiempo (en inglés Time-Resolved Emission Spectra: TRES), la intensidad de los decaimientos es analizada en términos de un modelo multiexponencial:^{12,26}

$$I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i(\lambda)}}, \quad (5.1)$$

donde $I(\lambda, t)$ son las intensidades de los decaimientos a cada longitud de onda λ , $\alpha_i(\lambda)$ son los factores preexponenciales, $\tau_i(\lambda)$ los tiempos característicos de las funciones exponenciales y t un tiempo dado. Los decaimientos de señal a cada longitud de onda son contribuciones con coeficientes positivos, mientras que los incrementos tienen coeficientes negativos.

Para poder calcular el TRES se deben encontrar nuevos valores para las intensidades de decaimiento que estén normalizadas de tal manera que las intensidades integradas en función del tiempo sean iguales a las intensidades estáticas a una determinada longitud de onda. Si $F(\lambda)$ es el espectro de emisión estático, es posible calcular un conjunto de valores $H(\lambda)$ a partir de:

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\int_0^{\infty} I(\lambda, t) dt}, \quad (5.2)$$

que tomando en cuenta un análisis multiexponencial se convierte en:

$$H(\lambda) = \frac{F(\lambda)}{\sum_i \alpha_i(\lambda) \tau_i(\lambda)}. \quad (5.3)$$

La ecuación (5.3) puede ser entendida como $H(\lambda)$ siendo un valor que multiplicado por la intensidad integrada respecto al tiempo para una misma longitud de onda, es igual a la intensidad estática a la misma longitud de onda. Entonces, las funciones de la intensidad de decaimiento normalizadas, usadas para calcular la evolución espectral están dadas por:

$$I'(\lambda, t) = H(\lambda)I(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i'(\lambda) e^{-\frac{t}{\tau_i(\lambda)}}, \quad \alpha_i'(\lambda) = H(\lambda)\alpha_i(\lambda). \quad (5.4)$$

Empleando este análisis, es posible producir espectros de emisión instantáneos a diferentes momentos y observar su transformación en periodos muy breves. Es importante mencionar que en los ajustes de las señales deconvolucionadas se emplean términos exponenciales como una forma de parametrizar las señales de la intensidad. Cada uno de los términos de la suma no tiene necesariamente un sentido físico. La evolución de los

sistemas es representada, en este caso, principalmente como un corrimiento de los espectros de emisión durante los primeros femto y picosegundos después de la excitación.

5.2.1.1. BAAC en solución de Ciclohexano

En la Fig. 5.6, se observan los decaimientos de fluorescencia para el BAAC en ciclohexano en dos longitudes de onda diferentes, con comportamientos representativos. En las figuras se puede observar que a longitudes de onda menores, en caso de 470 nm (Fig. 5.6 (b)), existe un rápido decaimiento de 3.1 ps, seguido de otro de 21 ps y finalmente, uno mucho más largo, asociado a la vida del estado excitado, de más de 1 ns. En longitudes de onda mayores como 550 nm (Fig. 5.6 (a)), el decaimiento está principalmente relacionado con la vida del estado emisor debido al valor de la constante que predomina en el proceso (1 ns).

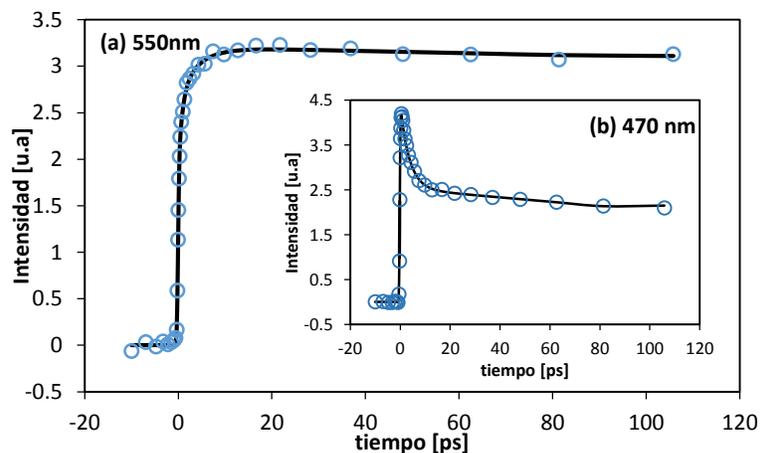


Fig. 5.6. Experimentos de decaimiento de fluorescencia por suma de frecuencias para el BAAC en ciclohexano a (a) 550 nm [$\tau_1 = 1$ ps, $\tau_2 = 6$ ps, $\tau_3 < 1$ ns] y (b) 470 nm [$\tau_1 = 3.1$ ps, $\tau_2 = 21$ ps, $\tau_3 < 1$ ns], $\lambda_{\text{excitación}} = 400$ nm. Las líneas continuas corresponden a los ajustes multiexponenciales del decaimiento ($a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3}$), convolucionados con la respuesta instrumental gaussiana ($FWHM = 490$ fs).

De la figura 5.6 es importante mencionar también que para longitudes de onda menores se observa un decaimiento multiexponencial que indica una desaparición progresiva de estados emisivos. Los datos de la Fig. 5.5 implican que existe un estado en las longitudes de onda menores que desaparece rápidamente. Esta señal puede ser atribuida a la desaparición del estado localmente excitado en el tiempo.

La reconstrucción del espectro de emisión del BAAC en ciclohexano en función de la longitud de onda se muestra en la figura 5.7, en la cual se observa que existe un ligero cambio en la forma e intensidad de la emisión.

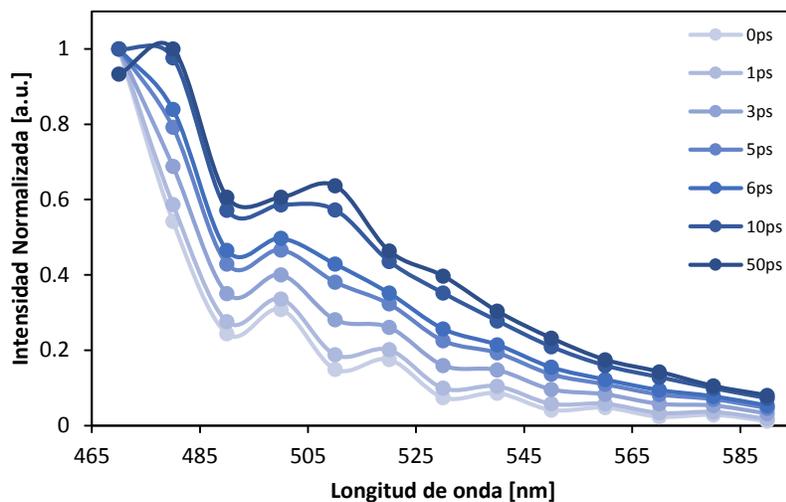


Fig. 5.7. Evolución espectral normalizada para BAAC en ciclohexano a varios tiempos de retraso.

A tiempos cercanos a cero, se presenta un espectro más estructurado; al avanzar el tiempo, aparece un máximo en 480 nm, asociado al corrimiento de Stokes observado en el BAAC en este disolvente. Además, se observa una pérdida de la forma estructurada y un incremento en las intensidades en 520-550 nm. Todo esto contribuye a la forma final del espectro a tiempos más largos, que corresponde prácticamente al espectro obtenido por espectroscopía estática (Fig. 5.1 (b)).

Estos datos, en particular el ligero corrimiento espectral observado, nos hablan de que incluso en disolventes no polares como ciclohexano, existe presencia de un estado de transferencia de carga parcial (TCP) en el estado excitado del BAAC que se puede encontrar en equilibrio con el estado LE, y que contribuye en cierta medida a la emisión. La presencia de este estado también ha sido descrita para el BA, como un estado en equilibrio con el localmente excitado en disolventes no polares o poco polares.^{9,21} Este estado TCP ha sido descrito como un estado altamente polarizable, generado rápidamente después de la excitación.^{9,24}

La presencia del estado de TCP en la molécula de BAAC en disolventes poco polares, implica que la formación del estado de TC y la separación de cargas comienzan inmediatamente después de la excitación, estos fenómenos no se completan al estar un medio poco polar que no favorece su estabilización.

5.2.1.2. BAAC en solución de Acetonitrilo

Las trazas de fluorescencia del BAAC en función del tiempo, en acetonitrilo para diferentes longitudes de onda de detección se muestran en la figura 5.8. En la solución de acetonitrilo, la fluorescencia resuelta en tiempo presenta un decaimiento diferente al del ciclohexano. En 470 nm (c), se presentan tres componentes de decaimiento, uno rápido de 0.8 ps, seguido de uno de 1.2 ps y finalmente otro de más de 3ns.

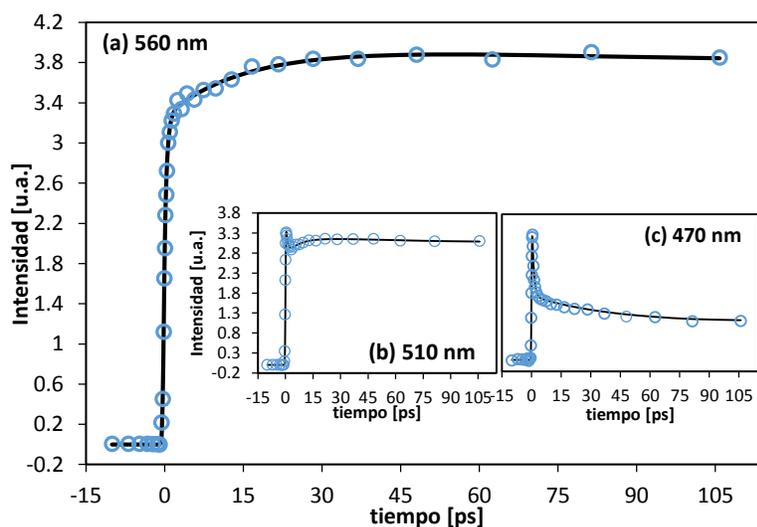


Fig. 5.8. Experimentos de decaimiento de fluorescencia por suma de frecuencias para BAAC en acetonitrilo detectando a (a) 560 nm [$\tau_1 = 12$ ps, $\tau_2 = 0.67$ ps, $\tau_3 < 3$ ns], (b) 510 nm [$\tau_1 = 9.8$ ps, $\tau_2 = 0.95$ ps, $\tau_3 < 3$ ns] y (c) 470 nm [$\tau_1 = 36$ ps, $\tau_2 = 0.82$ ps, $\tau_3 < 3$ ns], $\lambda_{\text{excitación}} = 400$ nm. Las líneas continuas corresponden a los ajustes multiexponenciales del decaimiento ($a_1 e^{-t/\tau_1} + a_2 e^{-t/\tau_2} + a_3 e^{-t/\tau_3}$), convolucionados con la respuesta instrumental gaussiana ($FWHM = 490$ fs).

La forma del decaimiento de la fluorescencia a 510 nm (b), muestra un rápido decaimiento, seguido de una componente con un decaimiento mucho más lento. Los valores de los tiempos de decaimiento para esta longitud de onda son de 0.95 ps, 9.8 ps y otro de más de 3 ns. Por último, en 560 nm, los valores de decaimiento siguen siendo similares, con tres componentes, dos rápidas de 0.5 ps y 11.6 ps, y una de más de 3 ns. Una

vez más, es importante recordar que la expresión multiexponencial es una forma de parametrizar la señales observadas en el experimento y la descripción realizada es referida a esa parametrización. La cuantificación del fenómeno de transferencia de carga se realizará mediante el análisis del corrimiento espectral.

En este caso, el tiempo largo también está asociado al tiempo de vida del estado excitado, mientras que los tiempos cortos se asocian a fenómenos relacionados con la formación del estado de transferencia de carga.

Una vez más, las señales en longitudes de onda menores (470 nm) muestran la rápida desaparición de una señal relacionada con un estado que también deja de emitir radiación. La forma de la traza de 510 nm muestra también la desaparición muy rápida de una señal seguida del aumento o aparición de la señal. Finalmente, en 560 nm, la curva está dominada por el decaimiento de la señal del estado emisor. La forma de las trazas de fluorescencia resuelta en tiempo indican la desaparición de un estado a tiempos cortos seguido de la aparición de otro en escalas temporales mayores.

La evolución espectral para el BAAC en acetonitrilo se muestra en la Fig. 5.8, puede distinguirse que en tiempos iniciales, el espectro de emisión es muy parecido al encontrado para disolventes no polares, presenta un máximo en 480 nm.

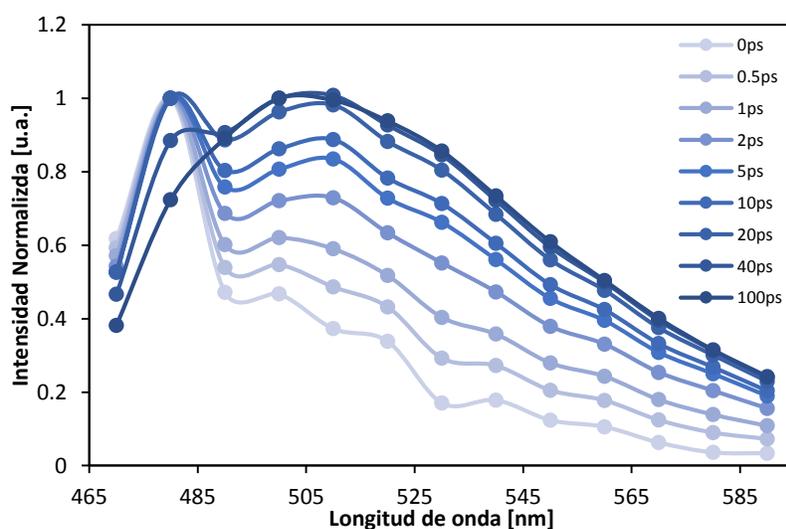


Fig. 5.8. Evolución espectral normalizada para BAAC en acetonitrilo a varios tiempos de retraso.

En tiempos más largos, el espectro presenta un corrimiento progresivo, aumentando la intensidad en la región de 500-510 nm, al mismo tiempo que la banda de 480 nm disminuye en intensidad. Este cambio evidente entre los espectros de emisión a diferentes tiempos, comparados con los relacionados con el estado localmente excitado, aunado al ensanchamiento y corrimiento del máximo de emisión, implican la participación del estado de TC en el proceso.

Este comportamiento indica que en tiempos cercanos a cero el estado emisivo es el estado LE, debido a que existe un cambio en la forma del espectro, pero no hay corrimiento. Otra característica es que se piensa que en ciclohexano el estado emisivo es el LE, una similitud con el mismo podría indicar un comportamiento similar. Después de pocos picosegundos el estado evoluciona a un estado de TC, con un espectro corrido hacia el rojo por aproximadamente 30 nm respecto al inicial. Este espectro resultado de la evolución corresponde con el encontrado en la espectroscopía estática (Fig. 5.1 (b)).

Comparando las evoluciones espectrales para ambos disolventes, es notorio el efecto de la polaridad del disolvente en el cambio del espectro de emisión en el tiempo. Este cambio, más sutil en caso del ciclohexano, se debe al equilibrio que existe entre el estado localmente excitado y el de transferencia de carga parcial, estados correspondientes a los encontrados para BA.^{21,24,26}

5.2.2. Evolución Espectral y Constantes de Rapidez del Proceso

Una descripción de la evolución de los espectros de emisión, debido al corrimiento de los mismos en varios instantes, puede ser obtenida mediante el análisis de la evolución del primer momento espectral, M_1 ,

$$M_1 = \frac{\int I(t, \nu) \nu d\nu}{\int I(t, \nu) d\nu}$$

Esta cantidad M_1 , es interpretada como la frecuencia media de la señal de la banda de emisión, en otras palabras, indica el valor de frecuencia del espectro que mejor representa un valor medio de toda el área del mismo.^{14,18} Es por esto que el cambio del valor del primer momento espectral indica el corrimiento de esta media y por lo tanto, el

grado en el que el sistema ha evolucionado hasta los estados de transferencia de carga. A partir de estos valores es posible determinar las velocidades a las que sucede el corrimiento de los espectros y de cuantas componentes consta.

La evolución del primer momento espectral para ambos disolventes es mostrada en la figura 5.9. Para el ciclohexano, el cambio observado en M_1 en el tiempo, se ajusta a una exponencial simple, con una constante de 4.64 ± 0.10 ps. Por otro lado, el comportamiento de M_1 para el acetonitrilo es apreciablemente diferente, mostrando una evolución ajustada a dos exponenciales, la primera con una constante de 0.92 ± 0.01 ps y la segunda, con un valor de 37.7 ± 1.11 ps.

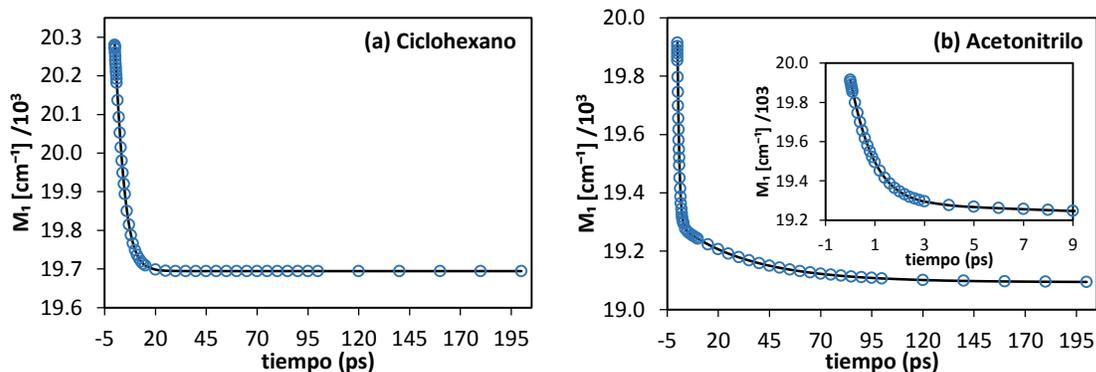


Fig. 5.9. Primer momento espectral (M_1), como función del tiempo para BAAC en (a) ciclohexano y (b) acetonitrilo. Las líneas continuas corresponden a ajustes monoexponencial (a) y biexponencial (b).

La clara diferencia en el comportamiento de M_1 en los dos disolventes, está asociada a un fenómeno adicional en el caso del acetonitrilo, ya que los valores con constantes más pequeñas para cada disolvente, 4.64 ps en ciclohexano y 0.92 ps en acetonitrilo, están relacionadas a los efectos difusivos e inerciales del disolvente al llegar a la nueva conformación electrónica.¹⁴ Estos tiempos resultan similares a los encontrados en el BA por Jurczok *et al.*,¹⁸ donde se muestra que los valores observados experimentalmente para la molécula muestran un componente rápido del orden de centenas de femtosegundos y otro más largo de unos pocos picosegundos en disolventes poco viscosos como metanol. Ambos componentes están relacionados con los movimientos inerciales y difusionales del disolvente encontrados con anterioridad por Maroncelli.¹⁴

Sin embargo, el tiempo de 37.7 ps encontrado en acetonitrilo es tan largo que no puede estar relacionado a cambios en la conformación de la moléculas de disolvente en torno al BAAC, ya que este movimiento es del orden de poco menos de un piconsegundo (0.8 ps aproximadamente).¹⁴ Se asume entonces necesariamente, que esta constante está relacionada a un cambio en la geometría de la molécula de BAAC.

Para la molécula de BA, no se encuentra un decaimiento en esa escala de tiempo, lo que reafirma una coordenada de relajación adicional en el BAAC.^{9,17-18,21-22,24} A partir de la diferencias en las estructuras de ambas moléculas (Fig. 1.1), se concluye que esta coordenada probablemente se refiere al ángulo diedro formado por los anillos de antraceno. En el caso del BA, esta torsión está muy limitada por el impedimento estérico.^{16,25}

La Fig. 5.10 muestra un diagrama del proceso de transferencia de carga en la molécula de BA en acetonitrilo, donde se pueden encontrar diferencias entre los dos modelos, BA y BAAC. En la figura puede observarse que en este sistema después de la absorción de luz el sistema pasa al estado de TC por movimientos del disolvente. Los tiempos de decaimiento encontrados por medidas de absorbancia transitoria²⁴ y medidas de anisotropía²¹, con una resolución temporal de incluso decenas de femtosegundos, indica que existen dos procesos con tiempos de decaimiento de 60 fs y 0.39 ps, respectivamente.^{9,21,24}

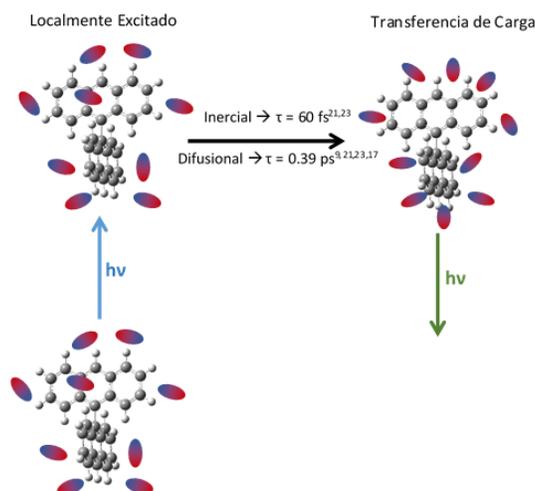


Fig. 5.10. Evolución de la transferencia de carga para BA en acetonitrilo. Se muestran los tiempos de decaimiento de los movimientos del disolvente.

La asignación de los tiempos de decaimiento encontrados a la reorganización del disolvente se debe a la similitud entre éstos y los tiempos característicos encontrados para los dos tipos de movimientos de relajación de los disolventes (inercial y difusional) en torno a una molécula excitada electrónicamente reportados con anterioridad.^{8,11,14}

La molécula de BAAC presenta un comportamiento muy diferente para llegar al estado de transferencia de carga con respecto a BA. Como se muestra en la Fig. 5.11, en disolventes polares como acetonitrilo, el compuesto inicialmente es llevado a un estado LE por la absorción de un fotón, este estado LE puede sufrir una desactivación por fluorescencia. El espectro reconstruido para este estado (negro) muestra un máximo en 480 nm con una estructura vibracional presente.

El estado localmente excitado evoluciona al llamado estado de transferencia de carga parcial, este cambio sucede con un tiempo de decaimiento encontrado en este trabajo de 0.9 ps en acetonitrilo y 4.6 ps en ciclohexano. El estado TCP también puede desactivarse por emisión, obteniendo un espectro (azul) con un corrimiento no apreciable, pero con una pérdida de la estructura vibracional en longitudes de onda entre 500 nm y 530 nm. Esta primera etapa fue asignada a la relajación del disolvente en torno a la molécula de BAAC. La técnica empleada en este trabajo (fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias) no posee una resolución temporal capaz de diferenciar entre los movimientos inerciales y difusionales como la absorbancia transitoria. Sin embargo, los tiempos de decaimiento obtenidos para ambas soluciones se encuentran en intervalos de tiempo relacionados con los movimientos de relajación de cada disolvente.^{8,11,14}

En disolventes poco polares como el ciclohexano, este estado está en equilibrio con el estado LE. Las evidencias que soportan este argumento son principalmente: la constante de velocidad del proceso que es muy grande, lo que implica una barrera energética lo suficientemente pequeña para ser superada térmicamente.^{8,14} Además, el espectro de emisión estático del BAAC en ciclohexano (Fig. 5.1 (b)) puede verse como una superposición de los espectros de emisión de ambos estados, LE y TCP, reforzando la idea de un equilibrio entre los estados.

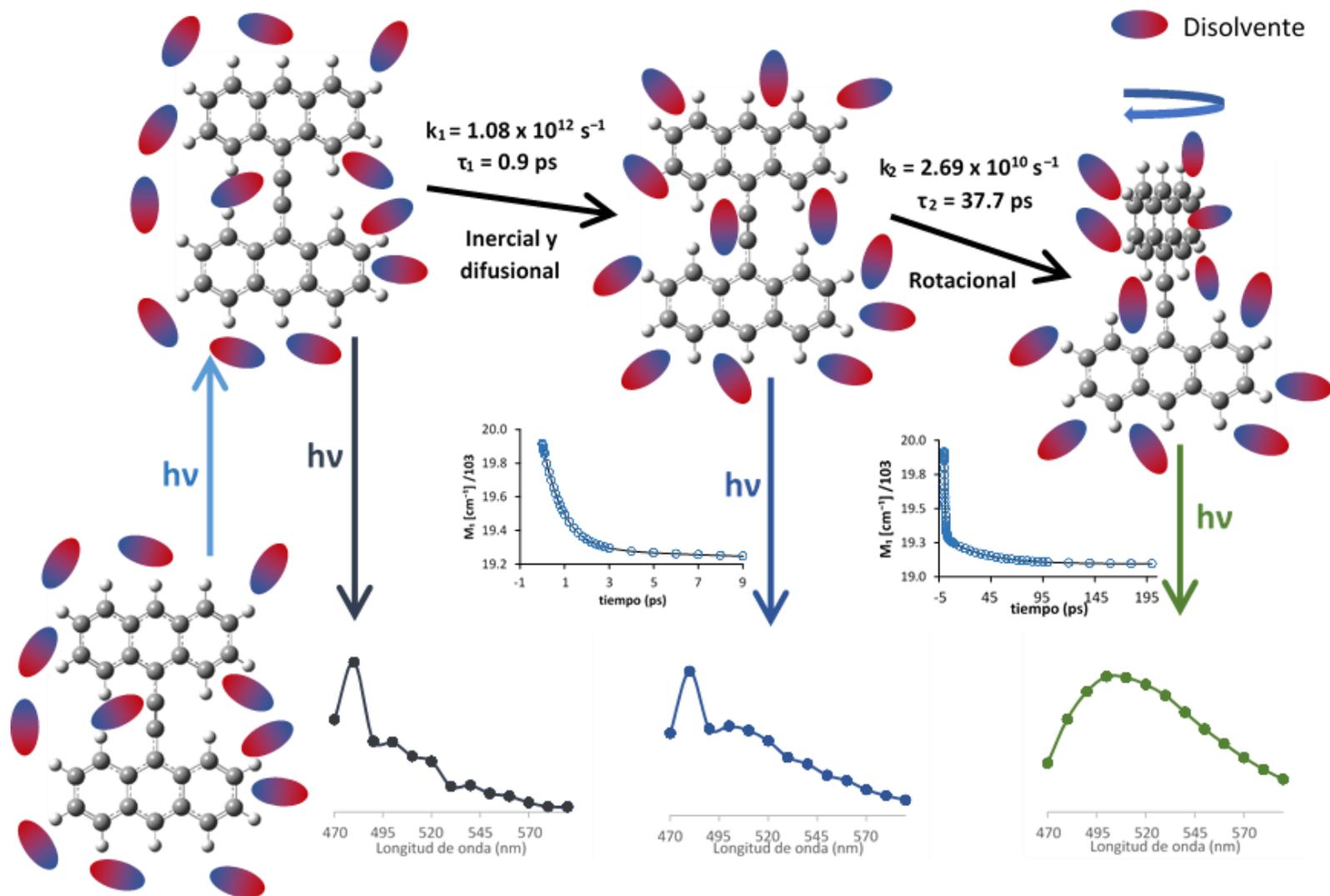


Fig. 5.11. Diagrama de la formación del estado de TC de BAAC en acetonitrilo. Se muestran los espectros de emisión a diferentes tiempos y el cambio en el primer momento espectral (M_1) y las constantes de velocidad y tiempos de decaimiento de cada etapa.

En disolventes polares como acetonitrilo, el estado de TCP logra evolucionar a un estado de TC completa. La existencia de este estado de TC fue comprobada por las medidas de momento dipolar encontradas para el BAAC por el método de Kowski, con un valor cercano a 10 D para el estado excitado, similares a las encontradas para BA de 8 D por medidas de conductividad en microondas^{20,39} y de 20 D a partir de datos solvatocrómicos.¹³

La conversión a este nuevo estado de TC presenta una constante de velocidad con un valor de $2.69 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, menor a la del proceso anterior y no presente en ciclohexano. El espectro de emisión del estado (verde) ya no presenta estructura vibracional y el máximo se ha desplazado a 510 nm. Debido a la escala de tiempo en la que sucede este fenómeno (37.7 ps), no puede ser explicado con algún tipo de movimiento o reorganización del disolvente. Este cambio fue entonces asignado a un cambio en la geometría de la molécula de BAAC en el estado excitado de TCP que promueve la separación de cargas y la aparición del estado de TC. El movimiento de relajación estructural propuesto se sustenta en el tiempo de decaimiento del estado de TCP (37.7 ps), que es demasiado largo para sugerir fluctuaciones pequeñas del sistema. Otro dato que soporta la teoría es que en BA no se observa un proceso en esas escalas temporales, lo que indica que el fenómeno está relacionado con las diferencias entre las moléculas de BAAC y BA. EL BAAC cuenta con un puente de acetileno entre los anillos de antraceno, ausente en BA, que permite una mayor libertad en la rotación de estos anillos, por esto, el tiempo de decaimiento de 37.7 ps está probablemente relacionado con ese movimiento torsional.

5.3. Cálculos Computacionales

Los cálculos obtenidos en este trabajo permiten realizar un análisis del grado de libertad de torsión de los anillos de antraceno en la molécula, además de permitir conocer las energías de los estados y los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas. La información proporcionada por estos estudios ayuda a comprender de mejor manera la libertad de movimiento entre las unidades aromáticas en el BAAC y reafirmar un modelo de relajación estructural sin restricciones de rotación en torno al puente que une a los anillos.

5.3.1. Curvas de Energía Potencial

Las energías obtenidas para las diferentes conformaciones de la molécula de BAAC se presentan en la Fig. 5.12. A partir de las superficies de energía potencial encontradas, se nota una estabilización de la molécula de BAAC en el estado basal al encontrarse rodeada por un disolvente polar como el acetonitrilo, ya que la energía de todas las conformaciones en el disolvente es menor que la de la fase gaseosa.

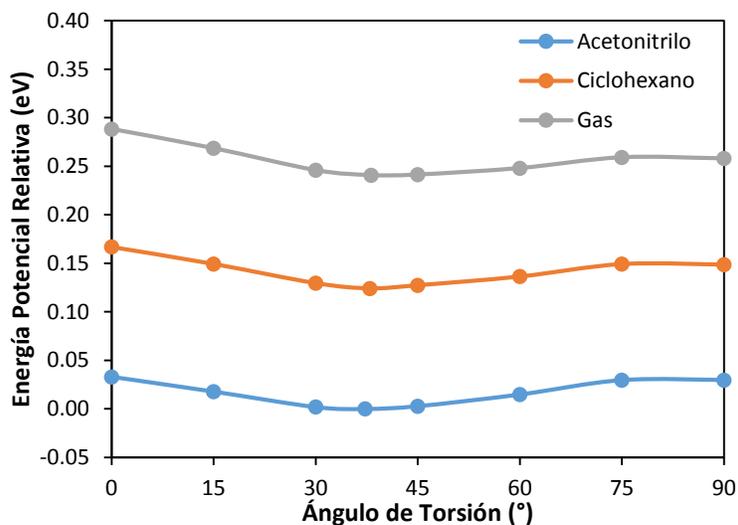


Fig. 5.12. Energía potencial para el estado basal del BAAC en función del ángulo de torsión entre los grupos antrilo en fase gas y soluciones de ciclohexano y acetonitrilo.

Sin embargo, un resultado que establece diferencias entre el BA y BAAC en cuanto a las conformaciones en el estado basal, es la geometría de menor energía de ambas moléculas. Para el BAAC los ángulos entre los anillos en la molécula optimizada fueron 38.12° en fase gas, 37.98° para ciclohexano y 37.28° para acetonitrilo. Este resultado difiere de la conformación con un diedro de 90° entre las unidades de antraceno, encontrado para el BA por Grozema *et al.*,²⁵ y consistentes con los determinados experimentalmente por Rettig¹⁹ y Liptay.²³ Esta diferencia de comportamiento se relaciona con el impedimento estérico presente en BA, el cual desaparece en BAAC.

Los ángulos encontrados también contrastan con las geometrías encontradas por Becker y Jiang por medio de difracción de rayos X para el BAAC, que determinaron una geometría plana para el cristal.²⁹⁻³⁰ Esto puede deberse a que las interacciones entre

moléculas de BAAC muy cercanas provocan el “aplanamiento” de las mismas al empaquetarse en el cristal.

Aunado a esto, la forma del potencial muestra que no existe un gran impedimento energético relacionado a la posición de los anillos, teniendo una barrera de 1.17 kCal/mol entre la geometría optimizada y la forma plana. También existe evidencia de polimorfismo concomitante en el BAAC, teniendo diferentes geometrías posibles en su forma cristalina a partir de las mismas condiciones de cristalización,³² lo que indica la posibilidad de la molécula de BAAC de tener diferentes conformaciones en el cristal y establece la facilidad de la molécula para llevar a cabo una torsión entre los anillos de antraceno. La información proporcionada por estos datos energéticos indica la facilidad de la molécula de BAAC para explorar diferentes conformaciones en el estado basal.

Esta libertad de movimiento confirma la contribución del puente de acetileno en la barrera energética. Esto indica que si la molécula inicialmente se encuentra de forma plana o casi plana, la formación del estado de TC tendría una geometría con una conformación diferente.

5.3.2. Estados y Orbitales Moleculares

Conocer la distribución y tipo de orbitales moleculares en diferentes conformaciones de la molécula de BAAC aporta información acerca de cómo afecta el ángulo diedro el grado de acoplamiento entre las unidades de antraceno y puede dar indicios de la forma en la que la transferencia de carga ocurre. A partir de los datos de la Fig. 5.13, donde se muestran las energías relativas de los orbitales moleculares frontera del BAAC a diferentes conformaciones, y los datos de la tabla 5.1, donde se presentan las superficies de los orbitales frontera correspondientes, se observa la influencia del ángulo de torsión en el comportamiento del sistema.

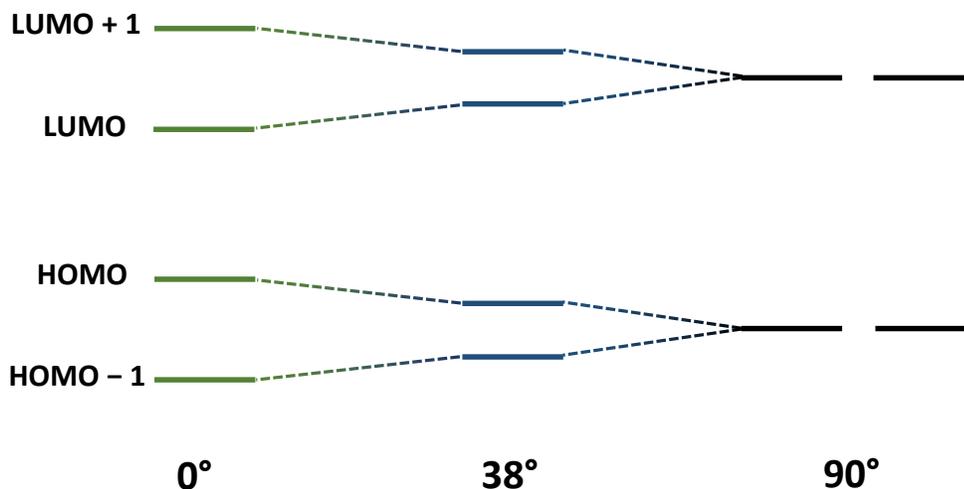
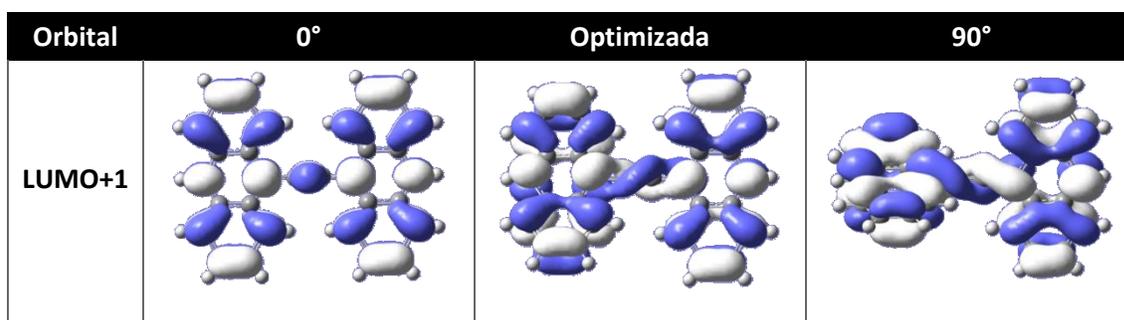


Fig. 5.13. Diagrama de las energías relativas de los orbitales moleculares frontera del BAAc en fase gas a diferentes ángulos diedros entre los planos que contienen a los anillos de antraceno.

En la Fig. 5.13 se aprecia que al aumentar el ángulo entre las unidades de antraceno, los orbitales moleculares más altos ocupados (HOMOs) y los orbitales moleculares más bajos desocupados (LUMOs) sufren una degeneración progresiva hasta que, en una conformación perpendicular, los orbitales son isoenergéticos. Este comportamiento es similar al encontrado en BA,²⁵ e implica que al disminuir el ángulo entre las unidades de antraceno, existe un mayor acoplamiento entre los anillos. Este resultado indica que el cambio en la configuración de la molécula de BAAc no afecta la energía total del sistema. El análisis energético puede complementarse con el de las formas de estos orbitales, que revela el grado de acoplamiento entre los anillos y el tipo de orbitales en cada disposición.



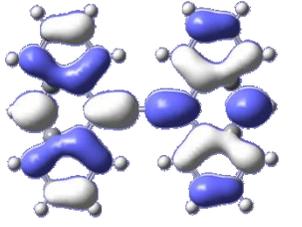
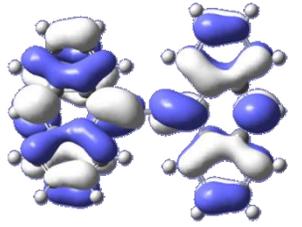
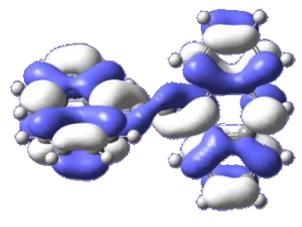
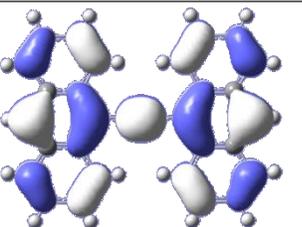
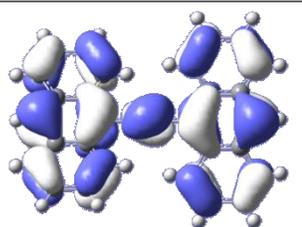
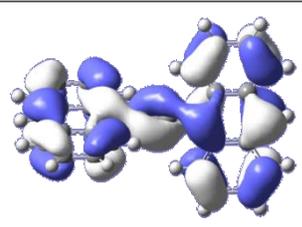
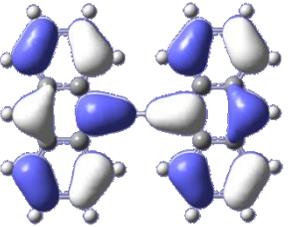
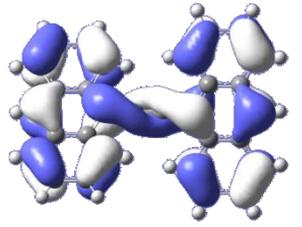
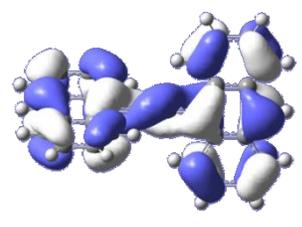
LUMO			
HOMO			
HOMO-1			

Tabla 5.1. Orbitales frontera en el estado basal del BAAC en fase gas para los ángulos diedros entre los anillos de antraceno de 0° , 38.12° (optimizada) y 90° , respectivamente. El valor de la isosuperficie es 0.02.

De las imágenes de los orbitales moleculares de la Tabla 5.1, es posible observar que el grado de traslape entre los átomos del puente de acetileno y el del anillo de antraceno aumenta al disminuir la planaridad del sistema. Estos resultados coinciden con los reportados para el BA en fase gas^{17,25} y en solución,²⁵ que indican una degeneración de los HOMOs y LUMOs en la conformación perpendicular que se pierde al modificar este ángulo, esto mismo ocurre en la molécula de BAAC. Este comportamiento está relacionado con el mayor acoplamiento entre los anillos al disminuir el ángulo de torsión, la interacción comienza a generar orbitales de enlace y antienlace en el puente entre las unidades de antraceno, estos nuevos orbitales, como es de esperarse, presentan diferencias energéticas.

El estudio realizado por Grozema *et al.* en el BA,²⁵ señala que cada uno de los orbitales degenerados HOMOs a 90° están distribuidos sólo en un anillo de antraceno, al igual que los LUMOs. Este tipo de comportamiento, como se muestra en la tabla 5.1, no es observado en BAAC, en el cual los orbitales están extendidos en toda la molécula para todas las

conformaciones. La diferencia puede radicar precisamente en la presencia del puente de acetileno, que extiende la conjugación del sistema incluso en la conformación perpendicular. Esto indica una importante diferencia entre los sistemas y el papel del puente de acetileno en el sistema, además de eliminar el impedimento estérico entre los anillos. Las implicaciones del cambio en la distribución de los OM podrían influir en la velocidad y mecanismo de la formación del estado de TC del BAAC comparado con el BA.

La distribución de los orbitales en el estado basal apoya también la idea de la poca influencia del grado de torsión entre los anillos a la naturaleza del BAAC. Se observa que no existe una diferencia importante de la forma de las superficies de los orbitales moleculares en las tres conformaciones presentadas, por lo que en principio es posible suponer que la excitación electrónica que da origen al estado LE que evoluciona al estado de TC no presenta algún tipo de tendencia hacia alguna geometría particular para que se lleve a cabo. Esto viene del análisis de la barrera energética, cuyo valor es lo suficientemente pequeño para ser superado incluso a temperatura ambiente en solución.

Con los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, complementados con los análisis de datos teóricos, es posible visualizar de una manera detallada el fenómeno de TC en el BAAC. La medición de los valores de momento dipolar en el estado basal y el estado excitado permitieron probar y cuantificar la TC en el estado excitado. La fluorescencia resuelta en tiempo proporciona información acerca de las escalas de tiempo en las que ocurre el fenómeno, además de indicar que sucede en dos etapas que ocurren en tiempos diferentes, con lo que fue posible asignar cada una de estas a fenómenos de reorganización del sistema, tanto inter como intramoleculares. Las superficies de energía potencial reafirman la idea del poco impedimento energético que tiene la molécula para cambiar su conformación en el estado basal, que ayuda a suponer el tipo movimiento intramolecular involucrado en la relajación estructural del estado excitado para generar el de TC. Y los OM mostraron también la influencia de la torsión de los anillos en la distribución de la densidad electrónica en la molécula en el estado basal.

6. Conclusiones

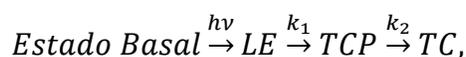
Con base en los resultados obtenidos en el estudio del 1,2-bis(9-antril)acetileno, en estudios de espectroscopía estacionaria y resuelta en tiempo, se puede concluir que:

El BAAC muestra semejanzas con el 9,9'-biantrilo en cuanto a los espectros de emisión y absorción se refiere, confirmando la presencia de un estado de transferencia de carga en BAAC, debido al corrimiento de Stokes y pérdida de la estructura vibroelectrónica encontrados en la emisión en disolventes polares (Fig. 5.3).

El estudio de la dinámica del proceso mediante la emisión resuelta en tiempo mostró que en acetonitrilo, a tiempos cercanos a la excitación, la fluorescencia encontrada para el BAAC corresponde a la emisión del estado localmente excitado, debido a la forma del espectro obtenido. Esto se concluye gracias al corrimiento y pérdida de la estructura vibracional relacionados al estado de transferencia de carga. Los dos fenómenos, movimiento del disolventes y cambio de la geometría, ocurren en las escalas de tiempo que fue posible diferenciar.

La primera componente, la más rápida (0.9 ps), ocurre en escalas de tiempo similares a fenómenos de difusión del disolvente reportados con anterioridad, por lo que se asume que este primer proceso está regulado por el disolvente. La segunda parte de la evolución, la más lenta (37.7 ps) y que además no está presente en BA (con tiempo de 0.39 ps)²⁴ requiere otra explicación, ya que las escalas de tiempo de respuesta del disolvente son mucho menores, lo que relaciona esta componente a una relajación de la estructura del BAAC en el estado excitado, que contribuye a la estabilización del estado de transferencia de carga formado.

Con lo anterior se puede establecer un modelo cinético para el BAAC,



donde la primera etapa está regida por las fluctuaciones en el disolvente y la segunda por un cambio en la conformación de la molécula, que permite la estabilización del estado de TC en disolventes polares.

Los cálculos computacionales confirman un alto grado de libertad de giro en la orientación relativa de los dos anillos de antraceno en la molécula en el estado basal debido a la poca diferencia energética entre las diferentes conformaciones de BAAC. Esto se atribuye a la presencia del puente de acetileno que elimina el impedimento estérico en la molécula comparada con el BA.

Se encontró un nuevo modelo que describe la separación de carga en solución, acompañada de una reducción de la simetría electrónica asociada al cambio de un estado localmente excitado muy polarizable a un estado de transferencia de carga, con escalas de tiempo de formación bien definidas. Estos tiempos encontrados, fueron relacionados a movimientos del disolvente y coordenadas intramoleculares. El puente de acetileno que une los dos anillos de antraceno tiene un papel significativo, dando suficiente separación entre los grupos, lo que reduce las interacciones estéricas, pero también manteniendo el acoplamiento electrónico entre los anillos.

El modelo es una extensión del BA, el cual presenta una restricción conformacional debido al impedimento estérico entre los hidrógenos en los anillos de los grupos antraceno. El sistema BAAC es un sistema que prueba y extiende los modelos de dinámica de transferencia electrónica, donde se involucra una coordenada intramolecular.

7. Referencias

1. Marcus, R. A. Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *438*, 251-259
2. Kosower, E. M.; Huppert, D. Excited State Electron and Proton Transfers. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 127-156
3. Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. Covalent and Noncovalent Phthalocyanine–Carbon Nanostructure Systems: Synthesis, Photoinduced Electron Transfer, and Application to Molecular Photovoltaics. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *110*, 6768-6816
4. Tang, J.; Marcus, R. A. Diffusion-Controlled Electron Transfer Processes and Power-Law Statistics of Fluorescence Intermittency of Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 107401
5. Guasch, J.; Grisanti, L.; Souto, M.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ratera, I.; Painelli, A.; Rovira, C.; Veciana, J. Intra- and Inter-Molecular Charge-Transfer in Aggregates of Tetrathiafulvalene - Triphenylmethyl Radical Derivatives in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**,
6. Rettig, W. Application of a simplified microstructural solvent interaction model to the solvatochromism of twisted intramolecular charge transfer (TICT) states. *J. Mol. Struct.* **1982**, *84*, 303-327
7. Marcus, R. A. Symmetry or asymmetry of kET and iSTMvs. potential curves. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3905-3908
8. Bagchi, B. Dynamics of Solvation and Charge Transfer Reactions in Dipolar Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115-141
9. Asami, N.; Takaya, T.; Yabumoto, S.; Shigeto, S.; Hamaguchi, H.-o.; Iwata, K. Two Different Charge Transfer States of Photoexcited 9,9'-Bianthryl in Polar and Nonpolar Solvents Characterized by Nanosecond Time-Resolved Near-IR Spectroscopy in the 4500–10 500 cm⁻¹ Region. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6351-6355
10. Bakulin, A. A.; Dimitrov, S. D.; Rao, A.; Chow, P. C. Y.; Nielsen, C. B.; Schroeder, B. C.; McCulloch, I.; Bakker, H. J.; Durrant, J. R.; Friend, R. H. Charge-Transfer State Dynamics Following Hole and Electron Transfer in Organic Photovoltaic Devices. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2012**, *4*, 209-215

11. Dahl, K.; Biswas, R.; Ito, N.; Maroncelli, M. Solvent Dependence of the Spectra and Kinetics of Excited-State Charge Transfer in Three (Alkylamino)benzonitriles. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 1563-1585
12. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third ed.; Springer: New York, USA, 2006; p 954.
13. Piet, J. J.; Schuddeboom, W.; Wegewijs, B. R.; Grozema, F. C.; Warman, J. M. Symmetry Breaking in the Relaxed S₁ Excited State of BIANthryl Derivatives in Weakly Polar Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5337-5347
14. Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311-17337
15. Schneider, F.; Lippert, E. Molekülrechnungen zur -Elektronenstruktur von 9,9'-Dianthryl. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 624-630
16. Schneider, F.; Lippert, E. Elektronenspektren und Elektronenstruktur von 9,9'-Dianthryl. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1155-1160
17. Grabner, G.; Rechthaler, K.; Köhler, G. Two-State Model for the Photophysics of 9,9'-Bianthryl. Fluorescence, Transient-Absorption, and Semiempirical Studies†. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, *102*, 689-696
18. Jurczok, M.; Gustavsson, T.; Mialocq, J.-C.; Rettig, W. Electron transfer and solvation in 9,9'-bianthryl and derivatives: a sub-ps fluorescence upconversion study. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 357-366
19. Rettig, W.; Zander, M. Broken Symmetry in Excited States of 9,9'-Bianthryl. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* **1983**, *87*, 1143-1149
20. Subaric-Leitis, A.; Monte, C.; Roggan, A.; Rettig, W.; Zimmermann, P.; Heinze, J. Torsional band assignment and intramolecular twist potential of 9,9'-bianthryl and its 10-cyano derivative in a free jet. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4543
21. Takaya, T.; Hamaguchi, H.-o.; Iwata, K. Femtosecond time-resolved absorption anisotropy spectroscopy on 9,9[^{sup} [prime]]-bianthryl: Detection of partial intramolecular charge transfer in polar and nonpolar solvents. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 014501-9

22. Takaya, T.; Hamaguchi, H.-o.; Kuroda, H.; Iwata, K. Femtosecond electron transfer dynamics of 9,9'-bianthryl in acetonitrile as studied by time-resolved near-infrared absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 210-214
23. Wortmann, R.; Elich, K.; Lebus, S.; Liptay, W. Experimental determination of the S1 torsional potential of 9,9'-bianthryl in 2-methyl-butane by simultaneous Franck–Condon and band shape analysis of temperature dependent optical fluorescence spectra. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6371
24. Kovalenko, S. A.; Pérez Lustres, J. L.; Ernsting, N. P.; Rettig, W. Photoinduced Electron Transfer in Bianthryl and Cyanobianthryl in Solution: The Case for a High-Frequency Intramolecular Reaction Coordinate. *J. Phys. Chem. A.* **2003**, *107*, 10228-10232
25. Grozema, F. C.; Swart, M.; Zijlstra, R. W. J.; Piet, J. J.; Siebbeles, L. D. A.; van Duijnen, P. T. QM/MM Study of the Role of the Solvent in the Formation of the Charge Separated Excited State in 9,9'-Bianthryl. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11019-11028
26. Kang, T. J.; Jarzeba, W.; Barbara, P. F.; Fonseca, T. A photodynamical model for the excited state electron transfer of bianthryl and related molecules. *Chem. Phys.* **1990**, *149*, 81-95
27. Kang, T. J.; Kahlow, M. A.; Giser, D.; Swallen, S.; Nagarajan, V.; Jarzeba, W.; Barbara, P. F. Dynamic solvent effects in the electron-transfer kinetics of S1 bianthryls. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6800-6807
28. Li, X.; Maroncelli, M. Solvent-Controlled Electron Transfer in Crystal Violet Lactone. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *115*, 3746-3754
29. Becker, H. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. Molecular geometry of 1,2-bis(9-anthryl)acetylene. *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 1567-70
30. Jiang, L.; Gao, J.; Wang, E.; Li, H.; Wang, Z.; Hu, W.; Jiang, L. Organic Single-Crystalline Ribbons of a Rigid “H”-type Anthracene Derivative and High-Performance, Short-Channel Field-Effect Transistors of Individual Micro/Nanometer-Sized Ribbons Fabricated by an “Organic Ribbon Mask” Technique. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*. **2008**, *20*, 2735-2740
31. Gutierrez-Arzaluz, L.; Guarín, C.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peón, J. Dynamics of the Formation of a Charge Transfer State in 1,2-bis(9-anthryl)acetylene in Polar Solvents: Symmetry Reduction with the Participation of an Intramolecular Torsional Coordinate. *Submitted*. **2013**
32. Goldstein, R. Concomitant polymorphism in 1,2-bis(9-anthryl)acetylene. *Honors Theses*, Colby College, Waterville, ME, 2007.

33. Klessinger, M.; Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH Publishers: USA, 1995.
34. Rohatgi-Mukherjee, K. K., *Fundamentals of Photochemistry*. Second ed.; New Age International: Calcutta: India, 1997.
35. Requena, A.; Zúñiga, J., *Espectroscopía*. Pearson Educación: Madrid, 2004.
36. Rettig, W. Photophysical and Photochemical Switches Based on Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) States. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **1988**, *B 45*, 145-149
37. Pavlovich, V. S. Solvatochromism and Nonradiative Decay of Intramolecular Charge-Transfer Excited States: Bands-of-Energy Model, Thermodynamics, and Self-Organization. *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 4081-4093
38. Verhoeven, J. W. On the role of spin correlation in the formation, decay, and detection of long-lived, intramolecular charge-transfer states. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* **2006**, *7*, 40-60
39. Toubanc, D. B.; Fessenden, R. W.; Hitachi, A. Rapid polarity reversal in the charge-transfer excited state of 9,9'-bianthryl. *The Journal of Physical Chemistry.* **1989**, *93*, 2893-2896
40. Kawski, A. On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. *Zeitschrift für Naturforschung.* **2002**, *57a*, 255-262
41. Wiośetek-Reske, A. M.; Wysocki, S.; Bąk, G. W. Determination of dipole moment in the ground and excited state by experimental and theoretical methods of N-nonyl acridine orange. *Spectrochim. Acta, Part A.* **2005**, *62*, 1172-1178
42. Eisfeld, W.; Morokuma, K. A detailed study on the symmetry breaking and its effect on the potential surface of NO₃. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*
43. Lin, J.-C.; Taylor, P. L. Symmetry-breaking schemes for the Potts model on a Bethe lattice. *Physical Review B.* **1993**, *48*, 7216-7220
44. Susumu, K.; Kunitomo, K.; Segawa, H.; Shimidzu, T. Control of photophysical properties of "wheel-and-axle-type" phosphorus (V) porphyrin dimers by electronic symmetry breaking. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **1995**, *92*, 39-46
45. Abramczyk, H., *Introduction to Laser Spectroscopy*. First ed.; ELSEVIER: Amsterdam

Netherlands, 2005; p 10-13.

46. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Second ed.; Springer Sciences: USA, 2005.
47. Lewars, E., *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. Second ed.; Kluwer Academics: USA, 2004; p 1-5.
48. Cramer, C. J., *Essential of Computational Chemistry*. Second ed.; John Wiley & Sons: England, 2004; p 5-9.
49. Koch, W.; Holthouse, M. C., *A Chemist Guide to Density Functional Theory*. Second ed.; Wiley-VHC: Germany, 2001.
50. Parr, R. P.; Yang, W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: USA, 1989.
51. Grozema, F. C.; Berlin, Y. A.; Siebbeles, L. D. A.; Ratner, M. A. Effect of Electrostatic Interactions and Dynamic Disorder on the Distance Dependence of Charge Transfer in Donor–Bridge–Acceptor Systems†. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2010**, *114*, 14564-14571
52. Li, H.; Pan, S.; Wang, X.; Li, Z.; Tang, H.; Zheng, R. A study on photo-induced intramolecular electron-transfer in fullerene-benzothiadiazole-triphenylamine using time-dependent density functional theory. *Organic Electronics*. **2013**, *14*, 105-114
53. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*. **1993**, *98*, 5648-5652
54. Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R.; Cheeseman, J. R.; Frisch, M. J.; Devlin, F. J.; Gabriel, S.; Stephens, P. J. Polarizable Continuum Model (PCM) Calculations of Solvent Effects on Optical Rotations of Chiral Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2002**, *106*, 6102-6113
55. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*. **2005**, *105*, 2999-3094
56. Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-Nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A*. **2011**, *115*, 8335-8343

57. Xiao, Q.; Ranasinghe, R. T.; Tang, A. M. P.; Brown, T. Naphthalenyl- and anthracenyl-ethynyl dT analogues as base discriminating fluorescent nucleosides and intramolecular energy transfer donors in oligonucleotide probes. *Tetrahedron*. **2007**, *63*, 3483-3490
58. Schmieder, K.; Levitus, M.; Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A. Photophysical Properties of Coplanar and Twisted 1,4-Bis(9-ethynylanthracenyl)benzene. Rotational Equilibration in the Excited States of Diaryalkynes. *J. Phys. Chem. A*. **2002**, *106*, 1551-1556