



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

“Dinámica de estados excitados en compuestos poliaromáticos nitrados”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RODRIGO MORALES CUETO



TUTOR: Dr. Jorge Peón Peralta

AÑO: 2008

Agradecimientos

A mi profesor, tutor y mentor el Dr. Jorge Peón Peralta por invitarme a crear conocimiento dentro del maravilloso mundo de la Química Física bajo su sabio consejo, firme dirección e incondicional apoyo.

Al proyecto del CONACYT 42663-Q, para construir el laboratorio de espectroscopía láser en el Instituto de Química de la UNAM.

Por el donativo del Consejo de la Investigación Científica para adquirir equipos para el mismo laboratorio.

Se agradece el apoyo PAPIIT IN212907 para el mantenimiento y operación del laboratorio en donde se realizó esta tesis.

Se agradece la distinción que el Dr. Ahmed Zewail, del Instituto de Tecnología de California (Caltech), hizo al Instituto de Química al donar varios de los equipos y componentes ópticos para equipar el laboratorio.

A la Lic. Pilar Morales Cueto por la donación del equipo de cómputo personal.

Al CONACYT por la beca para estudios de doctorado.

A mi padre Dr Federico Morales Montes de Oca por su entusiasmo.

.

Resumen

Los compuestos poliaromáticos nitrados (NPAHs, *nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons*) son compuestos cuya fotoquímica y fotofísica difiere drásticamente de aquella de sus contrapartes sin el sustituyente nitro. Como quedará demostrado en esta tesis, esta diferencia radica en la existencia de estados electrónicos excitados superiores, de multiplicidad triplete, que se encuentran prácticamente a la misma energía que el primer estado singulete excitado (al cual se accede mediante la absorción de luz). Dichos estados tipo triplete, con carácter $n-\pi^*$, se encuentran fuertemente acoplados con el estado singulete de menor energía (S_1) de carácter $\pi-\pi^*$ mediante la interacción espín-orbital. Esta interacción hace que el sistema molecular, una vez ubicado en el estado S_1 por la absorción de un fotón, evolucione rápidamente hacia el estado triplete mencionado (actuando este último como un triplete receptor). Previo a los estudios que se incluyen en esta tesis, los estados singulete S_1 de los NPAHs jamás habían sido detectados, debido precisamente a su rápida conversión de multiplicidad. Gracias a la instalación de la técnica de fluorescencia con resolución de femtosegundos, que también se incluye en este trabajo, fue posible caracterizar la dinámica de estos estados. Además, las mediciones permitieron entender cómo esta rápida conversión determina la fotoquímica primaria de todos los compuestos aromáticos nitrados al competir cinéticamente con la disociación fotoinducida del radical NO.

Los resultados obtenidos con las mediciones de fluorescencia en femtosegundos indican que el tiempo de vida de los singuletes excitados puede

ser de tan solo 50 fs, como es el caso del 1-nitronaftaleno. Con lo que este compuesto, hoy en día, se cataloga como el que tiene la conversión de multiplicidad más rápida de cualquier molécula orgánica. El resto de los NPAHs estudiados también tienen una conversión singulete-triplete sumamente acelerada con constantes de velocidad de entre 10^{11} y 10^{13} s⁻¹. Exceptuando al 1-nitronaftaleno, en la serie de NPAHs estudiados: 9-nitroantraceno, 1-nitropireno, 3-nitrofluoranteno, y el 6-nitrocriseno, se observó que el decaimiento de la población en el estado S₁ obedece a una cinética biexponencial. Junto con una serie de experimentos donde se varió la energía de excitación y otros donde se midió la anisotropía de la emisión, se concluyó que dentro del mismo estado S₁, existe un proceso de cambio estructural que ocurre en paralelo con el cambio de multiplicidad de espín.

Los resultados reportados son sumamente significativos en el área de la fotoquímica, pues representan la primera descripción de un sistema donde el cambio de multiplicidad de espín es lo suficientemente rápido como para competir y limitar procesos fotoreactivos.

Abstract

Primary photochemical processes in aromatic nitrated compounds are studied using fluorescence up-conversion technique in femtosecond time-scale (10^{-15} s). Usually, once a chemical compound is promoted to a dissociative excited state, fragmentation takes place; aromatic nitrated compounds do not follow such prediction. Steady state spectroscopy of these compounds show a high efficiency of triplet formation instead of chemical photodissociation. Excited state dynamics of singlet state studied by fluorescence up-conversion revealed a very short half life in the order of femtoseconds. This means that once the molecule is promoted to the excited state an intersystem crossing photophysical process singlet-triplet takes place, overcoming the photodissociative pathway. Singlet-triplet transition is a forbidden process as selection rules states, and is remarkable that such a process overwhelms a dissociative process. El-Sayed rules summarize some practical criteria to predict if multiplicity exchange kinetics, as intersystem crossing, is enhanced. Several requisites between initial and receiver states as an energy gap $E_{S1}-E_{Tn}$ of zero, a change of configuration, e.g. $(\pi-\pi^*) \rightarrow (n-\pi^*)$, and a large number of available energy levels (density of states) provided by the receiver state T_n are apparently fulfilled. This means that the intersystem crossing rate for aromatic nitrated compounds is the fastest ever measured among organic compounds and thus capable to compete versus direct photodissociation.

Indice

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Indice	vii
1. Antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.2 Dinámica de Generación de una Molécula en el Estado Excitado	3
1.3 Dinámica de Estados Excitados en Moléculas Orgánicas	16
1.3.1 Conversión no radiativa entre Estados Singulete y Triplete	19
1.4 Dinámica de Estados Excitados en Fotoquímica de Moléculas Orgánicas de Capa Cerrada	21
1.5 Cinética de los Procesos Fotofísicos en Moléculas Orgánicas	23
1.6 Estados Excitados en los Compuestos NPAHs	28
1.7 Competencia entre el Proceso CES y la Fotodisociación en NPAHs	29
1.8 Reglas de El-Sayed	31
1.9 Espectroscopía Óptica de Compuestos NPAHs	32
1.9.1 Estudios Espectroscópicos en 9-nitroantraceno (9NA)	33
1.9.2 Estudios Espectroscópicos en 1-nitronaftaleno (1NN)	34
1.9.3 Estudios Espectroscópicos en 1-nitropireno (1NP)	35
1.10 Importancia de los compuestos NPAH en la química atmosférica	36
1.11 Objetivos	39
Referencias	40
2. Metodología experimental	43
2.1 Introducción	43
2.2 Descripción detallada de la técnica de Fluorescencia por Suma de Frecuencias	46

2.3 Tratamiento de la Señal Proporcional a la Fluorescencia	48
2.4 Obtención del Perfil de Dinámica de Fluorescencia	47
2.5 Obtención de la Función de Respuesta del Instrumento	51
2.6 Condiciones Experimentales	53
Referencias	55
3. Resultados Experimentales	57
3.1 Introducción a los Resultados	57
3.2 Resultados 1-nitronaftaleno (1NN)	58
3.3 Resultados 9-nitroantraceno (9NA)	66
3.4 Resultados 3-nitrofluoranteno (3NF) y 6-nitrocriseno (6NC)	73
3.5 Resultados 1-nitropireno (1NP)	83
3.6 Resultados de los Experimentos Adicionales con 1NP	100
4. Discusión de Resultados	105
4.1 Introducción	105
4.2 Transiciones Electrónicas del Espectro de Absorción del 1NN	105
4.3 Discusión del Decaimiento de Fluorescencia del 1NN	112
4.4 Decaimiento Biexponencial de Fluorescencia en 9NA, 3NF, 6NC y 1NP	119
4.5 Resultados de los Experimentos Adicionales: Variación de la Energía de Excitación, de la Concentración y cambio del disolvente con 1NP	126
4.6 Simulación de la cinética de decaimiento de fluorescencia de 1NP	127
4.7 Competencia entre la fotodisociación y conversión al triplete en NPAH	130
4.8 Impacto del Trabajo de Tesis en la Actividad Científica reciente	134
Conclusiones	136
Referencias	138

APÉNDICES

Apéndice 1 Principios de la Generación de Pulsos Láser Ultracortos	139
Apéndice 2 Teoría de Anisotropía de Fluorescencia	157
Apéndice 3 Equipos utilizados en la realización de esta Tesis	165
Apéndice 4 Condición de ajuste de fases (<i>phase matching</i>)	169
Apéndice 5 Desconvolución de la Señal de Fluorescencia	183
Apéndice 6 Amplificación de Señales Moduladas Fijas (<i>Lock-In</i>)	195
Apéndice 7 GDD y Dispersión Temporal de Pulsos Ultracortos	199
Apéndice 8 Trabajo Publicado: <i>Journal of Physical Chemistry A</i> 2007 , 111, pp 552-557 : <i>Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion</i>	205
Apéndice 9 Solución al Esquema Cinético del Decaimiento de Fluorescencia	211
Apéndice 10 Población del Estado Excitado S ₁ y Decaimiento de Fluorescencia	217

1 Antecedentes

1.1 Introducción

La excitación electrónica de una molécula en su estado base debida a la interacción con un pulso de luz, cambia súbitamente la superficie de potencial a una nueva fuera de su situación de equilibrio¹ (transición vertical[†]). Debido a esto, la relajación y la evolución de la molécula en la nueva superficie de energía potencial (la del estado excitado, generalmente de multiplicidad singulete) ocurre en la escala de tiempo del movimiento atómico, esto es, en el orden de algunas decenas de femtosegundos² ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Este movimiento nuclear puede redundar en una reacción fotoquímica, en aquellos casos donde el movimiento nuclear se realiza a lo largo de una trayectoria reactiva (fotoisomerización o fotodisociación)³.

Por otro lado, una vez que una molécula ha absorbido luz y se ha colocado en un estado electrónico energético superior, además de la evolución de los núcleos que se indicó en el párrafo anterior, es posible que el compuesto cambie de manera espontánea de estado electrónico, incluso con posibilidad de evolucionar hacia un estado de multiplicidad de espín diferente. Debido a las reglas de selección intrínsecas, estos cambios de multiplicidad (por ejemplo, de un singulete excitado hacia un estado triplete) se dice que son prohibidas y, por lo mismo, ocurren generalmente con constantes de velocidad del orden de 10^8 a 10^6 s^{-1} . Por esto, hasta antes de los experimentos que se reportan en esta tesis, no existen en la literatura reportes de ningún sistema molecular donde el cambio de multiplicidad ocurra en tiempos comparables con los de los procesos fotoreactivos primarios (isomerización o disociación en la superficie de energía potencial excitada original). El hallazgo sienta el primer precedente científico sobre este hecho.

En esta tesis se describirán sistemas moleculares en los que, debido a un ordenamiento energético particular de los estados excitados involucrados en la

[†] La transición vertical se refiere a que si consideramos que los núcleos atómicos tienen unas 2000 veces más masa que los electrones que componen a un sistema molecular, entonces la geometría del estado base es prácticamente igual a la del estado excitado. Esta aproximación recibe el nombre de Born-Oppenheimer.

desactivación, singuletes y tripletes superiores, el cambio de multiplicidad molecular (del primer singulete excitado a un triplete superior $S_1 \rightarrow T_n$) en los compuestos estudiados ocurre con constantes cinéticas del orden de hasta 10^{14} s^{-1} , tres órdenes de magnitud mayores a las de sistemas aromáticos más rápidos estudiados hasta ahora⁴. Con lo cual, el cambio de multiplicidad puede competir cinéticamente con procesos reactivos primarios (fotodisociaciones y fotoisomerizaciones)⁵. Los compuestos donde ocurre esta muy particularmente acelerada conversión $S_1 \rightarrow T_n$ son moléculas con un grupo nitro directamente unido a un sistema aromático, que extiende su conjugación. Como se describirá más adelante, la presencia de los orbitales de no enlace “n” del grupo nitro juegan un papel central en estos fenómenos.

Según se indicaba en el segundo párrafo, debido a las escalas de tiempo involucradas, la elucidación directa de estos fenómenos requirió de una resolución temporal comparable con la del movimiento atómico. Gracias a la reciente instalación del laboratorio de espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM, fue posible realizar por primera ocasión, la detección y el seguimiento de los estados singuletes excitados precursores de la fotoquímica de los compuestos aromáticos nitrados (estado S_1 participante en la conversión $S_1 \rightarrow T_n$ ultrarrápida).

En este capítulo se introducen algunos conceptos básicos de fotofísica y fotoquímica empleando modelos sencillos de dos electrones. Además, se presentan antecedentes sobre la importancia ambiental y la fotoreactividad de los compuestos poliaromáticos nitrados. En el segundo capítulo, se realizará una presentación de la técnica espectroscópica empleada: La resolución de fluorescencia en la escala de femtosegundos por el método de suma de frecuencias. Los resultados y la discusión corresponden a los capítulos 3 y 4, respectivamente. Adicionalmente, se presentan al final de la tesis diez apéndices donde se ejemplifican una serie de conceptos y cálculos de relevancia en el área de la espectroscopia láser con resolución de femtosegundos. Estos apéndices tienen el objeto de ofrecer una explicación detallada del equipo y de las técnicas utilizadas en la tesis sin interrumpir el tema de exposición, y difundir algunos

fundamentos de espectroscopía óptica de alta resolución temporal entre la comunidad científica interesada en el tema.

1.2 Dinámica de Generación de una Molécula en el Estado Excitado

El concepto de molécula define la identidad química. El estado energético mínimo se conoce como el estado base y se dice que es químicamente estable.

En Química Analítica, la concentración molecular es determinada generalmente en el estado base con un nivel de incertidumbre definido por la resolución de los instrumentos de medición.

Las Ciencias Químicas están avocadas al estudio de la transformación de la materia, la causa del cambio, los posibles mecanismos y la razón del rendimiento de una reacción química. La aproximación más frecuentemente recurrida del estado energético estable de una molécula modelo se da mediante la llamada Ecuación de Schroedinger⁶ independiente del tiempo mostrada en E 1.1.

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad \mathbf{E\ 1.1}$$

Donde **H** se refiere al operador Hamiltoniano que al actuar sobre la llamada función de onda ψ nos devuelve el valor de la energía E multiplicada por la misma ψ . Esto está regido por el primer postulado de la mecánica cuántica que establece que cualquier información sobre un sistema de partículas subatómicas, como lo es una molécula, se puede obtener al construir un operador **A** tal que al ser aplicado sobre una familia de ecuaciones propias del operador ψ_i , se obtiene el valor propio a multiplicado por la misma función.

E 1.1 se deriva de la Ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo⁷ que se muestra a continuación,

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = \mathbf{H}\psi(r,t) \quad \mathbf{E\ 1.2}$$

Cuando el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, caso de la mayoría de los sistemas moleculares de interés en Química Física⁸, podemos

separar la ecuación de onda $\psi(r,t)$ en dos partes que dependan, respectivamente, de la posición de las partículas y del tiempo[‡],

$$\psi(r,t) = \varphi(r)f(t) \quad \text{E 1.3}$$

La expresión anterior puede ser sustituida en E 1.2 y ambos lados de la ecuación divididos entre $\varphi(r) f(t)$,

$$\frac{1}{\varphi(r)} \cdot \mathbf{H}\varphi(r) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} \quad \text{E 1.4}$$

Si el Hamiltoniano no contiene al tiempo explícitamente, como es el caso de la mayoría de los sistemas moleculares estudiados en Química Física, la parte izquierda de E 1.4 es función solamente de r y la parte derecha solamente de t , y ambas partes iguales a una constante. Si llamamos a esta constante E obtenemos la expresión E 1.1 para la parte espacial. Para la parte temporal,

$$\frac{df(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} E f(t) \quad \text{E 1.5}$$

E 1.5 se puede integrar como sigue,

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad \text{E 1.6}$$

De tal manera que $\psi(r,t)$ es de la forma,

$$\psi(r,t) = \varphi(r) e^{-iEt/\hbar} \quad \text{E 1.7}$$

Utilizando la relación $E = h\nu = \hbar\omega$, con ω como la frecuencia angular, la expresión anterior se puede reescribir,

$$\psi(r,t) = \varphi(r) e^{-i\omega t} \quad \text{E 1.8}$$

La solución para E 1.1 es un conjunto de funciones propias (llamado conjunto completo), por lo que generalmente E 1.8 se expresa de la siguiente manera,

$$\psi(r,t) = \sum \varphi_n(r) e^{-i\omega_n t} \quad \text{E 1.9}$$

Es importante señalar que cualquier combinación lineal de funciones propias es también solución de E 1.1. Por ejemplo en la combinación lineal,

$$\Psi = c_1\varphi_1 e^{-iE_1 t/\hbar} + c_2\varphi_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \quad \text{E 1.10}$$

[‡] De momento, con objeto de claridad en el desarrollo, únicamente incluiremos estas variables.

Los coeficientes de cada φ_n son conocidos como amplitudes de probabilidad, cuyos cuadrados representan la probabilidad de obtener los distintos valores propios del operador cuando el estado del sistema está descrito por la función de onda respectiva.

Cuando el sistema se encuentra en uno de los estados propios expresados en E 1.9 al hacer la siguiente operación,

$$\Psi_n^*(r,t)\Psi_n(r,t)=\varphi_n^*(r) e^{iE_n t/\hbar} \varphi_n(r) e^{-iE_n t/\hbar} dr = \varphi_n^*(r) \varphi_n(r) dr \quad \mathbf{E\ 1.11}$$

Obtenemos que la densidad de probabilidad es independiente del tiempo⁹. Es por ello que a $\varphi_n(r)$ se les conocen como funciones de onda del estado estacionario. En Química estos estados son de gran importancia, ya que son las funciones que definen los orbitales, y, por ello, la reactividad química molecular. Desde un punto de vista de Mecánica Cuántica, la espectroscopía estudia el fenómeno en donde un sistema al ser perturbado cambia de un estado estacionario a otro. Una buena aproximación es proporcionada por la teoría de perturbaciones¹⁰ que se desarrollará enseguida.

Cuando la radiación electromagnética interactúa con un sistema de partículas cargadas, tal como son los constituyentes de átomos y moléculas, los campos eléctrico y magnético pueden inducir transiciones entre los diferentes estados cuánticos del sistema. El sistema sin perturbar puede ser descrito por la Ecuación de Schroedinger independiente del tiempo,

$$\mathbf{H}^{(0)}(r)\varphi_n^{(0)}(r) = E_n^{(0)}\varphi_n^{(0)}(r) \quad \mathbf{E1.12}$$

Con los superíndices cero como el sistema sin perturbar, llamado solución de orden cero. La radiación electromagnética produce una perturbación dependiente del tiempo y el Hamiltoniano respectivo puede escribirse, en general, como $\mathbf{H}'(r,t)$. El Hamiltoniano para el sistema bajo interacción se escribe,

$$\mathbf{H}(r,t) = \mathbf{H}^{(0)}(r) + \mathbf{H}'(r,t) \quad \mathbf{E\ 1.13}$$

La probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}(t)$ expresa la probabilidad de que, como resultado de la interacción del sistema con la radiación electromagnética,

la función de onda $\psi(r,t)$ evolucione con el tiempo desde el estado inicial $\varphi_n(r)$ hasta un estado estacionario distinto $\varphi_m(r)$ [§].

Para ello es necesario utilizar la Ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo, E 1.1, en donde sustituimos con el operador Hamiltoniano total, E 1.13,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r,t)}{\partial t} = [\mathbf{H}(0)(r) + \mathbf{H}'(r,t)] \psi(r,t) \quad \text{E 1.14}$$

Para resolver la ecuación anterior, expresamos la función de onda $\psi(r,t)$, como una combinación lineal de los estados estacionarios del sistema sin perturbar $\varphi_n^{(0)}(r) e^{iE_n^{(0)}t/\hbar}$, con lo que la función de onda queda,

$$\psi(r,t) = \sum c_n(t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \quad \text{E 1.15}$$

Como puede observarse, los coeficientes en E 1.15 varían con el tiempo, a diferencia del caso en E 1.10, cuando el Hamiltoniano total es temporalmente independiente. Entonces, E 1.15 puede sustituirse en E 1.14 para obtener,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} = [\mathbf{H}(r)^{(0)} + \mathbf{H}'(r,t)] \sum_n c_n(t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \quad \text{E 1.16}$$

El desarrollo de ambos lados de la ecuación da,

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} + \sum_n c_n(t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} E_n^{(0)} \\ = \sum_n c_n(t) E_n^{(0)} \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} + \sum_n c_n(t) \mathbf{H}'(r,t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \end{aligned} \quad \text{E 1.17}$$

E 1.1 ha sido usada en el primer término a la derecha del signo igual. Es de notar que este término es idéntico al segundo término a la izquierda del signo igual. Es decir, ambos se cancelan para obtener,

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} = \sum_n c_n(t) \mathbf{H}'(r,t) \varphi_n^{(0)}(r) e^{-iE_n^{(0)}t/\hbar} \quad \text{E 1.18}$$

Si multiplicamos la expresión anterior por la conjugada compleja de alguna función propia del sistema de orden cero, $\varphi_m^{(0)*}$, y al integrar sobre todo el

[§] No confundir la notación de φ_n (función enésima), con φ_n , conjunto de funciones propias del sistema con solución de orden cero en el nivel electrónico n .

espacio, obtenemos un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para los coeficientes $c_m(t)$,

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) \mathbf{H}'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{E 1.19}$$

Con,

$$\omega_{mn} = \frac{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}{\hbar} \quad \text{E 1.20}$$

y,

$$\mathbf{H}'_{mn}(t) = \langle \varphi_m^{(0)} | \mathbf{H}'(r, t) | \varphi_n^{(0)} \rangle \quad \text{E 1.21}$$

En el desarrollo no hemos hecho ninguna aproximación, por lo que el sistema de ecuaciones diferenciales planteado en E 1.19 es equivalente a escribir la Ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo.

Ahora conviene plantear cambios en los coeficientes de desarrollo al transcurrir el tiempo¹⁰. Por ejemplo, a $t = 0$, el sistema se encuentra en el estado estacionario $\varphi_n^{(0)}(r)$ por lo que se cumple que,

$$\psi(r, 0) = \varphi_n^{(0)}(r) \quad \text{E 1.22}$$

Lo que significa que los valores iniciales en el desarrollo de E 1.15 para la función de onda son,

$$c_n(0) = 1 \quad \text{E 1.23}$$

$$c_m(0) = 0 \quad m \neq n \quad \text{E 1.24}$$

Si la perturbación \mathbf{H}' es muy pequeña, entonces el valor de los coeficientes $c_i(t)$ cambia muy poco también respecto a su valor inicial respectivo. Como una aproximación para facilitar la resolución de las ecuaciones E 1.19 podemos dar los valores iniciales de los coeficientes, con lo que el sistema de ecuaciones se simplifica como sigue,

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \mathbf{H}'_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{E 1.25}$$

Esto implica hacer un tratamiento perturbativo de primer orden de la Ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo. Para la integración de las

ecuaciones expresadas en E 1.25 se utiliza una variable ficticia t' como se muestra a continuación,

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathbf{H}'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{E 1.26}$$

cuando $m \neq n$, es decir cuando los coeficientes son distintos del correspondiente para el estado inicial, se tiene que $c_m(0)=0$ y la ecuación anterior se reduce a,

$$c_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \mathbf{H}'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{E 1.27}$$

Podemos entonces afirmar, de acuerdo al quinto postulado de la Mecánica Cuántica¹¹, que la probabilidad de que el efecto de una perturbación en un sistema de partículas cargadas eléctricamente sea una transición desde el estado inicial $\varphi_n(0)$ al estado final $\varphi_m(0)$ al transcurrir cierto tiempo t , $P_{n \rightarrow m}(t)$, es igual al cuadrado del coeficiente que multiplica a la función propia $\varphi_m(0)$ en el desarrollo planteado en E 1.15, es decir,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \left| c_m(t) e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar} \right|^2 = c_m(t) e^{-iE_m^{(0)}t/\hbar} c_m^*(t) e^{iE_m^{(0)}t/\hbar} = |c_m(t)|^2 \quad \text{E 1.28}$$

Si sustituímos E 1.27 en E 1.28 para $c_m(t)$ obtenemos,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |c_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \mathbf{H}'_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} dt' \right|^2 \quad \text{E 1.29}$$

Es decir, la probabilidad de transición se calcula al integrar con respecto al tiempo el producto del término $\mathbf{H}'_{mn}(t')$, que acopla los estados inicial y final a través de la perturbación, por medio de la exponencial imaginaria que depende de la diferencia de energía ω_{mn} entre los dos estados referidos.

Ahora bien, la probabilidad de transición espectroscópica se obtiene mediante el Hamiltoniano de interacción entre el sistema y la radiación electromagnética que da como resultado una transición electrónica. Para ello consideramos una onda electromagnética (OEM) plana que se propaga en la dirección z y está polarizada en el plano xz . Los campos eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{B} de la OEM se representan con el siguiente par de expresiones,

$$\mathbf{E} = \mathbf{i}E_x = \mathbf{i}E_{0x} \cos(\omega t - kz) \quad \text{E 1.30}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{i}B_y = \mathbf{i}B_{0y} \cos(\omega t - kz) \quad \text{E 1.31}$$

donde E_{0x} y B_{0y} son las correspondientes amplitudes del campo y ω es la frecuencia angular, $2\pi\nu$. Ambos campos están en fase, pues comparten el mismo vector k , y son los campos que interactúan con el sistema de partículas cargadas susceptibles de inducir una transición, como puede verse ambos campos son perpendiculares entre sí.

Sin embargo, la magnitud con la que cada uno de estos campos interactúa con el sistema es muy distinto. La fuerza del campo eléctrico sobre una partícula viene dado por, $\mathbf{F}_E=q\mathbf{E}$, en tanto que la del campo magnético se define por la de inducción magnética, $\mathbf{F}_B = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, donde q es la carga de la partícula, \mathbf{v} el vector velocidad de ésta dentro del campo magnético con magnitud B .

Dado que la relación entre el campo eléctrico y magnético está dado por $E=cB^{12}$, con c como la constante de propagación de la luz en el vacío, podemos determinar que el cociente entre los módulos de las dos fuerzas está dado por,

$$\frac{|\mathbf{F}_E|}{|\mathbf{F}_B|} \approx \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{v}||\mathbf{B}|} = \frac{c}{|\mathbf{v}|} \quad \text{E 1.32}$$

Si utilizamos el valor medio de la energía cinética del electrón del átomo de hidrógeno, que propone Levine en *Química Cuántica*¹³, de $\langle T \rangle = e^2 / (8\pi\epsilon_0 a_0)$, donde $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)$ es el radio de Bohr. Además, la definición de energía cinética es $\langle T \rangle = m_e (v^2) / 2$. Utilizando esta definición despejamos para el valor de la velocidad y obtenemos $\langle v^2 \rangle^{1/2} = (2\langle T \rangle / m_e)^{1/2} = e^2 / (4\pi\epsilon_0 \hbar)^{**}$, con este resultado en E1.32 el cociente queda,

$$\frac{|\mathbf{F}_E|}{|\mathbf{F}_B|} \approx \frac{c}{|\mathbf{v}|} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar c}{e^2} \approx 137 \quad \text{E 1.33}$$

** Si hacemos el mismo ejercicio para calcular el tiempo que dura el periodo del electrón alrededor del núcleo obtenemos $t = a_0 / \langle v^2 \rangle^{1/2}$ arroja un valor de $\sim 10^{-15}$ s, es decir, la escala mínima de tiempo para la observación del movimiento del electrón con interés fotoquímico es del orden de femtosegundos. Ver Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito CA USA, **1991**, pp 6

es decir, la intensidad de la fuerza eléctrica ejercida sobre una partícula cargada es 137 veces mayor a la debida a la fuerza magnética para el átomo de hidrógeno. Esta misma relación se cumple para la espectroscopía óptica en moléculas poliatómicas. La longitud de las OEM en esta región del espectro (ultravioleta-visible, UV-Vis) es del orden de $\lambda=10^2$ nm, en tanto que el diámetro, d , de átomos y moléculas ronda las décimas y unidades de nanómetros, es decir $\lambda \gg d$. Lo que significa que la variación del campo eléctrico en el interior del sistema de partículas cargadas es muy pequeña, pues, de E 1.30, $kz=2\pi z/\lambda \ll 1$ para $z \leq d$.

De tal forma que el átomo o molécula está bajo la influencia de un campo eléctrico que oscila con el tiempo. Puede pensarse que las partículas son perturbadas periódicamente por el campo en un sentido y después en el otro con la misma intensidad, pero sin ser desplazadas en el espacio. Siguiendo esta aproximación podemos escribir la expresión para el campo¹⁴,

$$\mathbf{E} = \mathbf{i}E_x = \mathbf{i}E_{0x} \cos \omega t \quad \mathbf{E 1.34}$$

Además, la energía potencial de un sistema de partículas cargadas y un campo eléctrico se calcula con la expresión,

$$V_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} \quad \mathbf{E 1.35}$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento dipolar eléctrico del sistema definido por,

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i \quad \mathbf{E 1.36}$$

Con q_i y \mathbf{r}_i como la carga y la posición de cada una de las partículas del sistema, respectivamente.

Si sustituímos E 1.34 en E 1.35, obtenemos una nueva expresión para la energía potencial de interacción,

$$V_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{i} E_{0x} \cos \omega t = -\mu_x E_{0x} \cos \omega t \quad \mathbf{E 1.37}$$

con

$$\mu_x = \sum_i q_i x_i \quad \mathbf{E 1.38}$$

De esta manera llegamos a una expresión para el operador mecanocuántico para la energía potencial de interacción V_{int} , que es el término

dependiente del tiempo $\mathbf{H}'(t)$, que debe añadirse al Hamiltoniano de orden cero del sistema, $\mathbf{H}^{(0)}$.

Entonces, podemos escribir el Hamiltoniano de interacción entre la radiación y la materia,

$$\mathbf{H}'(t) = -\mu_x E_{0x} \cos \omega t \quad \text{E 1.39}$$

Puede apreciarse que el operador solamente depende de las coordenadas espaciales del sistema mediante el momento dipolar de transición, debido a que, para nuestro análisis, despreciamos la variación espacial del campo eléctrico. Esta aproximación se conoce como aproximación dipolar y origina las llamadas transiciones de dipolo eléctrico¹⁵. Este tipo de transiciones son las estudiadas en esta tesis.

Podemos definir el Hamiltoniano de E 1.29 para calcular la probabilidad de transición de un dipolo eléctrico utilizando la notación de Dirac,

$$\mathbf{H}'_{mn}(t') = \langle \varphi_m^{(0)} | \mathbf{H}'(r, t') | \varphi_n^{(0)} \rangle \quad \text{E 1.40}$$

Podemos sustituir en E 1.40 la expresión obtenida para la interacción de dipolo eléctrico, con $m \equiv \varphi_m^{(0)}$ y $n \equiv \varphi_n^{(0)}$

$$\mathbf{H}'_{mn}(t) = E_{0x} \langle m | \mu_x | n \rangle \cos \omega t \quad \text{E 1.41}$$

y sustituímos en E 1.29 para hallar la expresión de probabilidad de transición de dipolo eléctrico,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t \cos \omega t' e^{i\omega_{mn} t'} dt' \right|^2 \quad \text{E 1.42}$$

La solución de la integral anterior se halla escribiendo $\cos \omega t$ en función de exponenciales imaginarias, utilizando las relaciones de Euler¹⁶,

$$e^{\pm i\alpha} = \cos \alpha \pm i \operatorname{sen} \alpha \quad \text{E 1.43}$$

Y se despejan ambas funciones,

$$\cos \alpha = \frac{1}{2} (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha}) \quad \text{E 1.44}$$

$$\operatorname{sen} \alpha = \frac{1}{2i} (e^{i\alpha} - e^{-i\alpha}) \quad \text{E 1.45}$$

La expresión E 1.44 puede usarse para obtener la probabilidad de transición,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \int_0^t (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{mn}t'} dt' \right|^2 \quad \text{E 1.46}$$

Finalmente, la solución a la integral queda,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad \text{E 1.47}$$

Se pueden hacer dos aseveraciones sobre la expresión final de la probabilidad de transición. En primer lugar, observando los factores que multiplican al cuadrado del campo eléctrico, el denominador momento dipolar de transición, $\langle m | \mu_x | n \rangle$, no debe anularse, es decir el elemento matricial que une ambos estados debe ser diferente de cero. La elección de los números m y n adecuados para que el elemento matricial sea diferente de cero origina las reglas de selección de simetría entre orbitales que establece que el producto del vector de dipolo eléctrico y la representación de grupo de los dos estados que conecta debe ser simétrico. Asimismo, existe la regla de selección de momento angular que establece que el cambio de esta propiedad en una transición debe ser de una unidad. Por último, la regla de espín (propiedad relativista de los electrones que aún no hemos mencionado y que se tratará a detalle más adelante) indica que el cambio de multiplicidad entre estados no está permitida en una transición electrónica de dipolo eléctrico.

En segundo lugar observamos que si la frecuencia ω se acerca al valor de ω_{mn} entonces obtenemos la aproximación de la onda rotante, donde el primer término de E 1.47 dentro de las barras se hace despreciable frente al segundo. La expresión queda,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad \text{E 1.48}$$

Para desarrollar el término entre barras se utiliza la relación¹⁶,

$$e^{i\alpha} - 1 = e^{i\alpha/2} (e^{i\alpha/2} - e^{-i\alpha/2}) = 2ie^{i\alpha/2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \quad \text{E 1.49}$$

Que se sustituye en E 1.49,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\operatorname{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)t/2}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \quad \text{E 1.50}$$

De esta manera obtenemos que la probabilidad de transición entre los estados m y n varía de forma oscilatoria con un máximo cuando ω es igual a ω_{mn} . Si sustituimos el valor de $\omega = 2\pi\nu$ y $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ se obtiene,

$$E_m - E_n = h\nu_{mn} \quad \text{E 1.51}$$

Es decir, la probabilidad es máxima cuando la frecuencia iguala a la de la energía entre los dos estados m y n dividida entre la constante de Planck, $\nu_{mn} = (E_m - E_n)/h$. Cuando esto ocurre se dice que la molécula ha entrado en resonancia con la OEM y ν_{mn} se le conoce como frecuencia de resonancia.

El desarrollo anterior implica que E_m es mayor a E_n , sin embargo se observa de E 1.47 que otra solución igualmente válida sería,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\operatorname{sen}^2(\omega_{mn} + \omega)t/2}{(\omega_{mn} + \omega)^2} \quad \text{E 1.52}$$

Lo que nos lleva a que, para que la probabilidad de transición sea máxima, $\omega = -\omega_{mn}$. Entonces, haciendo un análisis similar obtenemos la expresión,

$$E_n - E_m = h\nu \quad \text{E 1.53}$$

Ahora el estado final tiene menor energía. Este fenómeno fue predicho por Einstein en 1917 y se le conoce como emisión estimulada; el principio en el que se basa el Láser. En el apéndice A1 se hará una exposición de los principios del láser aplicados para la generación de pulsos ultracortos, elemento esencial para los experimentos de espectroscopía de alta resolución temporal.

Se puede hacer un último ejercicio sobre E 1.52 para calcular la probabilidad máxima de transición por absorción de radiación¹⁶. Para evitar la indeterminación $(\operatorname{sen}0/0)^2$. Utilizamos la variable auxiliar $x = (\omega - \omega_{mn})t/2$ y sustituimos en 1.52,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\hbar^2} \left[\frac{\text{sen } x}{x} \right]^2 \frac{t^2}{4} \quad \text{E 1.54}$$

ahora se toma el límite cuando $x \rightarrow 0$, tomando en consideración que,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\text{sen } x}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\text{cos } x}{1} = 1 \quad \text{E1.55}$$

La expresión queda,

$$P_{n \rightarrow m}(t; \omega = \omega_{mn}) = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{4\hbar^2} t^2 \quad \text{E 1.56}$$

Hemos llegado a una expresión donde la oscilación de la probabilidad ha desaparecido, sin embargo ahora hay una dependencia cuadrática con el tiempo. Esto sugiere que la probabilidad pudiera ser superior a la unidad. Debe recordarse que la aproximación que hemos hecho al inicio de la exposición está limitada a $P_{n \rightarrow m} = |c_m(t)| \ll 1$ que es la imposición a la ecuación E 1.56.

Podemos obtener la probabilidad en función de la intensidad con la definición $I = \frac{c\varepsilon_0 |E_{0x}|^2}{2}$ con ε_0 como la permitividad eléctrica del vacío y c la velocidad de la luz, en E 1.52 para obtener,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2I |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2 \text{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)}{c\varepsilon_0 \hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)} t / 2 \quad \text{E 1.57}$$

Hasta ahora hemos considerado una forma de radiación monocromática. Si ahora tomamos en cuenta que la excitación es mediante varias frecuencias caracterizada por una densidad espectral $\rho(\omega)^{16}$. La energía por unidad de volumen de la radiación está conformada por frecuencias comprendidas entre ω y $\omega+d\omega$ y viene dada por $\rho(\omega)d\omega$. Para calcular la integral definimos la densidad de radiación u con $u=I/c=\rho(\omega)d\omega$, de forma que E 1.57 queda,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2u |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2 \text{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)}{\varepsilon_0 \hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)} t / 2 \quad \text{E 1.58}$$

Y u se sustituye para obtener,

$$P_{n \rightarrow m}(t, \omega) d\omega = \frac{2\rho(\omega) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\text{sen}^2(\omega_{mn} - \omega)t/2}{(\omega_{mn} - \omega)} d\omega \quad \text{E 1.59}$$

La suma de todas las probabilidades correspondientes a la densidad espectral es la integral,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \int_0^\infty P_{n \rightarrow m}(t, \omega) d\omega = \int_0^\infty \frac{2\rho(\omega) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{\text{sen}^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega$$

E 1.60

$\rho(\omega)$ varía de forma suave en el intervalo de frecuencias con máximo en ω_{mn} . Esta aproximación permite reemplazar $\rho(\omega)$ por $\rho(\omega_{mn})$ en la integral anterior y sacamos de la integral las constantes para obtener,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{2\rho(\omega_{mn}) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \int_0^\infty \frac{\text{sen}^2[(\omega_{mn} - \omega)t/2]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} d\omega \quad \text{E 1.61}$$

Una aproximación muy útil para nuestros fines es despreciar ω cuando se aleja de ω_{mn} y así sustituir el límite de la integral inferior 0 por $-\infty$. Se hace el cambio de variable $x=(\omega-\omega_{mn})t/2$ utilizado anteriormente y el valor de la integral

definida $\int_{-\infty}^\infty \frac{\text{sen}^2 x}{x} dx = \pi$,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\pi \rho(\omega_{mn}) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} t \quad \text{E 1.62}$$

Se llega entonces a la conclusión de que la probabilidad de transición $n \rightarrow m$ es directamente proporcional al tiempo, con t suficientemente corto para que $P_{n \rightarrow m}(t) \ll 1$.

Por último, si expresamos la densidad de energía espectral en unidades de frecuencia tenemos que $\rho(\nu) = 2\pi\rho(\omega)$ y se obtiene la expresión,

$$P_{n \rightarrow m}(t) = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2} t \quad \text{E 1.63}$$

Podemos calcular la rapidez $R_{n \rightarrow m}$ en que se producen las transiciones de absorción,

$$R_{n \rightarrow m} = \frac{dP_{n \rightarrow m}(t)}{dt} = \frac{\rho(\nu_{mn}) |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2}{2\varepsilon_0 \hbar^2} \quad \text{E 1.64}$$

Podemos observar que la rapidez de transición es una constante definida por el momento dipolar de transición del compuesto que absorbe y la densidad espectral del haz incidente^{††}.

1.3 Dinámica de Estados Excitados en Moléculas Orgánicas

En el marco de la teoría de la Mecánica Cuántica, toda la información acerca del estado de un sistema de partículas está contenida en la función de onda ψ , que es una función matemática dependiente de las coordenadas de las partículas que constituyen al sistema y que también depende de su estado de espín. Es útil presentar la formulación de funciones de onda que definen a un sistema de dos electrones y que es válida como una aproximación mínima del sistema molecular al referirnos a los electrones en el orbital de mayor energía (orbital de frontera HOMO: "*Highest Occupied Molecular Orbital*") y los estados formados por la excitación de uno de estos electrones (por ejemplo, al orbital de frontera LUMO "*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*"). Este es el marco teórico básico para la descripción de la fotoquímica primaria estudiada en los compuestos aromáticos nitrados.

En el estado base, la energía es mínima (y la molécula químicamente estable), y se define mediante una función de onda del singulete base S_0 : ψ_{S_0} con una parte espacial, y un factor de espín¹⁷. Nótese que se considera que ambos electrones 1 y 2 ocupan el mismo orbital φ_1 , con N como la constante de normalización,

^{††} Una forma común en espectroscopía para referirse a la intensidad de una transición proviene al comparar mediante el cociente de la probabilidad real sobre la probabilidad para un electrón que se mueve como un oscilador armónico tridimensional isótropo con la misma frecuencia que la de resonancia llamado fuerza del oscilador, f_{nm} , cuya expresión es,

$$f_{nm} = \frac{8\pi^2 m_e \nu_{mn}}{3he^2} \frac{g_m}{g_n} |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2$$

donde m_e es la masa del electrón h la constante de Planck, ν_{mn} la frecuencia de resonancia, e la carga del electrón y g_m y g_n la degeneración de los niveles m y n . El valor varía entre cero y uno.

$$\psi_{s_0}(r(1), r(2), s(1), s(2)) = N[\varphi_1(1)\varphi_1(2) \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]] \quad \mathbf{E\ 1.65}$$

La formulación de funciones de onda válidas debe cumplir el principio de indistinguibilidad y tener la propiedad de antisimetría ante el operador de permutación entre las coordenadas de los electrones¹⁸. La Ecuación de onda ψ_{s_0} (estado singulete de menor energía) planteada en E 1.65 para el sistema de dos electrones en su estado base cumple con la condición de indistinguibilidad. Además, la operación de permutación, \mathbf{P}_{12} , sobre funciones de onda para fermiones (como es el caso de los electrones) debe cumplir la condición de antisimetría siguiente,

$$\mathbf{P}_{12}(\psi((r(1)r(2)s(1)s(2)))) = N[\psi(r(2)r(1)s(2)s(1))] = -N[(\psi((r(1)r(2)s(1)s(2))))]$$

E 1.66

Es decir, la función de onda debe cambiar de signo ante el intercambio de coordenadas de los electrones 1 y 2, lo cual se cumple en la función propuesta para el estado base indicado en E 1.65 debido a la función de espín electrónico (antisimétrica) que multiplica a la función de onda espacial.

Una formulación válida de la función de onda para un primer estado singulete excitado del mismo sistema: S_1 (que ahora involucra dos orbitales, por ejemplo el HOMO y el LUMO) se muestra a continuación,

$$\psi_{s_1} = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

E 1.67

La expresión anterior contiene una combinación lineal tanto en la parte espacial como en la del espín para cumplir con la indistinguibilidad del electrón y la antisimetría de la función de onda total. La parte de espín se dice que tiene los electrones apareados, dado que la componente del momento angular de espín sobre el eje z de cada electrón considerado apunta en dirección opuesta, cancelándose energéticamente. Es decir, la suma del componente z del momento angular de espín de los electrones, S, es el número cuántico resultante

de espín, con valor de cero. La multiplicidad se define como $2S+1$. En este caso, la multiplicidad es $M_s=0$ y recibe el nombre de singulete, denotado por la letra S.

Al aplicar la operación de permutación nos percatamos que es posible proponer otra función de onda, ψ_T^0 , con los signos espaciales y de espín intercambiados respecto a la función ψ_{S_1} , del estado S_1 ,

$$\psi_T^0 = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

E 1.68

En primera instancia, observamos que, en ψ_T^0 , los términos espaciales se restan entre sí. Esto tiene una implicación energética relevante al aplicar el Hamiltoniano molecular sobre la función y se traduce en un estado de energía inferior a aquella de S_1 .¹⁹ Además de la función anterior, es posible plantear dos funciones de onda adicionales cuya diferencia estriba en que los electrones 1 y 2 aunque comparten la misma función espacial, conservando las propiedades de indistinguibilidad del electrón y antisimetría en la función de onda total, tienen distinta parte de espín,

$$\psi_{T^1} = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot [\alpha(1)\alpha(2)] \quad \text{E 1.69}$$

$$\psi_{T^{-1}} = N[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] \cdot [\beta(1)\beta(2)] \quad \text{E 1.70}$$

Si se considera un Hamiltoniano que sólo opere en la parte espacial, los tres estados señalados por las ecuaciones 1.68 a 1.70 son energéticamente equivalentes²⁰. La diferencia entre las tres funciones de onda planteadas radica en la parte de espín. Cada una de las funciones propuestas tienen microestados definidos por el número cuántico del componente de momento angular total de espín en el eje z, con $M_s = -1, 0, 1$. Más adelante se explicará el fenómeno de acoplamiento espín-órbita²¹ que en algunos casos muy particulares (prevalcientes en los compuestos nitroaromáticos de este estudio) hacen posible la mezcla entre estados singuletes y tripletes. En esta sección se han planteado los detalles mínimos acerca de los estados singuletes y tripletes. A

continuación se comentará acerca de la evolución de dichos estados excitados durante los procesos fotofísicos de moléculas orgánicas.

1.3.1 Conversión no radiativa entre estados singulete y triplete

Una forma de calcular la rapidez de cambio de la multiplicidad y en general para cambios de estados electrónicos moleculares no emisivos es planteada por la Regla de Oro de Fermi²², la cual establece la rapidez de transición desde un estado (S) a un conjunto de estados (T) debido a una perturbación (\mathbf{H}_{SO}):

$$k_{ST} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_T | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_S \rangle \right|^2 \rho(E_{Tn} = E_{S1}) \quad \mathbf{E 1.71}$$

Los estados Ψ_S (inicial) y Ψ_T (final) están definidos por funciones de onda que describen un estado estacionario independiente del tiempo de distinta multiplicidad. El Hamiltoniano molecular del acoplamiento espín-órbita (\mathbf{H}_{SO}) es un operador de interacción entre los momentos magnéticos de los electrones: del orbital y el de espín, que permiten calcular el elemento matricial de la transición; $\rho(E_{Tn}=E_{S1})$ es la densidad de estados finales T_n , que se encuentran a energías muy similares al estado inicial S_1 ²³ (considerando los niveles vibracionales superiores). La probabilidad de la transición es proporcional al cuadrado de la integral de esta interacción sobre todo el espacio definido. A continuación se describe la forma en la que el operador de perturbación modifica la función de onda y hace accesible el cambio de multiplicidad de la función de onda original mediante la mezcla de estados singulete y triplete.

El acoplamiento espín-órbita entre el momento angular magnético orbital y el momento angular magnético de espín puede ser introducido mediante un operador que actúa como una perturbación (de forma similar a la interacción radiación materia) que mezcla dos estados de distinta multiplicidad. El operador tiene la forma^{††},

^{††} El operador de interacción espín-órbita es proporcional al momento magnético orbital y al momento magnético de espín.

$$\Omega = \sum \mathbf{R}(i) s_z(i) \quad \text{E 1.72}$$

Donde la suma se aplica sobre la totalidad de los electrones que componen la molécula, con \mathbf{R} como el operador que transforma la componente espacial de la función de onda y s_z la componente z del momento angular de espín para cada electrón i . El efecto de Ω sobre el estado singulete excitado $|0,0\rangle$ (con $S=0$ y $M_S=0$) en un sistema de dos electrones 1 y 2 es,

$$\begin{aligned} \Omega|0,0\rangle &= \{\mathbf{R}(1) \cdot s_z(1) + \mathbf{R}(2) \cdot s_z(2)\} \{N\varphi_1(1)\varphi_2(2)\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}\} \\ &= \frac{1}{2} \hbar N (\{\mathbf{R}(1)\varphi_1(1)\}\varphi_2(2) \cdot \{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} - \varphi_1(1)\{\mathbf{R}(2)\varphi_2(2)\} \cdot \{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\}) \\ &= N' \{\varphi_1'(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1'(2)\} \cdot \{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \propto |1,0\rangle \end{aligned}$$

E 1.73

Con $\varphi_i' = \mathbf{R} \cdot \varphi_i$. Algunos factores adicionales son incluidos en las constantes de normalización N y N' . El estado triplete $|1,0\rangle$ tiene números cuánticos de $S=1$ y subestado $M_S=0$. Puede notarse que el efecto de Ω sobre el singulete es mezclar el subestado $M_S=0$ del triplete con aquél mismo subestado del singulete.

El Hamiltoniano molecular de acoplamiento espín-órbita \mathbf{H}_{so} tiene la misma forma que Ω ,

$$\mathbf{H}_{so} = \sum \xi_i \ell_i \cdot \mathbf{s}_i \quad \text{E 1.74}$$

Y, por tanto, es de esperar que induzca una mezcla de estados singulete-triplete por el acoplamiento de momento orbital angular ℓ_i y de espín \mathbf{s}_i de los electrones. En la sección 1.8 se abundará sobre las reglas de El-Sayed que gobiernan la posibilidad de transición singulete-triplete y que los compuestos poliaromáticos nitrados cumplen debido a la participación del orbital n en la transición.

1.4 Dinámica de Estados Excitados en fotoquímica de moléculas orgánicas de capa cerrada

El nivel electrónico en moléculas orgánicas se denota por su multiplicidad, más comúnmente, singletes (S_n) y tripletes (T_n). Cada nivel electrónico tiene niveles vibracionales y rotacionales (en orden decreciente de energía) propios de la molécula. En la Figura 1.1 se muestra el llamado diagrama de Jablonski de niveles electrónicos y vibracionales (los niveles rotacionales se omiten para mantener claridad) para un sistema de dos electrones. Al aumentar el nivel energético tanto de niveles vibracionales como de los electrónicos, la diferencia entre cada estado consecutivo disminuye hasta llegar al continuo.

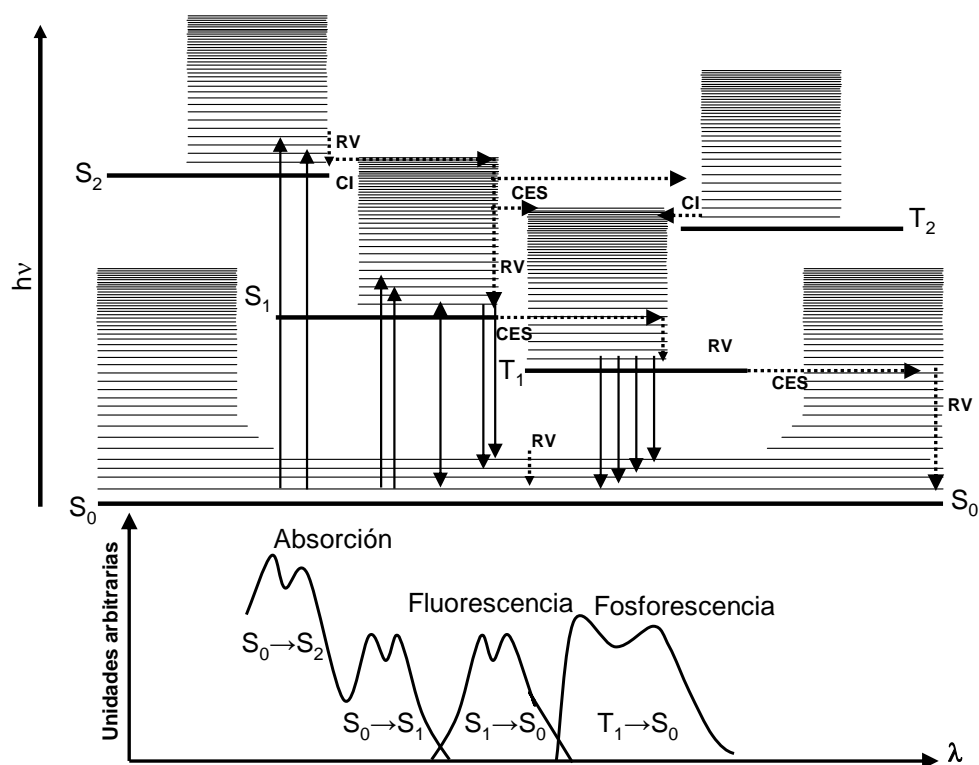


Figura 1.1 Diagrama de Jablonski-Perrin. Se muestran los niveles vibroelectrónicos singlete S_0 , S_1 , S_2 , y triplete T_1 y T_2 . Las transiciones fotofísicas relevantes son, conversión interna (CI, $S_n \rightarrow S_m$), cruce entre sistemas (CES, $S_n \rightarrow T_n$), relajamiento vibracional (RV, $S_n^v \rightarrow S_n$ $T_n^v \rightarrow T_n$) y los procesos radiativos $S_1 \rightarrow S_0$ y $T_1 \rightarrow S_0$ que dan origen a emisión de fluorescencia y fosforescencia, respectivamente. En la parte inferior se representan los espectros que corresponden a cada transición vibroelectrónica radiativa de absorción ($S_1 \leftarrow S_0$ y $S_2 \leftarrow S_0$) y de fluorescencia y fosforescencia.

A continuación se describirá un proceso típico de generación de estado excitado y los procesos posibles para su relajación, cuya dinámica en los nitroaromáticos es justamente el objeto de estudio de esta tesis (figura 1.1). Los niveles electrónicos S_0 , S_1 , S_2 , T_1 y T_2 se representan con las líneas horizontales gruesas y asociada de cada una de ellas hay varios niveles vibracionales de menor diferencia de energía entre cada par conforme se incrementa la energía.

El sistema puede cambiar entre los distintos niveles electrónicos (y vibracionales) al absorber radiación electromagnética resonante ($\Delta E = h\nu$) con la energía de transición. En la Figura 1.1 se muestran con las flechas verticales hacia arriba las transiciones electrónicas al ocurrir la absorción de radiación electromagnética que conectan al estado base S_0 de menor nivel vibracional del sistema, por ejemplo, con el segundo estado excitado S_2 dentro de los dos primeros niveles vibracionales, o bien, con el primer estado excitado S_1 dentro del segundo y tercer nivel vibracional. Este proceso, típico de generación de un estado excitado, da origen al espectro de absorción (parte inferior de la figura 1.1)

Una vez que se encuentra en cualquier estado singlete (estado S_n), el sistema tendrá oportunidad de relajarse o desactivarse consumiendo la energía en distintos procesos, que pueden ser radiativos (asociados a la emisión de luz) o no radiativos.

Los procesos radiativos se muestran con las flechas verticales hacia abajo. En general, para el caso de sistemas en solución como los estudiados en esta tesis, hay un relajamiento vibracional (RV) muy rápido al menor valor dentro del mismo nivel electrónico^{§§}. En la Figura 1.1 se representan las transiciones radiativas entre el menor nivel vibracional de S_1 (relajado vibracionalmente desde los niveles 2 y 3) y los niveles vibracionales 3 y 4 del estado base S_0 . A esta emisión se le conoce como fluorescencia.

Por otro lado, cuando hay un cambio entre niveles electrónicos superiores conservando la multiplicidad y no emite, al proceso se le conoce

^{§§} Una de las características comunes del estado excitado conocida como Regla de Kasha. Kasha, M., *Radiation Research*, Supplement 2, 1960 pp 243-275

como conversión interna (CI), como sería el caso de $S_2 \rightarrow S_1$ y $T_2 \rightarrow T_1$, representado con flechas horizontales punteadas.

Además de las transiciones electrónicas radiativas de absorción y emisión como fluorescencia, existe la posibilidad de que un estado excitado S_n cambie de multiplicidad siguiendo el proceso de cruce entre sistemas (CES) y convertirse en triplete T_n . Este proceso se representa con flechas horizontales punteadas que conectan ambos estados.

El cambio de multiplicidad del sistema requiere de una perturbación del estado inicial que lo acople con otro final de multiplicidad diferente llamado acoplamiento espín-órbita, origen de la transición singulete-triplete característico en los compuestos aromáticos nitrados. Los procesos fotofísicos que el sistema con multiplicidad triplete puede experimentar son iguales a los del singulete, es decir, conversión interna, relajación vibracional, cruce entre sistemas (a S_n) y emisión al estado base S_0 (llamado fosforescencia, con energía de transición $T_1 \rightarrow S_0$ inferior a la de $S_1 \rightarrow S_0$ debido a las energías relativas entre S_1 y T_1).

1.5 Cinética de los Procesos Fotofísicos en Moléculas Orgánicas

Los procesos radiativos y no radiativos en las moléculas tienen una rapidez o velocidad característica (ver Tabla 1.1). El tiempo en que un fotón es absorbido, es decir, el tiempo de interacción entre la OEM y una molécula, corresponde a aproximadamente 10^{-18} s (orden de attosegundos). Las transiciones no radiativas entre estados de la misma multiplicidad (CI, RV) de estados excitados superiores ocurren con una rapidez típica (constantes de velocidad de procesos unimoleculares: k_{CI} , k_{RV}) de alrededor de 10^{12} s⁻¹. El fenómeno de fluorescencia tiene una constante de velocidad de aproximadamente 10^9 s⁻¹. Por otra parte, el fenómeno de cruce entre sistemas (CES) tiene una rapidez típica de 10^6 s⁻¹ en moléculas orgánicas y la fosforescencia hasta un millón de veces menor.

Tabla 1.1 Constantes cinéticas comunes de procesos fotofísicos

Proceso fotofísico	Transición	Constante	Valor típico
Absorción de fotones	$S_0 \rightarrow S_1$		10^{18} s^{-1}
Conversión interna	$S_m \rightarrow S_n$	k_{CI}	10^{12} s^{-1}
Fluorescencia	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	k_F	10^9 s^{-1}
Cruce entre sistemas	$S_n \rightarrow T_n$	k_{CES}	10^6 s^{-1}
Fosforescencia	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	k_P	10 s^{-1}
Relajación vibracional	$S_n^v \rightarrow S_n, T_n^v \rightarrow T_n$	k_{RV}	10^{12} s^{-1}

Los valores aproximados de las constantes cinéticas fueron extraídos de dos textos de Fotoquímica Molecular Básica: Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*²⁴ y Klessinger, M; Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*²⁵

La población de moléculas en S_1 da origen a la totalidad de los procesos fotofísicos posteriores del sistema foto-excitado, y podemos plantear las siguientes ecuaciones cinéticas:

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = k_{CES}[S_1] + k_{reac}[S_1] + k_F[S_1] \quad \text{E 1.75}$$

$$-\frac{d[S_1]}{dt} = k_{TOT}[S_1] \quad \text{E 1.76}$$

Donde k_{CES} es la constante cinética de conversión singulete-triplete (CES), k_{reac} la respectiva a posibles reacciones de disociación (que se abundará más adelante) y k_F la de fluorescencia o radiativa.

La concentración de moléculas del estado S_1 es proporcional a la emisión de fluorescencia instantánea por lo que su dinámica da información sobre la cinética de decaimiento de este estado,

$$[S_1] \propto I_F \quad \text{E 1.77}$$

$$[S_1](t) = [S_1](t=0) \cdot e^{-k_{TOT}t} \quad \text{E 1.78}$$

$$\tau(S_1) \equiv (k_{TOT})^{-1} \quad \text{E 1.79}$$

El tiempo de vida^{***} de la fluorescencia, $\tau(S_1)$, es el lapso en que la intensidad de fluorescencia ha decrecido por un factor de e^{-1} . El rendimiento cuántico de fluorescencia ϕ_F es el cociente del número de fotones emitidos por una población molecular fluorescente en una solución entre el número de moléculas en el estado excitado S_1 originalmente (probabilidad de fluorescencia), o bien, visto de otra manera, la constante de decaimiento radiativo k_F entre la suma de las constantes de decaimiento de todos los procesos de desactivación del estado excitado².

$$\phi_F = k_F / k_{TOT} \quad \text{E 1.80}$$

Las propiedades luminiscentes, espectrales y fotoreactivas de las moléculas orgánicas son determinadas por la naturaleza y localización relativa de los niveles más bajos de los estados excitados, por ejemplo, S_1 , T_1 . Es posible plantear una correspondencia entre estos estados y la teoría de orbitales moleculares, por ejemplo, de la teoría de Hückel²⁴, que indica la existencia de orbitales moleculares (funciones de onda de un electrón) del tipo σ , π , n , σ^* , y π^* , llamada notación de Kasha²⁵.

La energía de entre 36 a 143 kcal/mol, proporcionada por los fotones de longitud de onda entre los 200 nm y los 800 nm pertenecientes al UV-Vis, induce transiciones electrónicas del estado base a estados superiores excitados en este tipo de moléculas (Figura 1.2). Cada transición tiene una energía característica y de acuerdo a las reglas de selección estará permitida o prohibida²⁶.

Las moléculas orgánicas que forman una cadena aromática absorben luz UV-Vis al promover a uno de sus electrones a un nivel electrónico superior π^* , transformándose en un estado excitado, similar a un sistema simple de dos electrones, planteado anteriormente. Por ejemplo, el tiempo de vida media del

^{***} No confundir con el concepto de tiempo de vida media (*half-life time*, en inglés) que se aplica cuando una población disminuye su número a la mitad con una rapidez k , $t_{1/2} = \ln 2 / k$. El tiempo promedio en que las moléculas en estado excitado fluorescen (o dicho de otra forma, que permanecen en el estado excitado fluorescente) es, por definición, el recíproco de la rapidez, k , a la cual lo hacen es el tiempo de vida, $\tau = k^{-1}$, (*lifetime*, en inglés). Ver Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications* Wiley-VCH Verlag Weinham: Germany 2001, pp 45

estado singlete excitado generalmente ronda los 10^{-9} s (para los estados singlete S_1 correspondientes a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$) y los 10^{-6} s (para estados formados por las transiciones $n\text{-}\pi^*$).

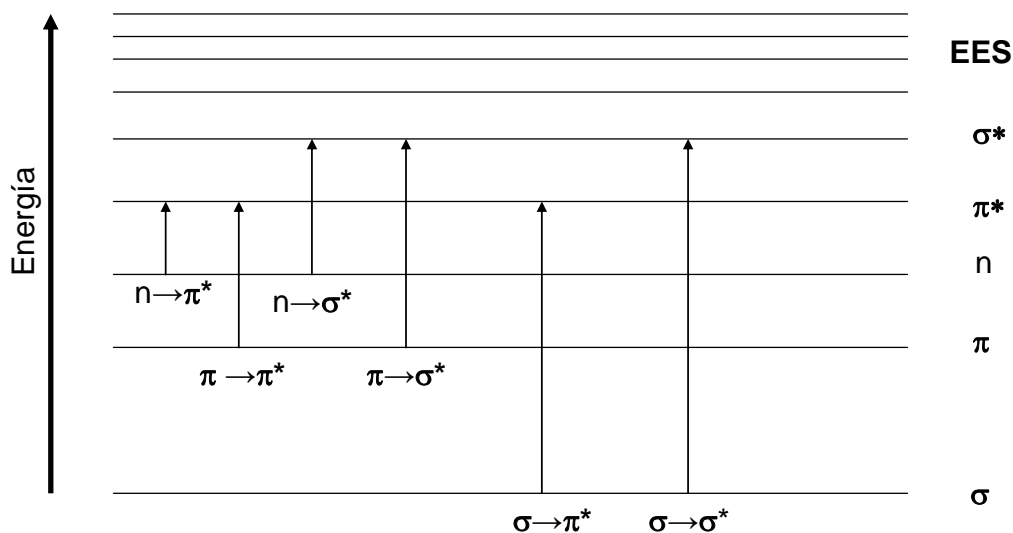


Figura 1.2 Transiciones electrónicas de acuerdo al carácter del orbital involucrado. EES se refiere a los estados electrónicos superiores. El ordenamiento energético de orbitales que se presenta (por ejemplo, n arriba de π) no necesariamente se mantiene en todos los sistemas aromáticos, es decir, en ocasiones el orbital π puede aparecer como el HOMO y a energías menores, los orbitales con carácter de no enlace.

Es posible visualizar la variación energética en función de las posiciones de los núcleos, como una superficie de energía potencial (SEP) (Figura 1.3) donde a cada combinación de coordenadas de las partículas le corresponde un valor energético en un estado electrónico dado. En la Figura 1.3 se vuelven a ejemplificar una serie de fenómenos fotoquímicos y fotofísicos indicándose ahora de manera directa en una de estas curvas.

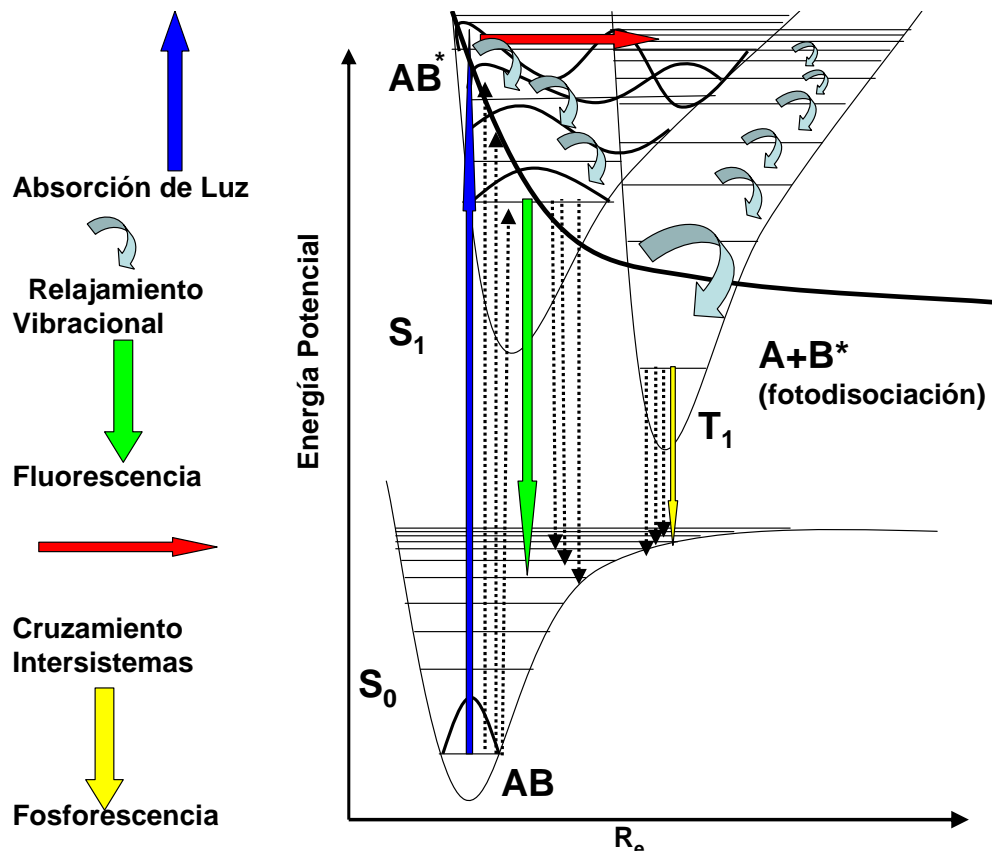


Figura 1.3 Curvas de energía potencial de los estados S₀, S₁, T₁ de una molécula compuesta por dos fragmentos AB y de un estado disociativo (A+B*), y su interrelación en procesos fotofísicos que desactivan al estado excitado (AB*). La absorción de luz genera el estado S₁. Posteriormente el estado excitado se desactiva pudiendo seguir varios canales fotofísicos que compiten entre sí. En la figura se ejemplifican el cruzamiento entre sistemas (CES), fotodisociación (A+B*) y fluorescencia, los cuales compiten entre sí. Dentro de cada nivel electrónico hay relajamiento vibracional (RV), que en disolución es favorecido por la interacción con el disolvente. La curva de energía potencial de la fotodisociación (línea negra con los niveles vibracionales no mostrados) tiene la energía de la suma de los dos fragmentos moleculares A y B* independientes.

La emisión de luz y los procesos no emisivos intramoleculares son los procesos más importantes en la desactivación de los estados excitados. Como se mencionó anteriormente, el tiempo de vida media de un estado excitado es el inverso de la rapidez de los procesos que lo consumen. La desactivación de los estados excitados de menor nivel vibracional tienen duración suficiente para ser desactivados por reacción química o choque intermolecular (relajamiento vibracional). Solamente las reacciones químicas extraordinariamente rápidas, como la fotodisociación directa, pueden competir contra la conversión interna de estados excitados superiores (por ejemplo conversión S_2 a S_1).

Podemos concluir que la ruta fotofísica de desactivación del estado excitado más favorecida es la de mayor rapidez. Así, de acuerdo a la Figura 1.3 el estado excitado S_1 se relaja vibracionalmente hasta el nivel más bajo para posteriormente fluorescer, realizar cruce entre sistemas (CES), favorecido por el acoplamiento espín-órbita, o bien, seguir una ruta de disociación en un par de fragmentos moleculares. El proceso de fotodisociación puede ser extraordinariamente rápido (10^{-14} s), comparable al periodo vibracional de una molécula orgánica pequeña como un NPAH²⁷.

1.6 Estados Excitados en los Compuestos NPAH

Los compuestos poliaromáticos nitrados (NPAH, por sus siglas en inglés: *Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) se conforman de un sistema aromático de un anillo o más, con un grupo nitro unido directamente a uno de los carbonos (o también varios, aunque en esta tesis se estudian solamente los mononitrados) lo que extiende la conjugación. Un buen número de trabajos de espectroscopia indican que el primer estado singulete excitado S_1 de estos compuestos tiene un carácter $\pi\pi^*$ ^{32-38, 41, 44-47}. Una vez formados estos estados (por absorción directa de luz en la zona del visible y el ultravioleta cercano), se desactivan siguiendo alguna o algunas de las rutas fotofísicas comentadas anteriormente. En los NPAHs, se ha observado que uno de los canales resultantes de la excitación al estado S_1 es la fotodisociación del fragmento NO^\bullet ¹⁷. Según mediciones del rendimiento de esta foto-reacción (rendimiento:

eventos de disociación de $\text{NO}\bullet$ /eventos de formación de S_1) no es muy alta, llegando a ser de tan solo 7% para el 9-nitroantraceno³⁵ y nula para el 1-nitronaftaleno⁵⁰), por lo cual se puede afirmar que existen otros canales no reactivos que compiten y, por lo tanto, limitan el número de eventos de excitación a S_1 que redundan en la disociación.

Como a continuación se describirá, el cruce entre sistemas $\text{S}_1\text{-T}_n$ en NPAHs, está muy favorecido en estos compuestos, dado que el rendimiento cuántico de formación de tripletes es muy alto, y el rendimiento de fluorescencia extremadamente bajo al punto de ser catalogados como “no fluorescentes” (anterior a este trabajo, no se había detectado fluorescencia de estos compuestos) , lo cual parece indicar que el canal radiativo (fluorescencia) del estado S_1 es un canal con un rendimiento insignificante en comparación con el de la transición singulete-triplete (cabe notar que aunque el canal de fluorescencia tenga un rendimiento mínimo, éste es muy útil para medir la población de moléculas en el estado S_1 como se realizó en esta tesis, (ver apéndice A10).

1.7 Competencia entre el proceso CES y la fotodisociación en NPAHs

Ahora bien, la constante de rapidez más alta jamás medida para un proceso de este tipo (CES) corresponde a la transición S_1 a T_2 en la benzofenona, la cual es del orden de 10^{11}s^{-1} . Como hemos mencionado, la constante de rapidez de las reacciones de fotodisociación directa es típicamente, dos órdenes de magnitud mayor. La alta eficiencia cuántica de formación de tripletes en NPAH (Tabla 1.2) indica que esta es la ruta fotofísica de desactivación de preferencia que siguen los NPAH en menoscabo de la ruta de fotodisociación del $\text{NO}\bullet$, es decir, necesariamente existe una competencia cinética entre ambos procesos.

Tabla 1.2 Eficiencia cuántica en procesos fotofísicos de NPAH. Solo para 9-nitroantraceno, se indica la eficiencia de reacción, asumiéndose que el resto debe corresponder a la formación de tripletes.

Compuesto	Proceso	Constante	Eficiencia
1-nitronaftaleno	$S_1 \rightarrow T_1$	Φ_T	>0.7
9-nitroantraceno	Fotodisociación de $NO\bullet$	Φ_R	0.07
1-nitropireno	$S_1 \rightarrow T_1$	Φ_T	0.6
nitrobenzeno	$S_1 \rightarrow T_1$	Φ_T	>0.8

Dado que, aparentemente, el estado excitado primigenio S_1 da origen muy eficientemente a tripletes podemos plantear un par de alternativas sobre la escala de tiempo de ambos procesos (fotodisociación y CES en competencia), la resolución de lo cual es el tema principal de esta tesis:

A. La fotodisociación en los NPAHs es un proceso activado, lo cual disminuye en varios órdenes la magnitud de rapidez y lo hace competir contra un proceso CES con velocidad típica. Esto correspondería con un tiempo de vida del estado precursor S_1 relativamente largo (del orden de nanosegundos), ya que el decaimiento del estado está determinado por procesos relativamente lentos.

o bien,

B. El mecanismo de acoplamiento espín-órbita es tan eficiente en esta familia de moléculas que aumenta en al menos tres órdenes de magnitud el proceso CES respecto a lo conocido anteriormente, en cuyo caso puede estar compitiendo contra una fotodisociación directa. En este caso, el tiempo de vida del estado precursor S_1 sería extremadamente breve (de sub-picosegundos).

El cambio de multiplicidad $S_1 \rightarrow T_n$ es una transición, en principio, prohibida, por lo que es considerado como uno de los procesos fotofísicos más

lentos. El hecho de que, hipotéticamente, compita con una fotodisociación ha sido motivo de los estudios espectroscópicos con resolución temporal que fundamentan esta tesis, en la cual por primera vez se midió la constante de velocidad total de desaparición de S_1 para resolver la incógnita cinética mencionada anteriormente. Por su velocidad intrínseca, estos estudios requieren de equipos con una muy alta resolución temporal (láser de pulsos ultracortos, femtosegundos), instrumentación de muy alta precisión (etapa de retraso de 0.1 μm de resolución), sensibilidad (por ejemplo, el sistema de amplificación de señales moduladas)^{†††} y alineación óptica de gran precisión (del orden de décimas de μm) inmune a la vibración externa en los experimentos planteados, para poder resolver la existencia de un estado que, de acuerdo a distintos autores, decae en la escala de los femtosegundos. La técnica presentada en esta tesis genera datos en tiempo real de señales espectroscópicas proporcionales a la población de moléculas en el estado S_1 .

1.8 Reglas de El-Sayed

El planteamiento de la Regla de Oro de Fermi para el proceso CES propuesta por El-Sayed²⁸ establece las siguientes reglas para que este proceso se vea favorecido, donde ya se considera la influencia del operador del acoplamiento espín-órbita sobre las funciones moleculares espaciales²⁹

1. Que exista un cambio de configuración (orbitales) entre el estado S_1 inicial y los niveles vibracionales dentro del estado T_n receptor final con $\Delta E=0$ entre ellos.
2. En el estado final se encuentren orbitales moleculares no ocupados formados por orbitales n con ejes perpendiculares a los del estado inicial (Figura 1.4).

^{†††} Ver apéndice A3 Equipos utilizados en la realización de la tesis.

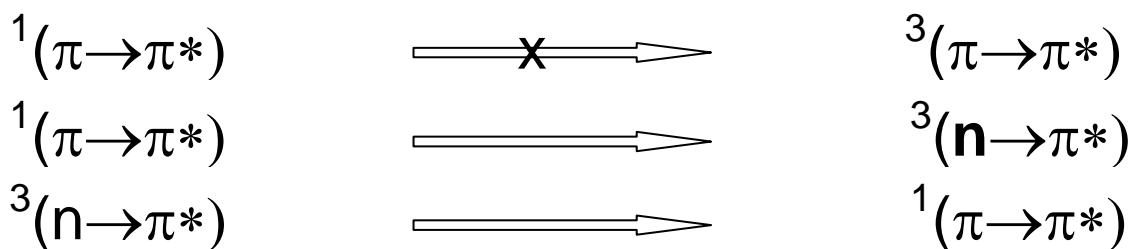


Figura 1.4 Las reglas de El-Sayed establecen que un proceso CES se verá favorecido si el cambio de multiplicidad se ve acompañado de un cambio de orbitales ($\pi\pi^* \rightarrow n\pi$) o, ($n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$), pero prohibido cuando, durante el proceso, no hay cambio de orbitales ($\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$).

Las reglas de El-Sayed incluyen el efecto de operadores de la forma de H_{SO} en la parte espacial de la función de onda y predicen la posibilidad de una transición de este tipo. Básicamente, estas reglas hacen ver que, para favorecer la transición, la diferencia energética entre el estado receptor (T_n) y de origen (S_n) debe ser nula o insignificante (*energy gap law*)³⁰, y al ocurrir el cambio de multiplicidad (puede ser triplete-singulete), simultáneamente debe haber cambio de configuración electrónica orbital ($n-\pi^* \rightarrow \pi-\pi^*$ ó $\pi-\pi^* \rightarrow n-\pi$). Estas condiciones se mencionarán más adelante al comentar la espectroscopía de los NPAH.

1.9 Espectroscopía Óptica de Compuestos NPAH

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos de fotoquímica primaria en los NPAH se caracterizan por la formación de tripletes. Hasta ahora no se han determinado los estados electrónicos transitorios primarios en esta transformación. Los estudios de espectroscopía visible de NPAHs han abundado en los procesos de absorción de luz en estado base, absorción de luz del estado triplete y en la caracterización de productos de fotodisociación finales partiendo de 1-nitropireno (1NP), 9-nitroantraceno (9NA) y 1-nitronaftaleno (1NN), principalmente. A continuación se mencionarán los datos más relevantes sobre los procesos de fotofísica y fotoquímica primaria para estos tres compuestos NPAH.

1.9.1 Estudios espectroscópicos en 9-nitroantraceno (9NA)

Hamanoue y colaboradores han reportado varios trabajos de espectroscopía del 9NA^{31,32,33}. El estudio exhaustivo por absorbancia transitoria del triplete ha permitido aseverar el carácter $\pi-\pi^*$ de T_1 y demostrar que su aparición es inferior a los 20 ns^{34,35}. En un trabajo posterior, utilizando un láser de rubí que le permitió una resolución temporal del orden de los picosegundos, Hamanoue estableció que en un compuesto muy similar, 9-benzoil-10-nitroantraceno, la formación de T_1 ocurre simultáneamente a la formación del fotoproducto primario, sugiriendo que ambos provienen de un mismo precursor o estado excitado, es decir el primer singulete (S_1)³⁶ y, además, demostró que no hay interconversión entre el triplete y el fotoproducto. Los estudios de resolución temporal disponibles en estos experimentos sugieren que la observación del intermediario S_1 que da origen a ambas especies químicas, ariloxi y triplete, debe existir dentro de los 1000 fs, escala que por primera ocasión podrá ser explorada en esta tesis. (Figura 1.5)

La fotoquímica de los NPAH resulta de sumo interés porque involucra la ruptura del enlace C-N y la formación del enlace C-O y N-O del par de radicales finales (como productos finales de los procesos de fotoquímica primaria).

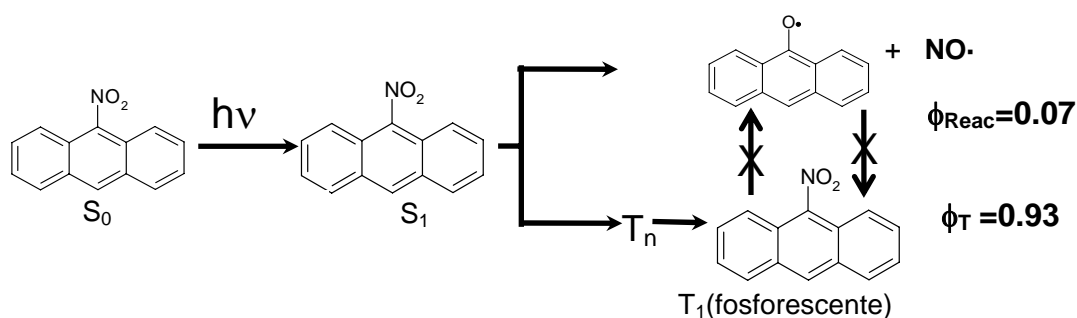


Figura 1.5 Posibles procesos fotofísicos y fotoquímicos primarios en 9NA. En principio todos los compuestos NPAH siguen como decaimiento del estado excitado la formación de T_1 . El estado S_1 cambia de multiplicidad para ser desactivado como triplete en lugar de la fotodisociación del $\text{NO}\cdot$ y formación del radical ariloxi.

Chapman y colaboradores³⁷ han propuesto que la formación del radical ariloxi se da por medio de una interacción concertada entre el par libre de uno de

los oxígenos y los electrones en el orbital π del anillo aromático, aunado a una migración electrónica del enlace σ nitrógeno-carbono. El mecanismo propuesto se basa en la orientación casi perpendicular ($70-85^\circ$)^{38, 39} del grupo nitro respecto al anillo aromático⁴⁰. Otros estudios utilizando espectrometría de masas de bajo voltaje apoyan la hipótesis de un rearrreglo intramolecular nitro-nitrito⁴¹, así como experimentos de fotoionización acoplado a espectrometría de masas donde el tipo de fragmentos moleculares detectados, así como la carga doble de algunos de ellos, es indicativo de una transposición ultrarrápida, quizá inferior a 80 fs⁴².

Crim y colaboradores han medido la energía rotacional del fragmento molecular NO• liberado durante la fotoionización del nitrobenzeno que demuestra que el arreglo nitro-nitrito es factible de ocurrir al excitar con frecuencias UV bajas y, mediante cálculos ab initio, de ser reversible sin tener necesariamente que disociarse^{43, 44, 45} y aduce la existencia de un intermediario nitrito previo.

Todas las hipótesis de la fotodisociación de los NPAHs en general y 9-nitroantraceno en particular, planteadas en los trabajos anteriormente mencionados, proponen un intermediario como posible paso crítico, cuyo posible tiempo de vida está en el orden de los femtosegundos y que aparentemente corresponde la dinámica de estados excitados singulete típicos de estos compuestos.

1.9.2 Estudios espectroscópicos en 1-nitronaftaleno (1NN)

Un compuesto que ha generado mucha atención desde el punto de vista de la formación de tripletes es el 1-nitronaftaleno (1NN). No se han hallado fotoproductos primarios al someter la molécula a irradiación, lo que sugiere una conversión total al triplete^{46, 47}. El estado T_1 ha sido detectado tanto en matrices frías como en soluciones a temperaturas moderadas, se ha medido su fosforescencia^{48, 49} y se ha observado la generación de productos secundarios propios del triplete⁵⁰.

El estado excitado del 1NN ha sido sujeto de un estudio teórico desarrollado por Mikula y colaboradores⁵¹ donde se aplicó el método CNDO-CI, para calcular la energía en los sistemas triplete y singlete en fase gas y se postularon los estados S_1 y T_1 con carácter $\pi-\pi^*$. Adicionalmente, se establece la probable existencia de niveles T_n con las configuraciones electrónicas apropiadas que favorecen, según las reglas de El-Sayed, un cruzamiento entre sistemas desde el primer singlete.

El 1NN tiene una eficiencia cuántica de formación de tripletes, Φ_T de 0.63⁵², sin embargo Anderson y colaboradores⁵³ han comentado que esta determinación está fuertemente influenciada por la transferencia de energía al *cis*-piperileno (molécula utilizada como receptora de los tripletes del 1NN) por lo que un cambio pequeño en la fracción de tripletes de *cis*-piperileno que generan el isómero *trans* redundaría en subestimar la eficiencia, pudiendo ésta ser cercana a la unidad.

1.9.3 Estudios espectroscópicos en 1-nitropireno (1NP)

Por su parte el 1NP exhibe una eficiencia cuántica de formación de tripletes de 0.6⁵⁴, el producto de fotodegradación primario detectado (1-hidroxipireno) es congruente con la fotodisociación⁵⁵. Además del mecanismo de transposición intramolecular con un intermediario del tipo de la oxaziridina comentado para el caso del 9NA, se ha planteado la posibilidad de que la fotodisociación tenga como paso intermedio un par iónico discreto debido a la detección de subproductos cuyo origen es necesariamente un carbanion⁵⁶. En este mismo trabajo se demostró que la orientación del grupo nitro no es el único parámetro que define la fotoreactividad, ya que en el 2-nitropireno no existe prácticamente fotoproducto, incluso si se fuerza la orientación perpendicular con un grupo metilo como en el caso del 1-metil-2-nitropireno, lo que sugiere que el origen de la nula fotoreactividad es un efecto meramente electrónico.

1.10 Importancia de los compuestos NPAH en la química atmosférica

Los compuestos poliaromáticos (PAH) originan a los NPAH y son ubicuos en la naturaleza. La generación de NPAHs redunda en la contaminación y disminución de la calidad del aire en atmósferas urbanas⁵⁷, ya que estos últimos son significativamente más tóxicos que los PAHs que los originan⁵⁸.

Los estudios ambientales proponen que los NPAHs pueden generarse de dos maneras⁵⁹: Por nitración directa de los PAH durante la combustión de hidrocarburos, o bien por procesos posteriores en la atmósfera⁶⁰. Al estudiar los gases de escape de motores Diesel se encontró que los compuestos 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno (1NP), 6-nitrocriseno (6NC) son los NPAHs más abundantes. Sin embargo, la mayor parte de la masa de los NPAHs hallados en el ambiente proviene de procesos atmosféricos en fase gas, como se muestra en la figura 1.6,

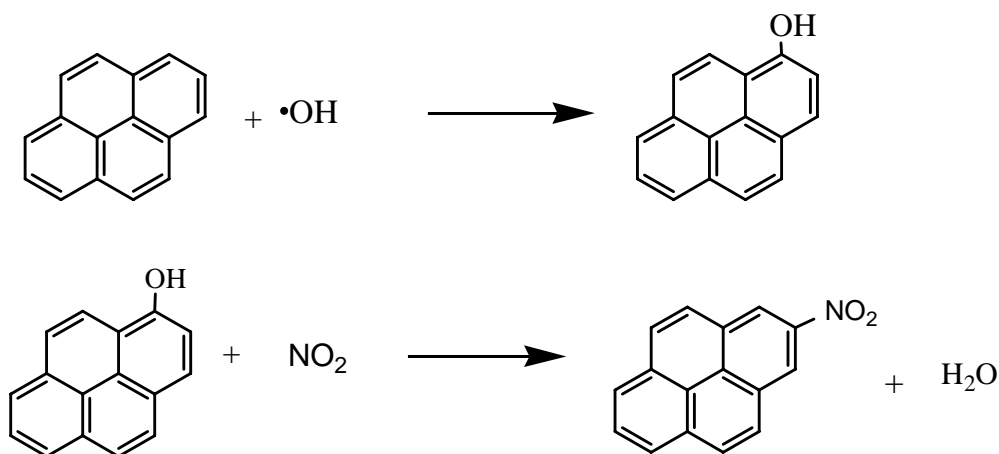


Figura 1.6 Ejemplo de la degradación que ocurre en la atmósfera de un compuesto aromático en dos pasos. Primero el pireno se transforma en 1-pirenol al reaccionar con el radical oxidrilo ubicuo en la atmósfera y después es nitrado por el dióxido de nitrógeno a 2-nitropireno y agua.

Asimismo, los compuestos más abundantes en aerosoles atmosféricos de origen urbano se ha hallado que son 2-nitropireno y 2-nitrofluoranteno⁶¹. Algunos estudios sugieren que el origen de estos compuestos puede ser distinto al de la nitración en fase gas⁶². Diversos experimentos han demostrado que hay

procesos heterogéneos gas-aerosol, en donde los PAH son nitrados por NO_3 durante la noche⁶³. Los compuestos NPAHs tienen la posibilidad de ser destruidos de forma mucho más efectiva al absorber luz visible. El grupo nitro activa procesos fotofísicos y fotoquímicos ausentes en los compuestos PAH.⁶⁴

Warner y colaboradores han publicado distintos ensayos en compuestos NPAH para evaluar la susceptibilidad a la fotodegradación en estado estacionario sobre distintas superficies⁶⁵. El mecanismo de fotodegradación de los compuestos NPAH no se ha determinado con éxito. Aunque los retos en el estudio de estos compuestos en el contexto de toxicología, salud pública y efectos a largo plazo son enormes, la química detrás de su génesis, transformación y destrucción dará mayores bases para su comprensión⁶⁶.

Aunque la concentración típica de estos compuestos es del orden de 10^{-9} g m^{-3} , el hecho de estar asociados a partículas finas (inferior a $1\mu\text{m}$ de radio aerodinámico) potencia la habilidad de ser inhalado libremente al respirar y de esta manera aumentar su toxicidad⁶⁷.

Por ejemplo, los NPAH producto de procesos atmosféricos secundarios, integrados por hasta cuatro anillos aromáticos son susceptibles a formarse sobre aerosoles⁶⁸, y tienen una mayor peligrosidad pues la toxicidad se incrementa⁶⁹ al estar adheridos sobre la superficie de las partículas menores a 10 micrómetros de radio aerodinámico (siendo inhaladas libremente al sistema respiratorio), caso típico en los ambientes urbanos⁷⁰.

Existe una gran cantidad de NPAHs que son conocidos por su actividad como agentes mutagénicos o carcinogénicos y su presencia en el ambiente es considerado nocivo para la salud pública en ambientes urbanos^{71, 72}.

Los compuestos estudiados en este trabajo se utilizan generalmente como marcadores de fuentes de contaminación urbanas, asimismo suelen ser estudiados por su toxicidad.

En la figura 1.7 se muestran las estructuras químicas de los compuestos NPAH seleccionados para el estudio de fluorescencia de alta resolución

temporal por suma de frecuencias. Se eligieron estos cinco compuestos con base en estar nitrados en una sola posición, son algunos de los compuestos NPAH con más citas en la literatura científica, tienen una excelente solubilidad en el disolvente elegido (metanol), y a que una de las bandas del espectro de absorción UV-Vis respectivo tuviera la posibilidad de ser excitado por el pulso de inicio centrado a 385 nm.

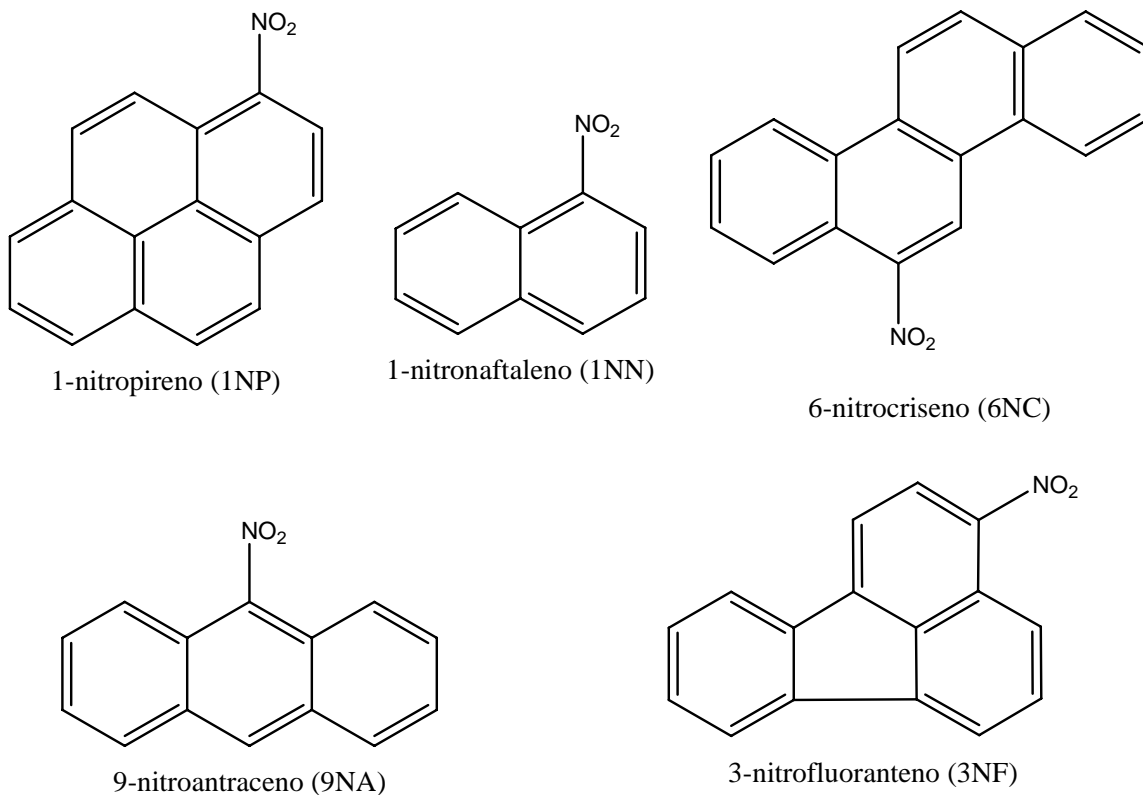


Figura 1.7 Estructura química de los cinco compuestos NPAH estudiados en esta tesis. Los compuestos fueron elegidos por su relevancia atmosférica y facilidad de síntesis. Ninguno de ellos presenta espectro de fluorescencia en la literatura, y se consideran como no fluorescentes.

1.11 Objetivos

Objetivo general

- Descripción de los procesos moleculares primarios asociados a la excitación electrónica de 5 compuestos aromáticos nitrados (NPAHs).
- Diseño y compra del sistema de detección de fluorescencia de alta resolución temporal y los equipos auxiliares que involucra la instalación del Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química de la UNAM.

Objetivos específicos

- Aportar conocimiento detallado en la dinámica de procesos reactivos y no reactivos en estados singuletes electrónicamente excitados en solución, mediante el seguimiento directo de estas especies por espectroscopia de fluorescencia con resolución de femtosegundos.
- Estudiar de los procesos fotofísicos de algunos compuestos NPAHs a partir del primer estado excitado como son cruce entre sistemas (CES), fluorescencia, y relajación vibracional.
- Detectar y medir la emisión de fluorescencia en cinco compuestos NPAHs considerados no fluorescentes bajo la hipótesis de que el decaimiento de emisión se encuentra dentro de la escala de tiempo de resolución de la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias.
- Plantear las ecuaciones cinéticas que describen los procesos fotofísicos más relevantes del estado excitado primario en los compuestos NPAHs y compararlas con la magnitud de parámetros de eficiencia cuántica reportadas en la literatura.

- En su caso, realizar experimentos de anisotropía para medir la orientación de los momentos dipolares de transición de los estados fluorescentes respecto al estado excitado inicial.
- Aprovechar la posibilidad de sintonización (750-900 nm) del equipo de pulsos láser ultracortos para estudiar la excitación de los NPAHs a estados excitados con distintos niveles vibracionales y observar su efecto en la generación del estado fluorescente y su evolución en la escala de femtosegundos.
- Comparar los resultados obtenidos en el contexto de la eficiencia cuántica de fotoreactividad reportada en la literatura que presentan los compuestos NPAH ante la excitación con luz UV-vis.

Referencias

¹ Espinosa García, J. *Superficies de Energía Potencial y Reactividad Química*, SEPTEM Ediciones: Oviedo, España, **2007**, pp 1

² De Schryver, F. C. ; De Feyter, S; Schweitzer, G. *Femtochemistry: With the Nobel Lecture of A. Zewail*, Wiley-VCH: Berlin, Germany, 2001, pp 1

³ Zewail, A. H. (Editor), *The Chemical Bond, Structure and Dynamics*. Academic Press: San Diego CA USA, **1992**, pp 223-

⁴ Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: Sausalito CA USA, **1991**, pp 186

⁵ Klessinger, M; Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*: VCH, New York **1995**, pp 313, 369

⁶ Pauling, L; Wilson E. B. *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* Dover Publications NY **1985** pp16

⁷ Tannor, D. *Introduction to Quantum Chemistry: A Time-Dependent Perspective*, University Science Books, Sausalito CA, **2006**, pp 3

⁸ Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 4th edition., John Wiley and Sons: West Sussex, England **2004**, pp 9-11.

⁹ Gilbert, A.; Baggott, J., *Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell scientific publications: Boca Raton Florida, **1991**, pp 20

¹⁰ Levine, I.N. *Química Cuántica*, 5ta edición, Prentice Hall: Madrid **2001**, Cap 9

¹¹ Engel, T., Reid P. *Química Física* 1ra edición, Pearson Educación: Madrid **2006** pp 317

¹² Reitz, J.R.; Milford, F. R.; Chisty, R.W., *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*, Fondo Educativo Interamericano, México **1984** pp 253

¹³ Levine, I.N. *Química Cuántica*, 5ta edición, Prentice Hall: Madrid **2001**, pp 143

¹⁴ Levine, I.N. *Espectroscopia molecular* 1ra edición, Editorial AC: Madrid **1980**, pp 103

¹⁵ McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry* University Science Books : Sausalito CA, **1983** 474-479, 490

¹⁶ Requena A., Zúñiga, J., *Espectroscopía*, Pearson Educación: Madrid, **2004**, pp 53

¹⁷ Pauling, L; Wilson E. B. *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* Dover Publications NY **1985**, pp 232

¹⁸ Pauling, L; Wilson E. B. *Idem*, pp 214

- ¹⁹ Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, 4th edition., John Wiley and Sons: West Sussex, England **2004**, pp 220-221.
- ²⁰ Parson, W. W., *Modern Optical Spectroscopy* Springer-Verlag: Berlin Heidelberg **2007**, pp 60-61
- ²¹ Cruz-Garriz, D.; Chamizo, J.A.; Garriz, A., *Estructura Atómica, Un Enfoque Químico*, Fondo Educativo Interamericano: México, **1986**, pp 554-559
- ²² Atkins, P.W, Friedman R.S., *Modern Quantum Chemistry*, 3th edition, Oxford University Press: Oxford, UK **1997**, pp 193-195
- ²³ Englman R., Jortner *J. Mol. Phys.* **1970**, 18, 145-164
- ²⁴ Turro, N.J., *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books: Sausalito CA USA, **1991**, pp 18
- ²⁵ Klessinger, M; Michl, J., *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*: VCH, New York **1995**, pp 20
- ²⁶ Levine, I.N. *Química Cuántica*, 5ta edición, Prentice Hall: Madrid **2001** pp 270-272
- ²⁷ Requena A., Zúñiga, J., *Espectroscopía*, Pearson Educación: Madrid, **2004**, pp 632
- ²⁸ (a)El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 2834-2838. (b) El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, 66, 199.
- ²⁹ Atkins, P.W, Friedman R.S., *Modern Quantum Chemistry*, 3th edition, Oxford University Press: Oxford, UK **1997**, pp 370-371
- ³⁰ Klessinger, M; Michl, J. *op. cit.*, pp 254-260
- ³¹ Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Phys.Chem.* **1980**, 84, 2074.
- ³² Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *Chem.Lett.* **1980**, 407.
- ³³ Hamanoue, K.; Amano, M.; Kimoto, M.; Kajiwara, Y.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5993.
- ³⁴ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, 88, 3145.
- ³⁵ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka,S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, 87, 3365.
- ³⁶ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki, K. *Chem. Phys.Lett.* **1997**, 267, 165.
- ³⁷ Chapman, O.L.; Heckert, D.C.; Reasoner, J.W; Thackaberry S.P. **1966**, 88:23, 5550
- ³⁸ Trotter, J. *Acta Cryst.*, **1959**, 12, 237
- ³⁹ Glagovich, N.M;Foss, P.C.D.;Michalewski, O.; Reed E.M.; Strathearn, K.E.; Weiner, G.C.; Updegraff III, J.B.; Zeller, M.; Hunter, A.D. *Acta Cryst.* **2004**, E60, o2125-o2126
- ⁴⁰ Lin, S.T.;, Y.F., Jih; P.P.,Fu *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5271-5273
- ⁴¹ Lopes, A.W.;, de Paula Pereira,P.A.; Viertler, H.; de Andrade, J.B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1099
- ⁴² Tasker, A. D.; Robson, L.; Ledingham, K. W. D. ; McCanny, T. ; McKenna, P.; Kosmidisb, C.; Jaroszynski, D. A. *Int. J. Mass spectrom.* **2003** 224, 53-70
- ⁴³ Galloway, D.B.; Bartz, J.A.; Huey, L.G.; Crim, F.F. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 2107
- ⁴⁴ Galloway, D.B.; Glenewinkel T., Bartz, J.A., Huey, L. G.; Crim, F.F. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 1946.
- ⁴⁵ Glenewinkel-Meyer, T.; Crim, F.F. *J. Mol. Struct. (Theochem)***1995**, 337, 209-224
- ⁴⁶ Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, 70, 1159
- ⁴⁷ Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5320
- ⁴⁸ Rusakowics, R; Testa, A. C. *Spectrochimica Acta A* **1971**, 27, 787-792
- ⁴⁹ Wolfbeis, O. S.; Posch, W.; Guibitz, G.; Tritthart, P. *Anal. Chim. Acta* **1983**, 147, 405.
- ⁵⁰ Goerner, H. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 10, 1778.
- ⁵¹ Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 42, 350
- ⁵² Hurley, R; Testa, A.C., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1949
- ⁵³ Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 28, 153.
- ⁵⁴ Scheerer, R.; Henglein, A. *Ber. Bunsen-Ges.* **1977**, 81, 1234.
- ⁵⁵ Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde,M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, 106,120.
- ⁵⁶ Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, *idem.*
- ⁵⁷ MacCrehan, W. A.; May, W. E.; Yang, S. D.; Benner, B. A., Jr. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 194.
- ⁵⁸ Cecinato A, Zagari M. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* **1997**;16, pp 93-9.
- ⁵⁹ Gerasimov, G. Y. *High Energy Chem.* **2004**, 38, 161.
- ⁶⁰ Hayakawa K., Tang N, Akutsu K, Kakimoto H, Kizu R, Toriba A *Atmos. Environ.*, **2002**, 36, 5535

-
- ⁶¹ Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623.
- ⁶² Vione, D.; Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Harrison, M.A.J.; Olauriu, R.M.; Arsene, C. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 441-453
- ⁶³ Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171.
- ⁶⁴ Finlayson-Pitts, B.J. and JN Pitts, Jr., **2000** *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. Wiley & Sons, New York.
- ⁶⁵ Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207
- ⁶⁶ Onchoke, K.K. ; Hadad, C.M.; Dutta, P.K. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2004**, *24*, 37-64
- ⁶⁷ Keller A., Siegmann H.C. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* **2001**, *11*, 441-448
- ⁶⁸ Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358.
- ⁶⁹ Atkinson R., Arey, **1994** *J Environ. Health Perspect* *102* 117-126. Pope III CA, Bates DV, Raizenne ME **1995** *Environ Health Perspect*, *103*, 472-480
- ⁷⁰ Molina, M.J.; Molina, L.T. **2004** *J. Air Waste Manage. Assoc.* **6**, 644-680 .
- ⁷¹ Casellas M., Fernández P., Bayona J. M. , Solanast A. M. **1995**, *Chemosphere* *4*, 725-740.
- ⁷² Bayona J.M., Casellas M, Fernández P, Solanas AM, Albaigés J. **1994** *Chemosphere* *3*, 441-50.

2 Metodología Experimental

2.1 Introducción

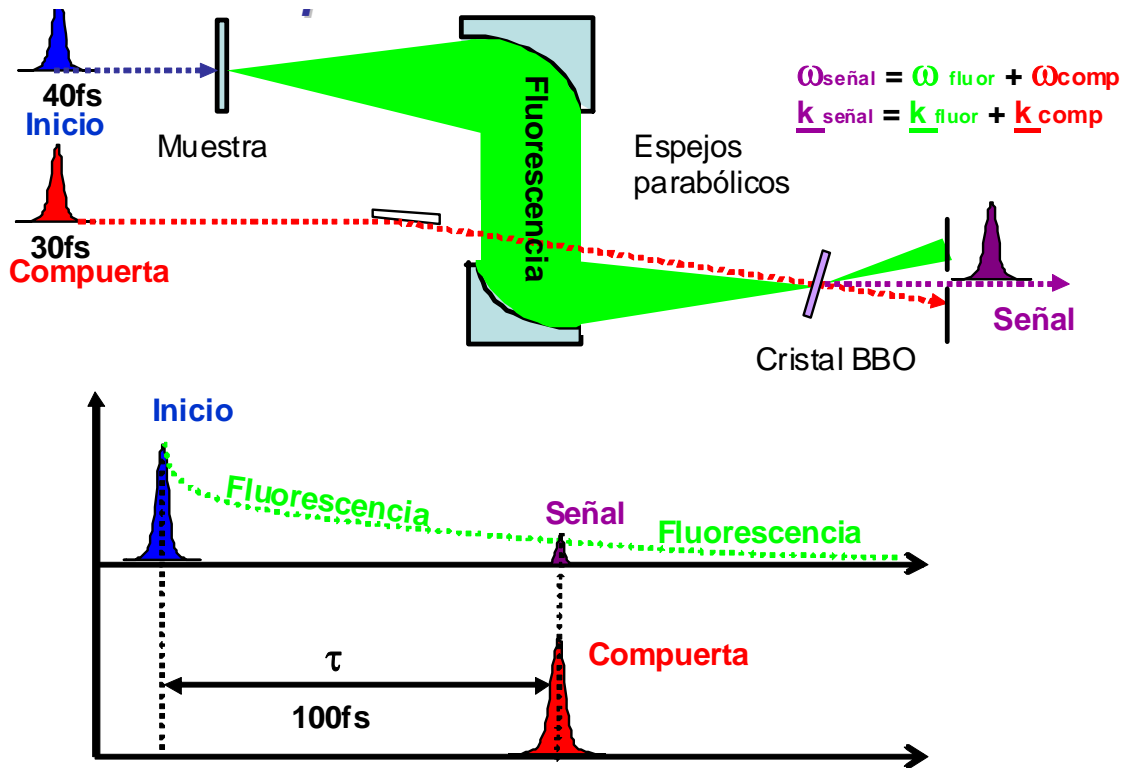
Las observaciones reportadas en esta tesis se realizaron empleando técnicas de espectroscopia ultrarrápida que se basan en el uso de pulsos de radiación láser con duración del orden de los femtosegundos. La generación y conversión de frecuencia de los mismos se detalla en el apéndice 4. Esta sección se enfoca únicamente a la técnica peculiar empleada en la observación del decaimiento de los singuletes excitados de los compuestos NPAHs.

El esquema 2.1 bosqueja los experimentos que en los estudios de dinámica de estados excitados se hicieron mediante la detección de fluorescencia por suma de frecuencias. La técnica espectroscópica es de reciente utilización y consiste en excitar con un pulso láser ultracorto de frecuencia correspondiente al UV-vis, una población de moléculas en una disolución^{1,2,3,4,5}. Algunas de estas moléculas emiten radiación de fluorescencia, la cual es captada, colimada y enfocada sobre un cristal de β -BBO (beta-borato de bario) con ayuda de un par de espejos parabólicos. De manera simultánea, se hace incidir sobre el cristal un segundo pulso ultracorto de ~ 800 nm, llamado de compuerta, que al coexistir con un retraso específico y ajustable con la radiación de fluorescencia, generan un tercer pulso llamado señal, cuya frecuencia corresponde a la suma de las frecuencias de ambos pulsos ($\nu(\text{señal}) = \nu(\text{fluorescencia}) + \nu(\text{compuerta})^*$). Dicha señal resultante es proporcional a la fluorescencia emitida en el instante correspondiente al retraso entre el pulso de inicio y el de compuerta. La intensidad de fluorescencia a su vez es proporcional a la población de moléculas en el estado emisor S_1 (ver apéndice A10).

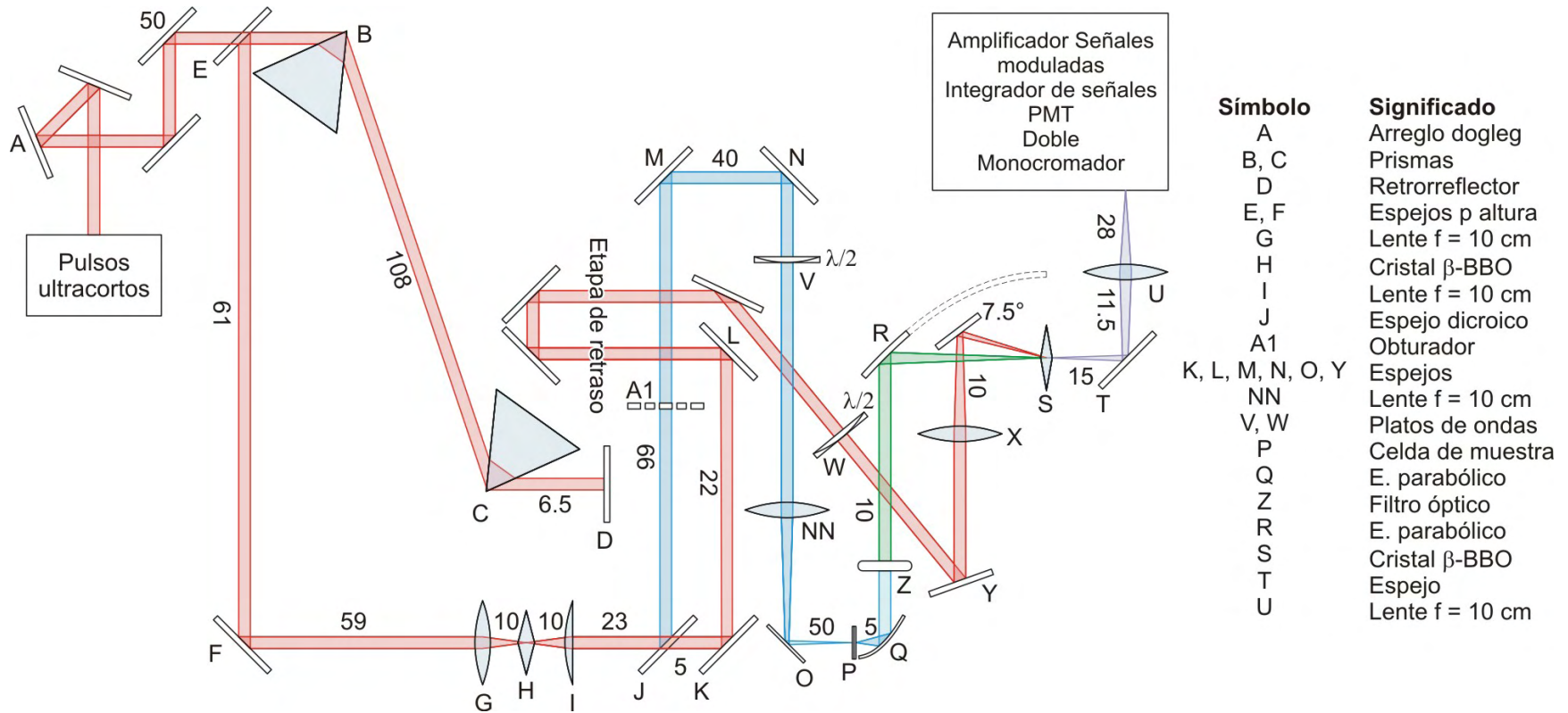
La señal de suma de frecuencias es cuantificada a distintos intervalos con una resolución de femtosegundos (fs) gracias a que los pulsos de excitación y de compuerta son retrasados de manera diferencial con trayectorias ajustables

* En los resultados se utilizará la longitud de onda como etiqueta de la frecuencia de fluorescencia.

en décimas de micrómetro (10^{-6} m), lo que redonda en este orden de magnitud de retraso temporal. El pulso señal es registrado con intervalos de esa misma magnitud. El planteamiento de la técnica se bosqueja en el esquema 2.1. El tratamiento de la señal para su discriminación del ruido y los demás detalles del sistema se describen a detalle en la siguiente sección.



Esquema 2.1 Los estados excitados son generados por el pulso de inicio (azul). Algunas de estas moléculas fluorescen (verde). Los fotones emitidos son captados por un espejo parabólico, colimados y enfocados en un cristal β -BBO. Cuando el pulso de compuerta coexiste temporalmente con los fotones de fluorescencia sobre el cristal generan una señal (morado) proporcional a la intensidad de fluorescencia emitida en ese instante. Si se varía el tiempo de retraso del pulso de compuerta, es posible obtener un perfil dinámico del decaimiento de los estados emisivos.



Esquema 2.2 Arreglo óptico geométrico de los componentes ópticos de la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias, distancias aproximadas en cm. En rojo, el pulso fundamental que da origen al segundo armónico, en azul, i.e. el pulso de inicio. Éste último, induce la fluorescencia, en verde, la cual es colectada y enfocada en un cristal β BBO y coexiste temporalmente con el restante del fundamental, que fue demorado con la etapa de retraso. La señal resultante de la suma de frecuencias es enviada al sistema de detección (ver sección 2.2)

*Se agradece al MC Víctor Duarte en la colaboración para la elaboración del esquema en AutoCad.

2.2 Descripción detallada de la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias

La especificación del sistema se muestra en el esquema 2.2. El sistema inicia con la entrada del tren de pulsos ultracortos de 83 MHz de frecuencia de repetición provenientes directamente de un oscilador óptico de Titanio-Zafiro con la longitud de onda (que corresponde a cierta banda de absorción del NPAH estudiado), potencia y características adecuadas a nuestro interés, con duración típica de 50 fs. Se hace pasar por un arreglo óptico que nos permite ajustar la alineación del haz entrante al sistema en las tres dimensiones. Entonces, el pulso recorre un arreglo de prismas externo para dar una dispersión de retraso de grupo (GDD: *Group Delay Dispersion*) negativa que “pre-dispersa” al pulso, anteriormente al paso del mismo por todos los componentes ópticos posteriores, con ello se garantiza que el pulso de excitación y el de compuerta mantengan la menor duración posible (ver apéndice A7). El rayo es retroreflejado por un camino ligeramente distinto y redireccionado a la altura del resto del sistema con ayuda de un par de espejos, y continúa su trayectoria hacia una lente con $f=10$ cm en cuyo foco se coloca un cristal de β -borato de bario cortado a 29° (0.5 mm de grosor) para generar el segundo armónico del fundamental (se duplica su frecuencia). El proceso de generación del segundo armónico no es 100% eficiente por lo que se utiliza un separador dicróico de onda larga para separar el resto del fundamental del segundo armónico.

Es importante mencionar que aunque la frecuencia del fundamental sea cambiada según el experimento, la condición de ajuste de fases en el cristal se conserva o recupera con ligeros ajustes del ángulo del cristal (apéndice A4). Ambos rayos ahora separados recorren caminos distintos. El segundo armónico es conducido mediante espejos hacia una lente ($f= 10$ cm) con foco en una celda de 1 mm de espesor que contiene la muestra; por ello es llamado pulso de inicio. Previamente, atraviesa un plato de ondas que ajusta la polarización del haz al ángulo mágico (54.7°), o bien permite ajustar el plano de polarización para los

experimentos de anisotropía (ver apéndice A2). En este punto el pulso de inicio ha cumplido su cometido, por lo que posterior a la celda de muestra se coloca un filtro óptico que bloquea gran parte de la intensidad restante del segundo armónico para eliminar interferencias al detectar la señal.

Las moléculas excitadas emitirán fluorescencia espontáneamente y en todas direcciones, inmediatamente después de generadas. La rapidez del decaimiento es típicamente exponencial y está asociada al tiempo de vida del estado emisor (S_1) (ver apéndice 10). Para colectar la mayor cantidad de fotones provenientes de la fluorescencia se coloca un espejo parabólico (distancia focal $f=2.5$ cm) cuyo punto focal coincide con el de la excitación de la muestra. El segundo espejo parabólico ($f= 5$ cm) enfoca la imagen en un segundo cristal β -borato de Bario, (0.5 mm de grosor, cortado a 44° (ángulo entre el eje óptico del sistema y el eje extraordinario del cristal, ver apéndice A4). En este punto se hará coexistir el resto del haz fundamental (pulsos de compuerta) que llega ligeramente antes o después que los primeros fotones de fluorescencia con ayuda de una etapa de retraso cuya posición controla la distancia total recorrida por el pulso de compuerta. El propósito del segundo cristal β -BBO es sumar las frecuencias del pulso fundamental (ω_{comp}), llamado de compuerta, y los fotones provenientes de la fluorescencia (ω_{Fluor}) (esquema 2.1). Ello satisfaciendo la relación de ajuste de fases de tipo I (ver apéndice A4). El ángulo aproximado entre la fluorescencia y el pulso de compuerta es de 8° . La polarización del pulso de compuerta está ajustada verticalmente mediante el uso de un plato de ondas ya que el mismo debe tener una polarización a lo largo del eje ordinario del cristal de suma de frecuencias (el cual se coloca con su eje extraordinario de manera horizontal). La señal resultante de polarización horizontal tiene una frecuencia y dirección conocida, por lo que es posible enfocarla con ayuda de una lente de 10 cm hacia un monocromador doble sintonizado a la longitud de onda del pulso señal. El doble monocromador busca eliminar los posibles fotones no propios de la señal para que los mismos sean detectados con un tubo fotomultiplicador de alta sensibilidad. El resultado es una

corriente electrónica que necesariamente debe discriminarse del ruido según se indica en la siguiente sección.

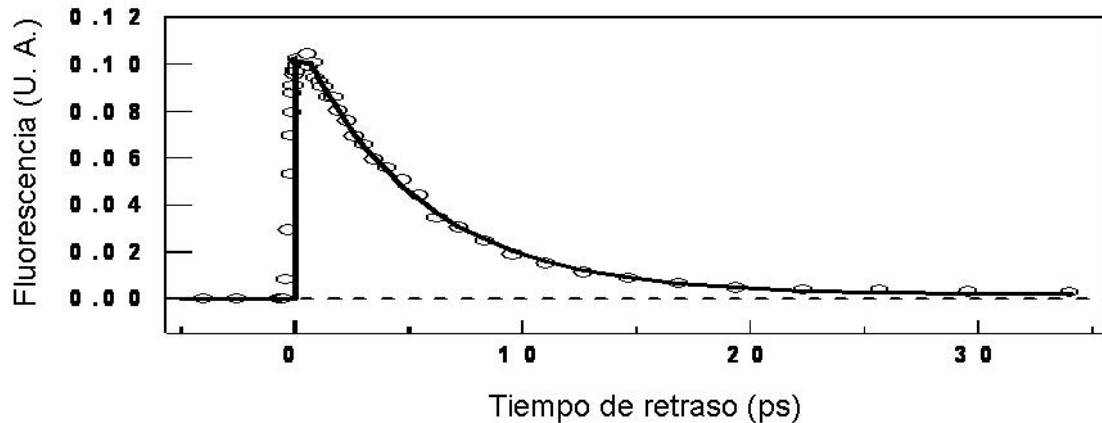
2.3 Tratamiento de la Señal Proporcional a la Fluorescencia

Para discriminar la señal del ruido se utiliza un osciloscopio con impedancia muy grande ($M\Omega$) que transforma la corriente en voltaje el cual se alimenta a un amplificador de señales moduladas a fase y frecuencia fijas (amplificador Lock In). Este amplificador elimina el ruido de la señal utilizando un obturador de hélice (chopper) del pulso de inicio con el que se sincroniza el amplificador Lock in. La frecuencia de generación de señal de fluorescencia es alimentada al amplificador Lock In que toma lecturas de voltaje, las promedia y almacena. Este proceso se repite cuando el pulso de inicio es bloqueado. Ambas señales de voltaje son digitalizadas y la señal filtrada del ruido mediante el uso de una onda sintética de referencia generada por el periodo de bloqueo-desbloqueo del haz (ajustado a 200 Hz en nuestros experimentos). Es importante mencionar que dado que no es posible mantener la intensidad de los pulsos estrictamente constante, es necesario repetir este proceso en numerosas ocasiones para obtener una discriminación señal /ruido significativa y aceptable. Ver apéndice 6.

2.4 Obtención del Perfil de Dinámica de Fluorescencia

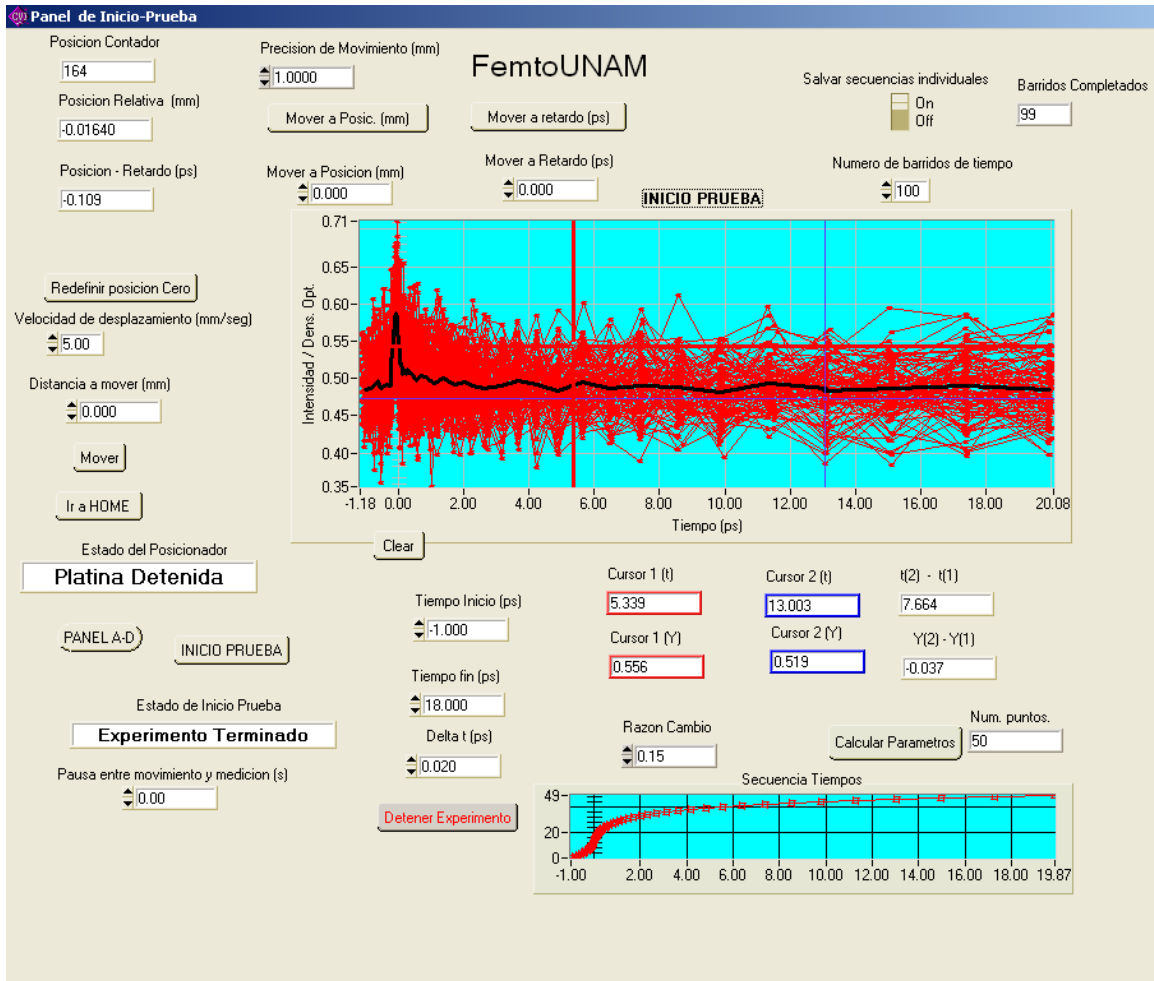
Los datos promedio obtenidos tienen una correspondencia proporcional a la intensidad de fluorescencia y son almacenados en la computadora para cada posición de la etapa de retraso.

La etapa de retraso repite el proceso varias veces seleccionando el número de datos tomados por segundo así como la posición de cada uno de los puntos del recorrido. El resultado es un perfil dinámico de decaimiento de la señal debida a la detección de fluorescencia por suma de frecuencias con el amplificador Lock-In como el presentado en el esquema 2.3.



Esquema 2.3 Perfil típico de dinámica de fluorescencia. La señal de fluorescencia obtenida es proporcional a la intensidad de fluorescencia del compuesto a distintos intervalos temporales entre el pulso de inicio y el de compuerta. Cuando la distancia del pulso de compuerta es inferior a la de inicio se tienen tiempos negativos y viceversa. Cada punto representa un conjunto de datos en cierta posición de la etapa de retraso. Entre cada conjunto de datos hay un intervalo del orden de femtosegundos (esquema 2.1). En el gráfico se incluye la función de ajuste con una línea continua, que aproxima la función de respuesta convolucionada al decaimiento de la fluorescencia del experimento.

Se ha mecanizado el proceso de obtención de señal con la ayuda del programa de control FemtoUNAM, el cual controla la etapa de retraso y recibe los datos de la señal en cada posición por viaje desde tiempos negativos al último tiempo positivo. Al final del experimento se obtiene una pantalla como la mostrada en el esquema 2.4.



Esquema 2.4 Producto original de un experimento de fluorescencia por suma de frecuencias: la pantalla de salida del programa FEMTO-UNAM. En puntos unidos por líneas rojas se muestran los datos de la señal a distintos tiempos de retraso para todos los viajes de tiempos negativos a positivos. Con una línea negra, se muestra el resultado del promedio para cada serie de datos a un tiempo correspondiente a la posición de la etapa de retardo. Los parámetros típicos del programa se muestran en la tabla 2.2.

Para los experimentos de fluorescencia por suma de frecuencias los parámetros típicos de medición se muestran en la Tabla 2.2, como producto se obtiene una pantalla del programa de control. (Ver Esquema 2.4).

Tabla 2.2 Parámetros típicos del programa de control Femto-UNAM utilizados en los experimentos de Fluorescencia por Suma de Frecuencias.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Tiempo de inicio	-1 ps	Tiempo de fin	18 ps
Delta (diferencia entre cada posición)	0.020 ps	Vel de desplazamiento	1 mm seg ⁻¹
Número de trazas	100	Pausa entre movimiento y detección	1 s
Precisión de movimiento	1 mm	Razón de cambio de la secuencia de puntos de tiempo	0.15
Puntos por traza	50	Datos promediados	2500 seg ⁻¹

2.5 Obtención de la Función de Respuesta del Instrumento

Los pulsos de inicio y de compuerta no son infinitamente breves por lo que el análisis de las trazas promedio requieren una función de respuesta. Esta función resultó ser gaussiana con amplitud a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés, *full width at half maximum*) con valor de 200 ± 10 fs. La determinación de esta función de respuesta se realizó mediante una medición de correlación cruzada correspondiente a la detección de la suma de frecuencias directa entre el pulso de compuerta y la dispersión Raman del pulso de inicio (figura 2.1). Se tuvo cuidado de verificar que la función de respuesta del instrumento fuera consistente con el tiempo de generación de la señal en la zona de alta frecuencia del espectro de emisión utilizando una solución 8.9 mM de antraceno en diclorometano, compuesto con un tiempo de fluorescencia sumamente grande (figura 2.2). Los cambios en la función fueron insignificantes y no redundaron en modificaciones en las constantes de tiempo obtenidas para los resultados experimentales.

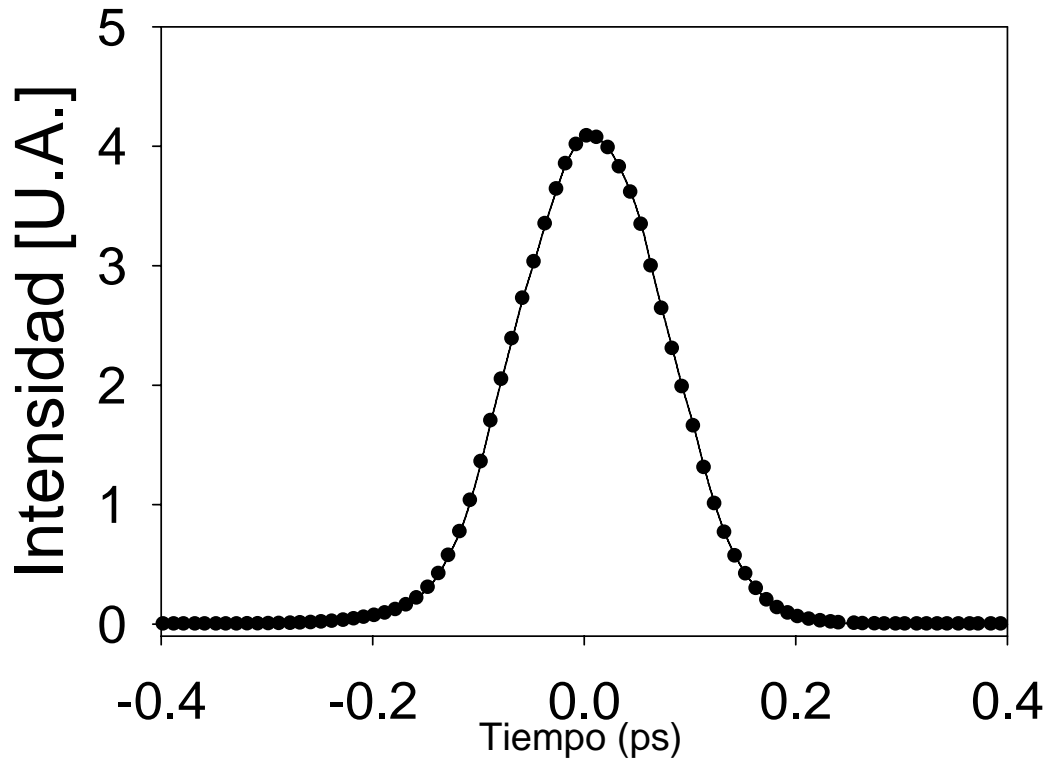


Figura 2.1 Función de respuesta obtenida por correlación cruzada entre el pulso de inicio y el pulso de compuerta (generación del tercer armónico). Cada punto corresponde al promedio de datos obtenidos para cada posición de la etapa de retraso con una diferencia de 20 fs entre cada uno. La suma de frecuencias entre el pulso de compuerta (800 nm) y el de inicio (400 nm) genera un pulso señal (266 nm) el cual es aislado del ruido por el integrador de señales y el equipo *Lock In*. La forma de la curva de correlación cruzada es una gaussiana simétrica con FWHM de 200 ± 10 fs.

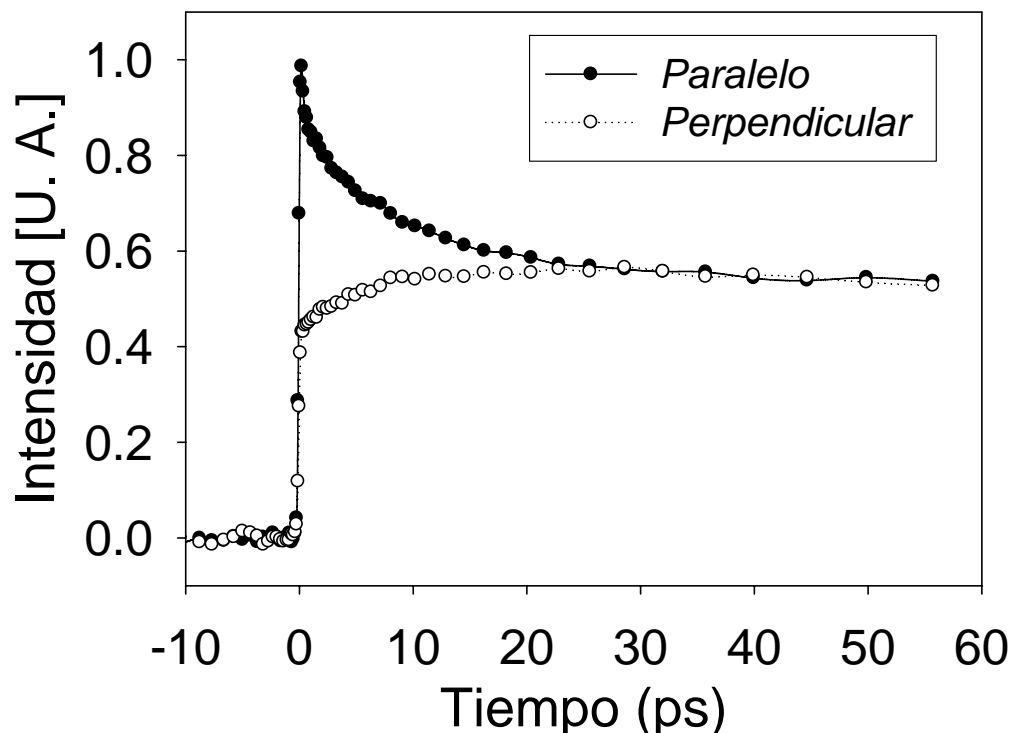


Figura 2.2 Anisotropía de fluorescencia del antraceno en diclorometano para corroborar la función de respuesta del instrumento. La intensidad de la señal es función de la orientación de las moléculas excitadas (ver apéndice 2) con la polarización del pulso de compuerta y la orientación del cristal (ver apéndice 4). La variación de la función de respuesta (200 ± 10 fs) no fue significativa.

2.6 Condiciones experimentales

La concentración de la solución en metanol de los compuestos NPAH fue seleccionada para mantener una densidad óptica de entre 0.8 y 1.5 a la longitud de onda de excitación (385 nm). Las disoluciones bajo estudio fueron continuamente repuestas y cotejadas con su espectro UV-vis original para asegurar que no hubiera interferencia de fotoproductos acumulados en la solución. Los experimentos fueron realizados al menos en duplicado para asegurar reproducibilidad. En cada una de las regiones espectrales donde se halló señal se verificó que no hubiera dispersión Raman del solvente. Todos los

experimentos se realizaron a temperatura ambiente (20 ± 1 °C), presión atmosférica y en contacto con el aire. El tiempo cero se recuperó sistemáticamente después de cada optimización de la señal utilizando la fluorescencia de una cumarina soluble en metanol (Figuras 2.3 y 2.4).

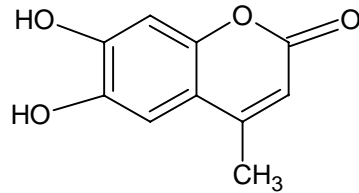


Figura 2.3 Estructura química de 6,7 dihidroxi-4 metil cumarina. Este compuesto se caracteriza por una gran intensidad de fluorescencia, lo cual facilita la optimización de la señal obtenida por suma de frecuencias mediante ajustes finos del equipo óptico, como espejos, cristales y la obtención del tiempo cero (donde $I_{\text{fluor}}(0) = \frac{I_{\text{fluor}}^{\text{MAX}}}{2}$, ver apéndice A5 al variar la etapa de retraso.

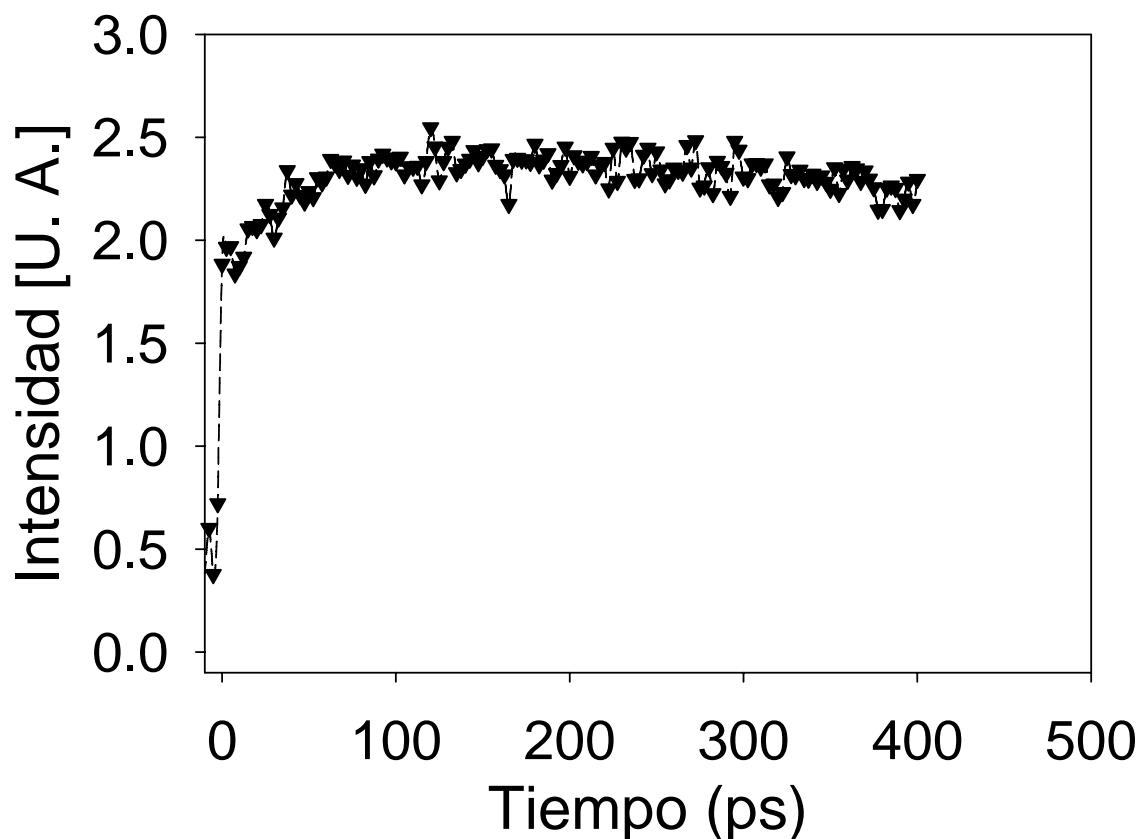


Figura 2.4 Decaimiento de fluorescencia de la 6,7-dihidroxi-4-metilcumarina utilizada para alinear el sistema y ajustar el tiempo de retardo a cero. El compuesto es idóneo ya que la intensidad de la señal es muy grande y la dinámica de fluorescencia muy lenta. La cumarina es muy soluble en agua lo cual facilitó el lavado de la celda. Se agradece a Mariana Esquivelzeta la donación del compuesto.

Referencias

-
- ¹ Wan, C; Gupta, M; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, pp 279-287
² Bardeen, C. J.; Che, J.; Wilson, K. R.; Yakovlev, V. V.; Apkarian, V. A.; Martens, C. C.; Zadoyan, R.; Kohler, B.; Messina, M., *J. Chem. Phys.* **1997** 106, pp 8486-8503
³ Lian, T.; Bromberg, S. E.; Yang, H.; Proulx, G.; Bergman, R. G.; Harris, C. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996** 118, pp 3769
⁴ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267 pp 165-170
⁵ Peon, J.; Tan, X.; Hoerner, J. D.; Xia, C.; Luk, Y. F.; Kohler, B. **2001** *J. Phys. Chem. A* 105, pp 5768-5777

3 Resultados Experimentales

3.1 Introducción a los Resultados

Los compuestos NPAHs no presentan fluorescencia observable al utilizar técnicas convencionales de medición. Ello se debe, como se verá en este capítulo, a que el tiempo de vida del estado inicialmente formado por la excitación (precursor de todos los procesos fotofísicos ulteriores) es extremadamente breve. A continuación se presentan los resultados de estudios de la dinámica de los singuletes excitados, y en el capítulo siguiente se discute el mecanismo fotofísico por acoplamiento espín-orbital de la ruta dominante de su decaimiento.

Los resultados provienen del estudio del relajamiento del estado excitado singlete (producido con pulsos láser ultracortos, de longitud de onda adecuada, para excitar la banda de absorción de menor energía de los NPAHs), por medio de la detección en tiempo real de la señal de fluorescencia de este estado por suma de frecuencias. Una de las grandes ventajas de utilizar esta técnica es la posibilidad de realizar experimentos de anisotropía de emisión que aportan información sobre la orientación del momento dipolar de transición del estado fluorescente según se detalla en el apéndice A2.

Para el 1-nitropireno, la señal fue suficientemente intensa para realizar tres experimentos adicionales sobre el origen de la fluorescencia: variación de la longitud de onda de excitación, comparación de rapidez de fluorescencia a tres concentraciones del soluto e influencia del disolvente sobre la emisión al cambiar el metanol (disolvente común en el estudio) por 1-butanol y medirla a dos longitudes de onda.

Los resultados de los cinco compuestos NPAHs estudiados por dinámica de fluorescencia de alta resolución temporal se presentan en las secciones 3.2 a 3.6. En las primeras cuatro secciones se encuentran los resultados de los cinco compuestos estudiados (1-nitronaftaleno, 9-nitroantraceno, 3-nitrofluoreno, 6-nitrocriseno y 1-nitropireno) que contienen un gráfico del espectro de absorbancia donde se señalan las regiones del espectro donde se midió el

decaimiento de fluorescencia, seguido de los gráficos con los datos de dinámica de fluorescencia por suma de frecuencias. En éstos, se incluye el trazo de la ecuación de ajuste y el valor de los parámetros del decaimiento exponencial para cada serie de datos. Para todos los NPAHs, a excepción del 1-nitronaftaleno, el decaimiento resultó ser biexponencial, por lo que se incluyen dos parámetros de ajuste exponenciales, τ_1 y τ_2 con sus respectivas amplitudes relativas (factor preexponencial). En el caso de 1-nitronaftaleno, 9-nitroantraceno y 1-nitropireno, se finaliza con la presentación de los gráficos de las trazas usadas para la medición de anisotropía de fluorescencia y, en otro gráfico, el valor de ésta a tiempos cercanos a cero.

En cada sección se presenta una tabla que incluye la enumeración de los gráficos 3.n, el tipo de estos (espectro de absorción, fluorescencia, anisotropía y valor de anisotropía), la longitud de onda de fluorescencia colectada, los valores de los parámetros de ajuste y el valor aproximado de anisotropía.

Los gráficos de decaimiento de fluorescencia están convolucionados con la función de respuesta del equipo, como se detalla en el apéndice A5, por lo que los valores de ajuste hallados del decaimiento no se grafican explícitamente, sino convolucionados con la función de respuesta (gaussiana de 200 fs de ancho total a la mitad del máximo y mostrada en el capítulo 2, sección 2.5). La determinación de las constantes de decaimiento exponencial tuvieron errores 2σ de aproximadamente 25% para los decaimientos menores a los 100 fs y de aproximadamente 15% para constantes superiores.

3.2 Resultados de 1-nitronaftaleno (1NN)

Al excitar la molécula de 1NN se obtuvo, por primera vez, señal de fluorescencia de un NPAH. La técnica de suma de frecuencias, descrita en el capítulo anterior, permitió recopilar datos de decaimiento extraordinariamente breves. Este proceso de decaimiento es tan breve que fue necesario realizar múltiples ajustes del equipo para que se cuente con pulsos láser suficientemente cortos, y para que a la vez el equipo mantenga la sensibilidad de detección necesaria. No es extraño que, a pesar de los esfuerzos anteriores, se les

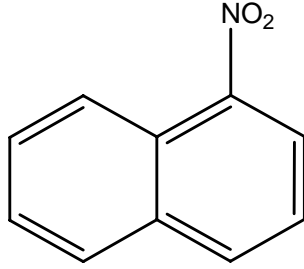
considerara como no fluorescentes, pues el lapso de emisión es, en el caso del 1NN, inferior a los 100 fs. En los gráficos 3.2 a 3.4 se muestra el decaimiento registrado a tres longitudes de onda, 465, 480 y 490 nm. Los valores de decaimiento van de 50 a 70 fs con dispersión entre el ajuste y los datos experimentales de 10 fs (tabla 3.1). El 100% se refiere a que se ajustó con una curva monoexponencial, a diferencia de los ajustes siguientes en que se utilizaron dos exponenciales. La menor longitud de onda de detección de fluorescencia en 1NN, sin que fuera contaminada por la dispersión Raman del pulso de inicio, fue de 465 nm (gráfico 3.2).

El gráfico 3.1 es el espectro de absorción del 1NN que muestra una primera banda de absorción que se presume corresponde a un estado dominado por una transición HOMO-LUMO (ver discusión de resultados). Sin embargo, en principio, cabe la posibilidad de la existencia de otros estados electrónicos traslapándose en esta misma banda. Los experimentos de la medición de la anisotropía de la emisión permiten discernir si el estado inicialmente excitado es el único involucrado en la emisión, o bien, si es que existen otros estados participando en la secuencia de absorción-emisión (apéndice A2).

Tabla 3.1
1-nitronaftaleno (1NN)

Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.1	Espectro de absorción			
3.2	Fluorescencia	465	50±10 (100%)	NA
3.3	Fluorescencia	480	70±10 (100%)	NA
3.4	Fluorescencia	490	60±10 (100%)	NA
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Valor de anisotropía t_0	
3.5	Anisotropía	480	0.3 a 0.4	
3.6	Valor de Anisot.	480		

La rapidez de extinción de fluorescencia del 1NN en las tres longitudes de onda estudiadas ronda los 50 fs. Los estudios de anisotropía de fluorescencia tienen un valor de entre 0.3 y 0.4 (ver apéndice 2).



1-nitronaftaleno (1NN)

Esquema 3.1 Estructura química del 1NN.

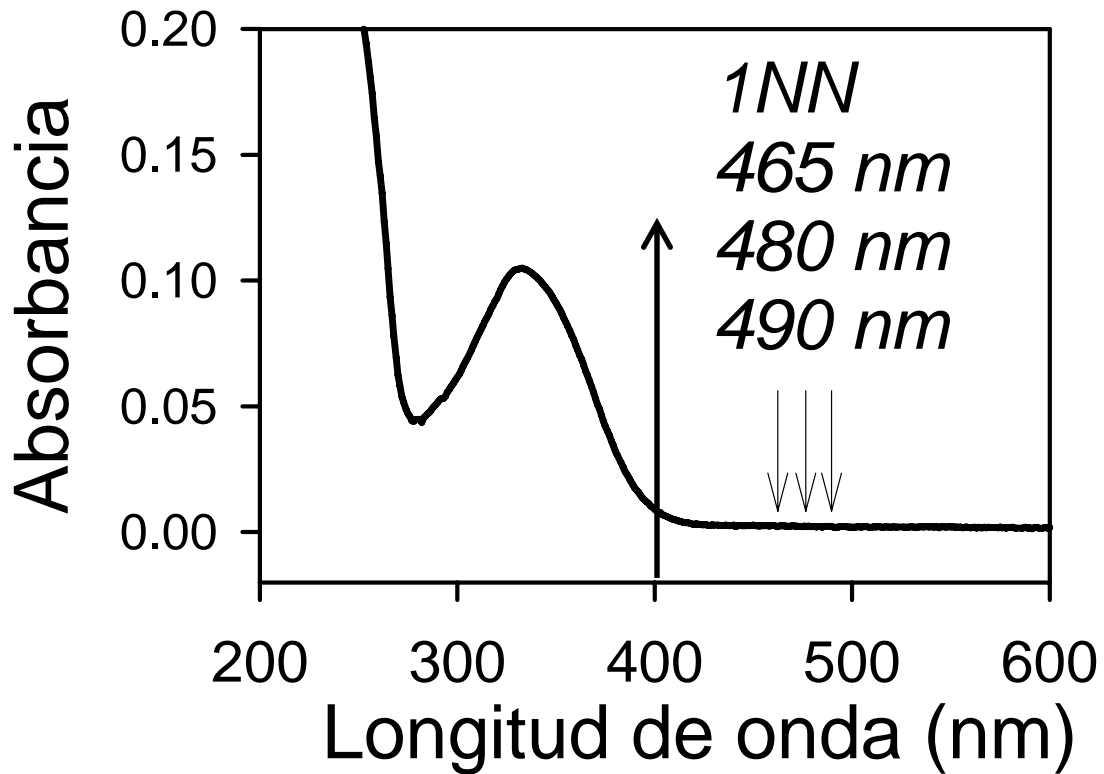


Gráfico 3.1. La longitud de onda de excitación fue de 385 nm (flecha hacia arriba) en una solución en metanol. Se muestran con flechas hacia abajo las regiones del espectro donde se detectó emisión de fluorescencia. La detección a 290, 295 y 300 nm son equivalentes a la suma en frecuencia de la fluorescencia a 465, 480 y 490 nm y el pulso de compuerta (770 nm). Se verificó que la señal estuviera libre de interferencias de dispersión Raman, fotoproductos o contaminantes.

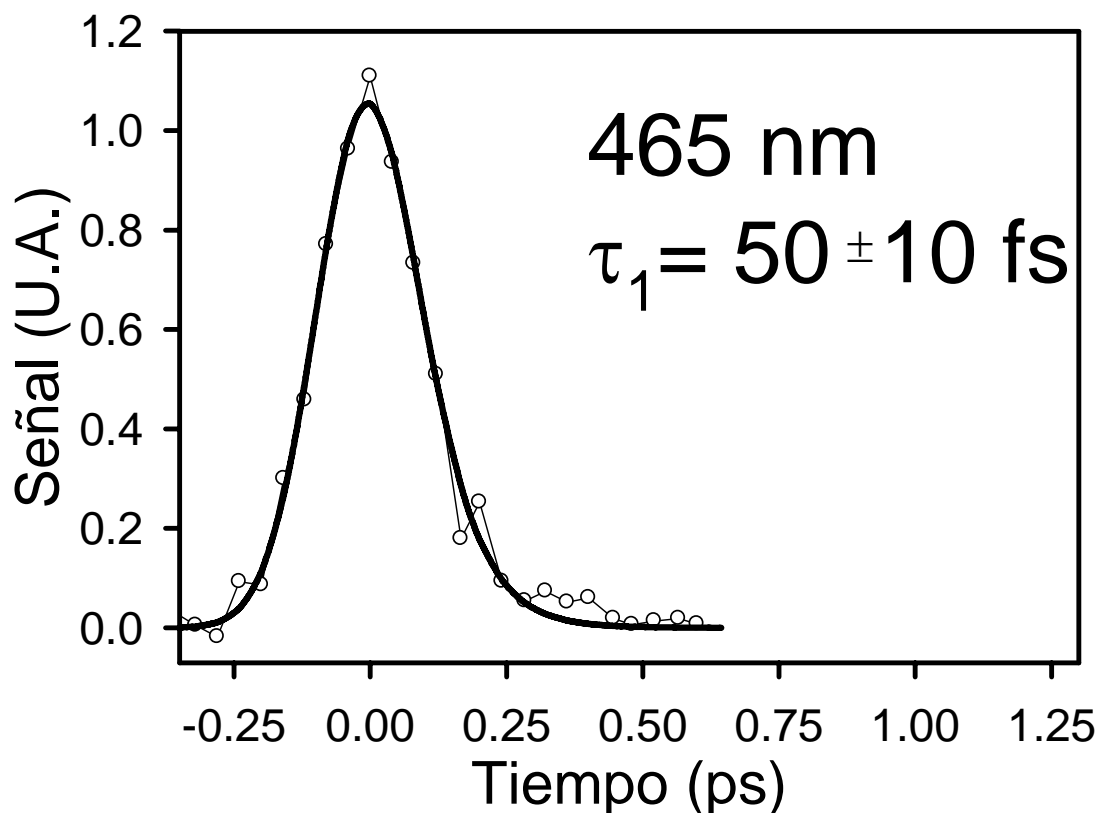


Gráfico 3.2 Decaimiento de fluorescencia (intensidad, unidades arbitrarias: U.A.) del 1NN a 465 nm. La detección a 290 nm es resultado de la suma de frecuencias entre la fluorescencia a 465 nm y el pulso de compuerta a 770 nm. Los datos se muestran como puntos unidos por líneas. En línea gruesa se muestra el valor de ajuste de los datos (convolución de la función de respuesta y la fluorescencia). La señal se aseguró de estar libre de contaminación por dispersión Raman, o residuos de fotoproducto y/o trazas de algún contaminante cambiando frecuentemente la solución.

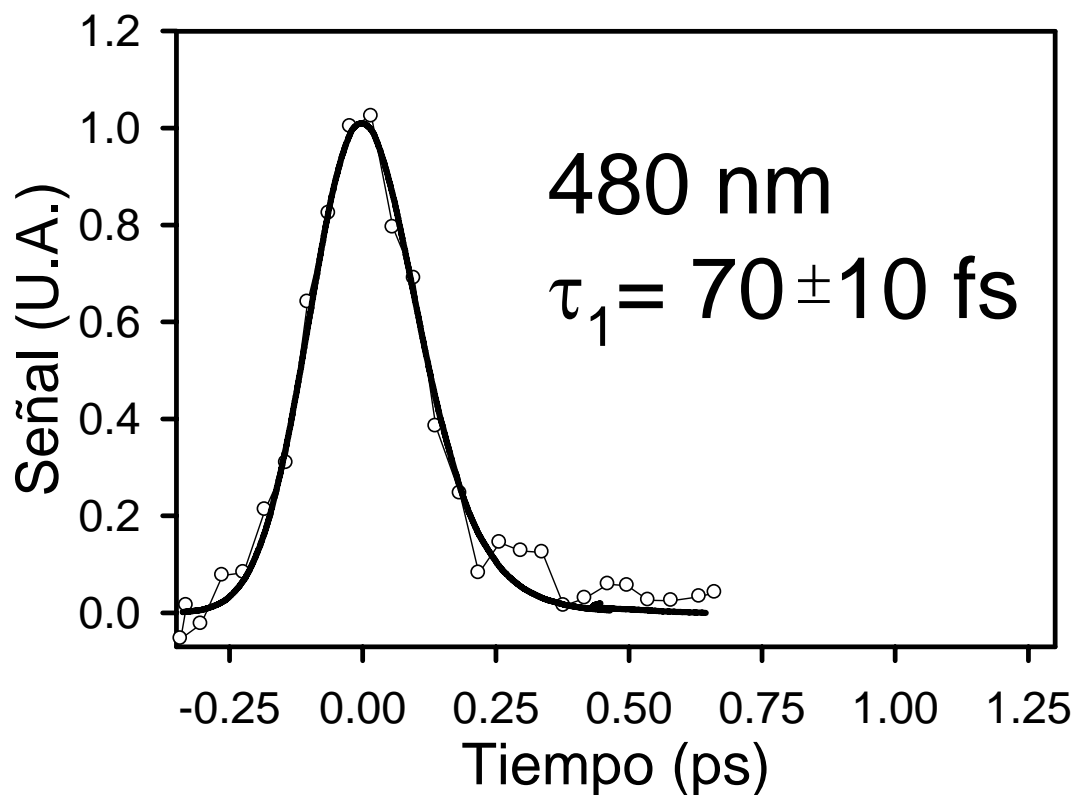


Gráfico 3.3 Decaimiento de fluorescencia del 1NN a 480 nm. La detección a 295 nm es resultado de la suma de frecuencias entre la fluorescencia a 480 nm y el pulso de compuerta a 770 nm. Los datos experimentales se muestran en círculos unidos por una línea, la línea gruesa muestra la convolución de la función de respuesta y la de fluorescencia. El tiempo de extinción de fluorescencia de 70 fs es semejante a las respectivas de las otras dos longitudes colectadas, 465 y 490 nm.

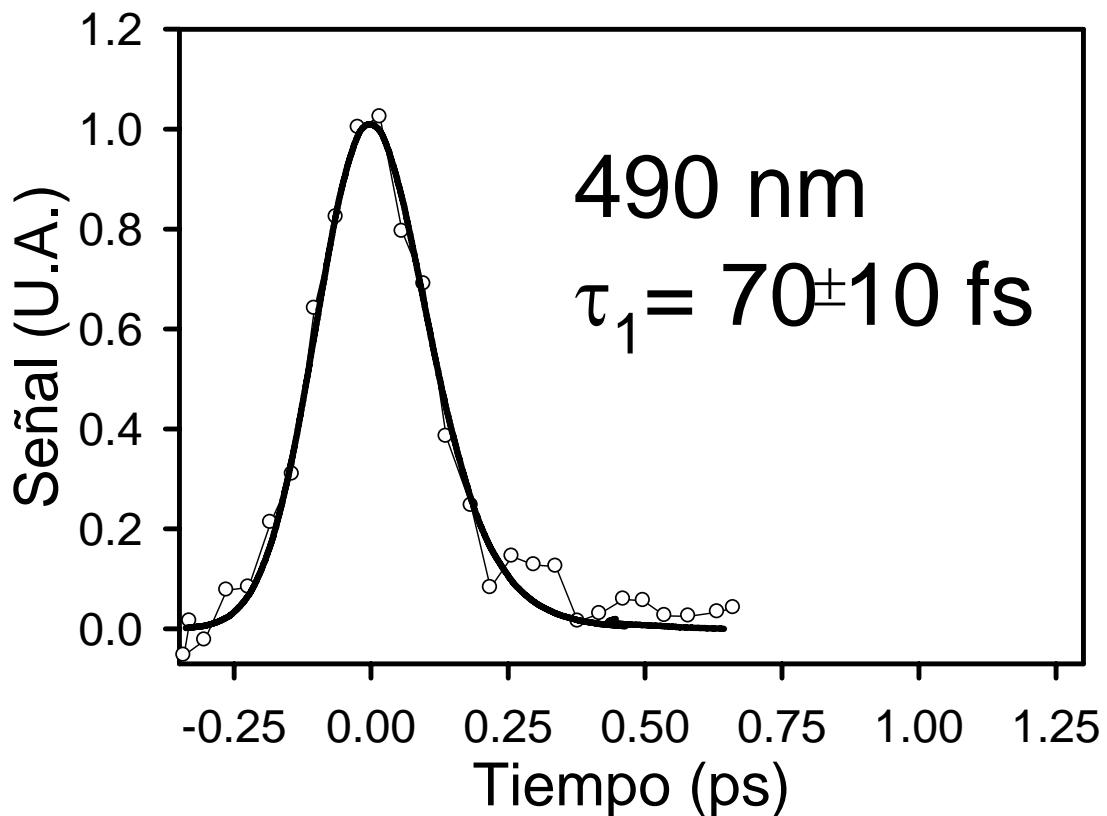


Gráfico 3.4 Decaimiento de fluorescencia del 1NN a 490 nm. La detección a 300 nm es resultado de la suma de frecuencias entre la fluorescencia a 490 nm y el pulso de compuerta a 770 nm. En círculos unidos por una línea se muestran los datos experimentales, y con una línea gruesa la convolución de la función de respuesta y la de fluorescencia.

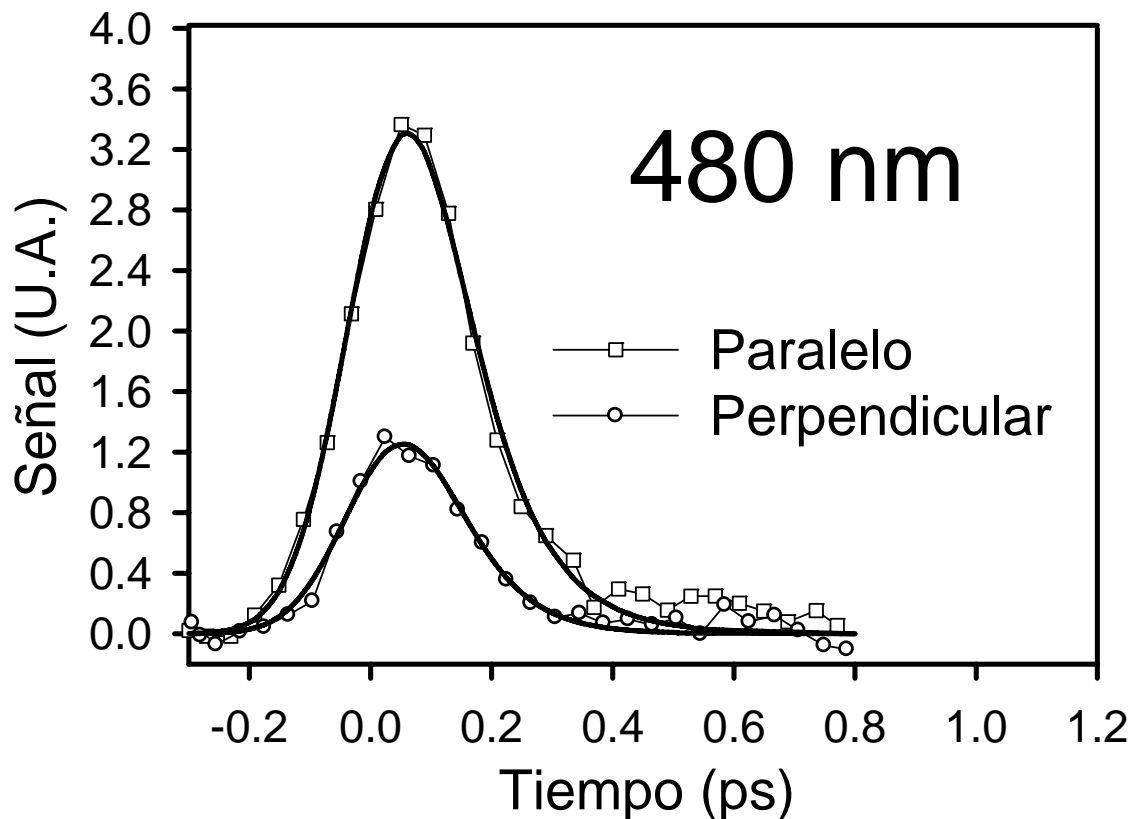


Gráfico 3.5 Medición de anisotropía del decaimiento exponencial de fluorescencia del 1NN a 480 nm; longitud de onda de fluorescencia donde se tuvo la mejor relación señal / ruido. Los cuadros y los círculos unidos representan los datos experimentales de la detección del componente de intensidad de fluorescencia con polarización paralela y perpendicular del pulso de inicio (que induce la fluorescencia). El valor de anisotropía tiene un valor de 0.3 y 0.4 ver Apéndice 2 (el valor se muestra en el gráfico 3.6).

La orientación del eje del momento dipolar de transición de la molécula respecto al plano de polarización del pulso de excitación varía artificialmente la intensidad de fluorescencia. En los NPAHs, si ambos ejes, el de polarización y el del momento dipolar de transición, son coplanares, dan una señal mayor, y viceversa. La relación entre ambas intensidades de señal de fluorescencia dan cuenta de la orientación del momento dipolar del estado que es excitado respecto al estado que fluoresce. Si el valor de anisotropía $r(t)$ es de 0.3 aproximadamente, el ángulo entre ambas orientaciones es de cero, en tanto que si es -0.2 es de 90° (ver apéndice 2)¹.

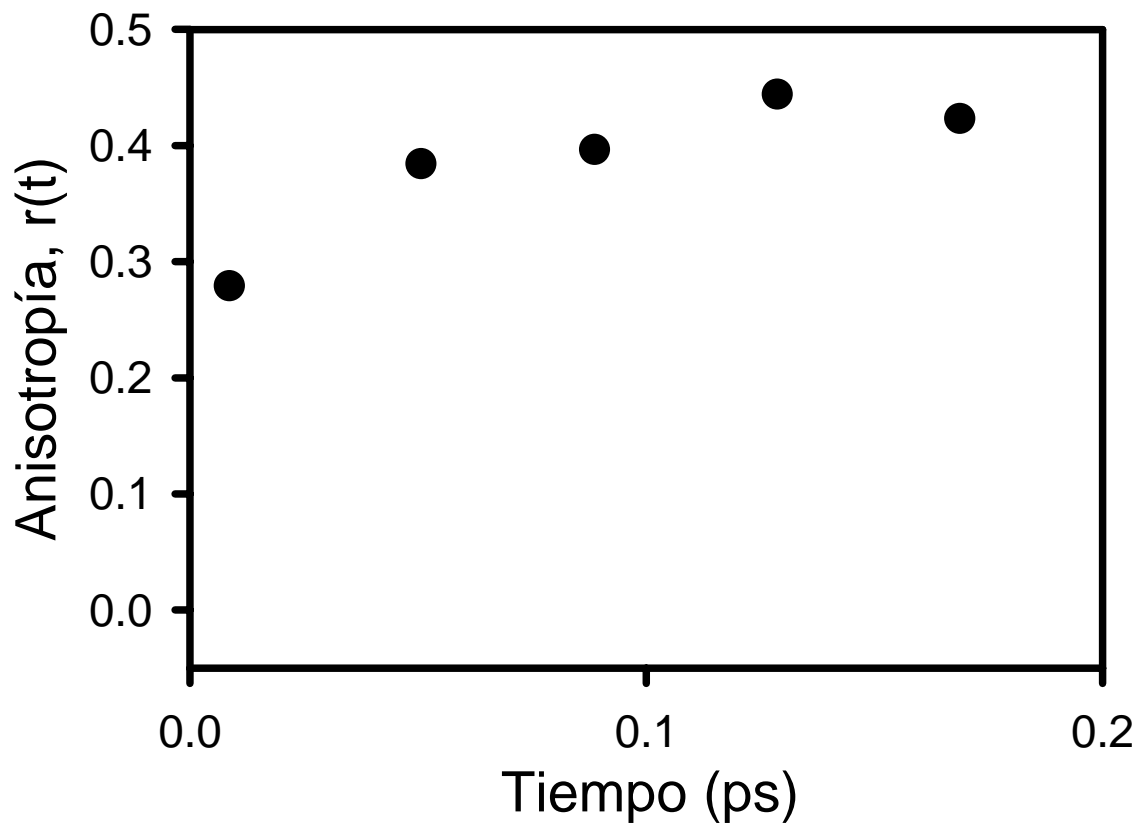


Gráfico 3.6 Valor de anisotropía $r(t)$ de fluorescencia de 1NN a 480 nm.

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

El valor de $r(t)$ se obtiene según la expresión arriba mostrada de acuerdo al valor de I en paralelo y perpendicular a distintos tiempos (Ver apéndice A2 Anisotropía de fluorescencia). Los experimentos paralelo y perpendicular se obtuvieron de forma consecutiva y alternada para evitar interferencia de la potencial fotodegradación del soluto durante la toma de los datos que dan origen al promedio de la señal. El valor de $r(t)$ ronda el valor de 0.3 a 0.4, lo que indica que la polarización del estado excitado se encuentra en el mismo plano que la polarización del estado fluorescente (ver apéndice 2).

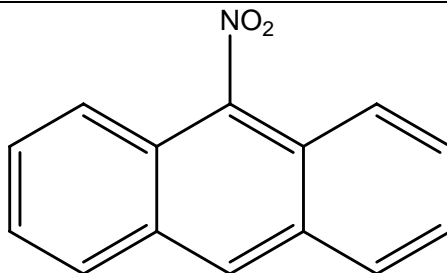
3.3 Resultados 9-nitroantraceno (9NA)

En la tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos con el 9NA. A diferencia del 1NN, el decaimiento de señal de fluorescencia es biexponencial, comportamiento que se repite para el resto de los NPAH. Además, hay un incremento del tiempo de vida total del singulete excitado que se correlaciona cualitativamente a la generación de fotoproducto primario (ver discusión).

Tabla 3.2

9-nitroantraceno (9NA)				
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.7	Espectro de absorción			
3.8	Fluorescencia	505	60 ± 10 (86%)	0.730 ± 0.06 (14%)
3.9	Fluorescencia	520	60 ± 10 (86%)	0.570 ± 0.04 (14%)
3.10	Fluorescencia	490	60 ± 10 (83%)	0.780 ± 0.06 (17%)
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Valor de anisotropía t_0	
3.11	Anisotropía	505	≈0.3 a 0.4	
3.12	Valor de Anisot.	505		

El 9NA presenta un decaimiento biexponencial (al igual que el resto de todos los NPAH superiores a dos anillos aromáticos); uno llamado rápido, inferior a los 100 fs, y otro lento, inferior a 1 ps. La contribución rápida, del mismo orden que la del 1NN, domina el decaimiento. El valor de anisotropía no cambia con el tiempo y es cercano a 0.3, lo cual indica que el estado emisor es el mismo para las dos contribuciones de decaimiento y el mismo que fue excitado, es decir, no hay conversión interna $S_n \rightarrow S_1$.



9-nitroantraceno (9NA)

Esquema 3.2 Estructura química del 9NA

El hecho de tener dos términos de decaimiento, τ_1 y τ_2 indica que durante el tiempo de vida de este estado, existe un cambio en la velocidad de decaimiento del estado S_1 asociado a la relajación de su estructura². El experimento de anisotropía de fluorescencia reveló que el mismo estado excitado fluorescente participa en todo el decaimiento. En la discusión de resultados se abundará sobre ello.

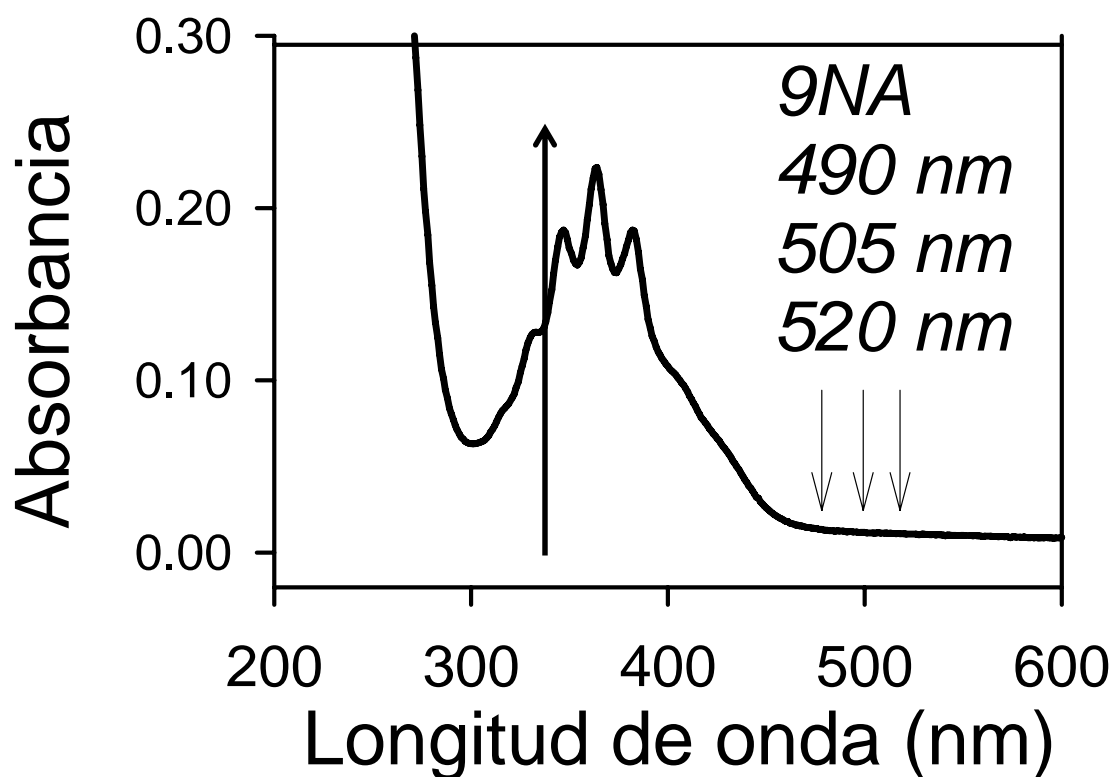


Gráfico 3.7 Espectro de absorción de 9NA. Las flechas indican la región del espectro adonde se detectó fluorescencia. Las longitudes de onda de detección de señal 300, 305 y 310 nm corresponden a la suma de frecuencias entre el pulso de compuerta (770 nm) y el de fluorescencia 490, 505 y 520 nm, respectivamente (flechas hacia abajo).

El espectro de absorción del 9NA se presenta en el gráfico 3.7. La señal de fluorescencia se midió a tres longitudes de onda y en un intervalo de 30 nm definido por la intensidad de la señal y la nula contaminación de la señal por dispersión Raman. A diferencia del antraceno, la presencia del grupo nitro en 9NA induce un cambio en la banda de absorción de menor energía hacia zonas de mayor longitud de onda del espectro, lo que, como se verá en el capítulo cuatro, supone una interacción del grupo nitro con el sistema aromático.

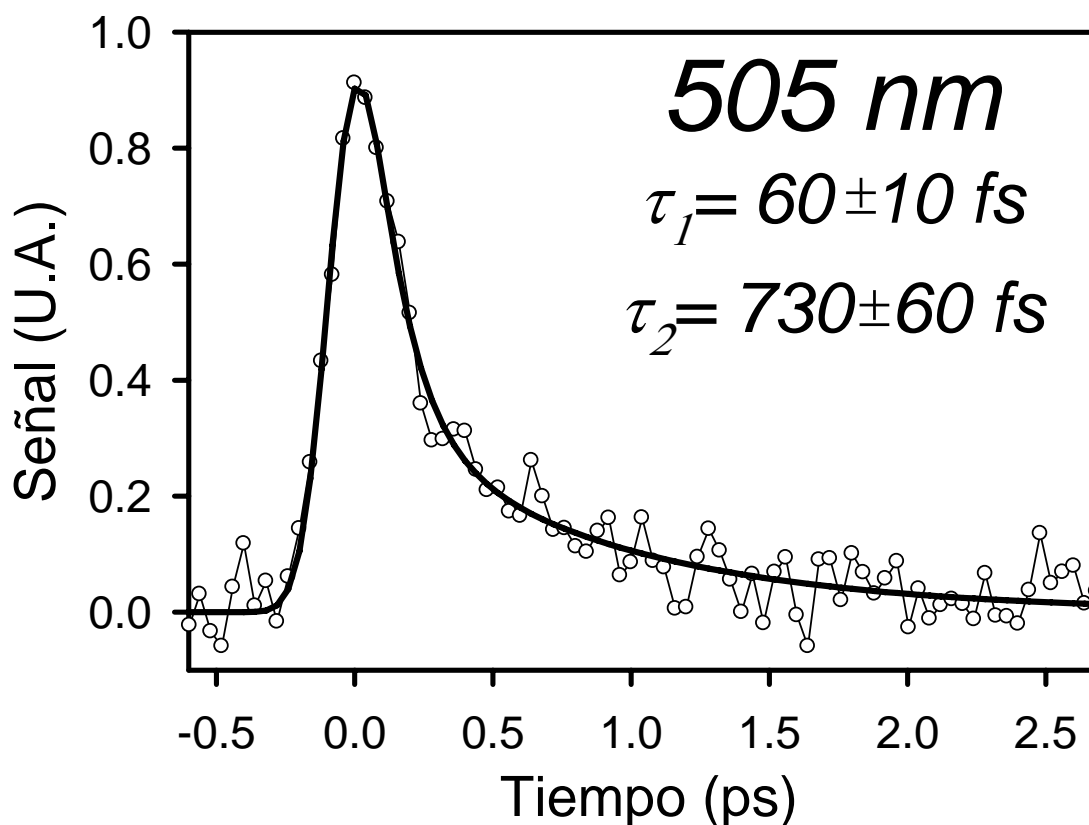


Gráfico 3.8 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 9NA a 505 nm inducida con un pulso ultracorto de 385 nm en una solución ajustada a 1 de absorción óptica. El valor de $\tau_1 = 60 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 730 \text{ fs}$, el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs FWHM) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea gruesa. El valor τ_1 es similar en magnitud al propio del 1NN.

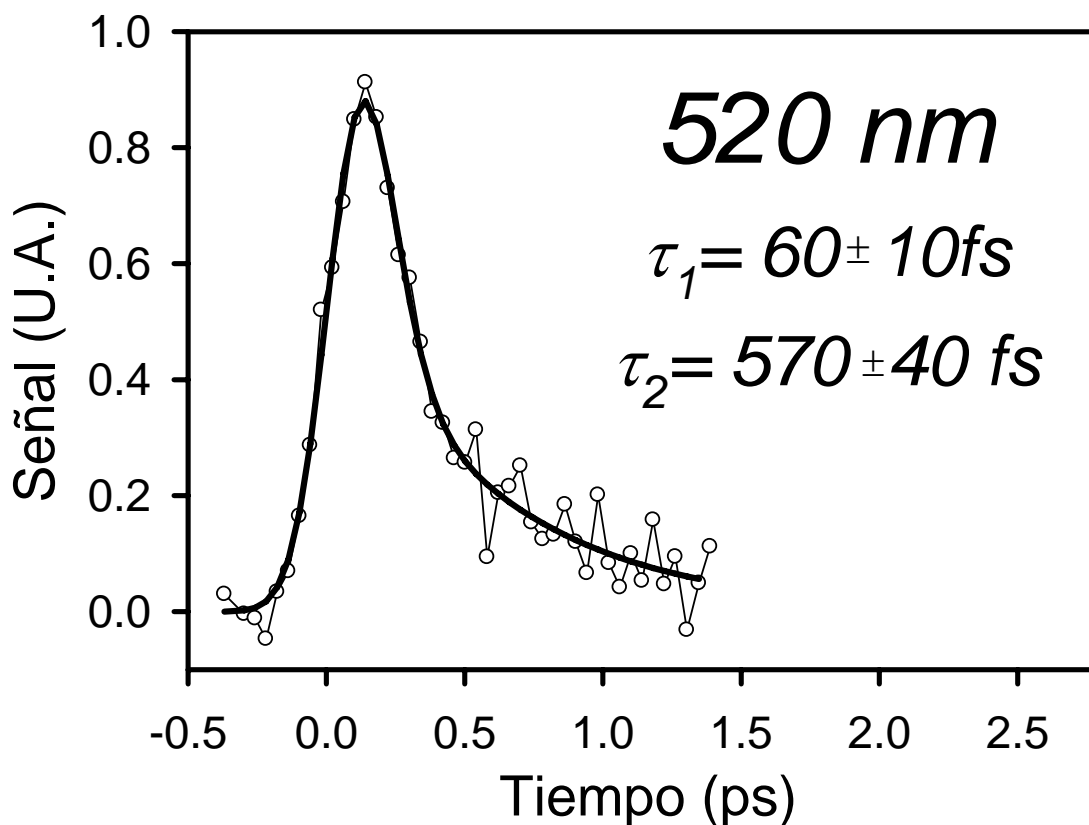


Gráfico 3.9 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 9NA a 520 nm, inducida por un pulso ultracorto de inicio de 385 nm. El valor de $\tau_1 = 60 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 570 \text{ fs}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea sólida y permite obtener adecuadamente los valores de decaimiento, aunque este experimento se limitó a 1.5 ps.

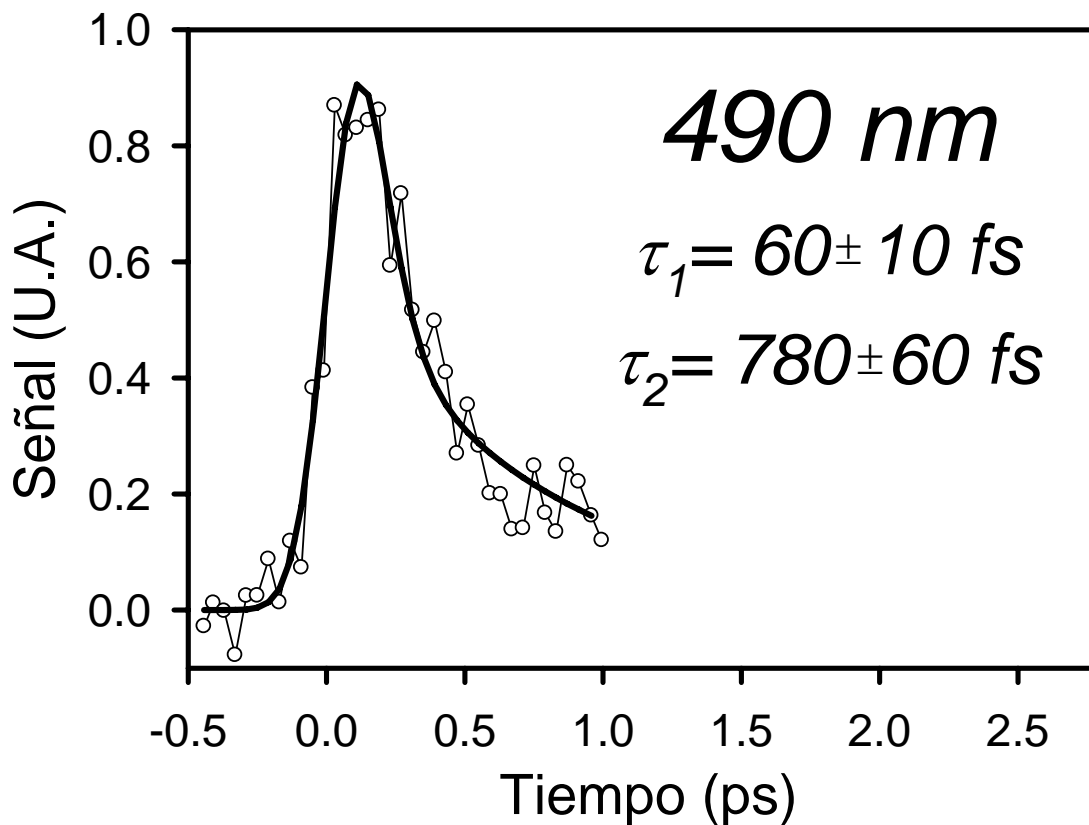


Gráfico 3.10 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 9NA a 490 nm. El valor de $\tau_1 = 60 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 780 \text{ fs}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea gruesa y permite obtener los valores de decaimiento a pesar que el experimento se limitó a 1 ps. El valor τ_1 tiene un valor similar al del 1NN con un componente adicional τ_2 .

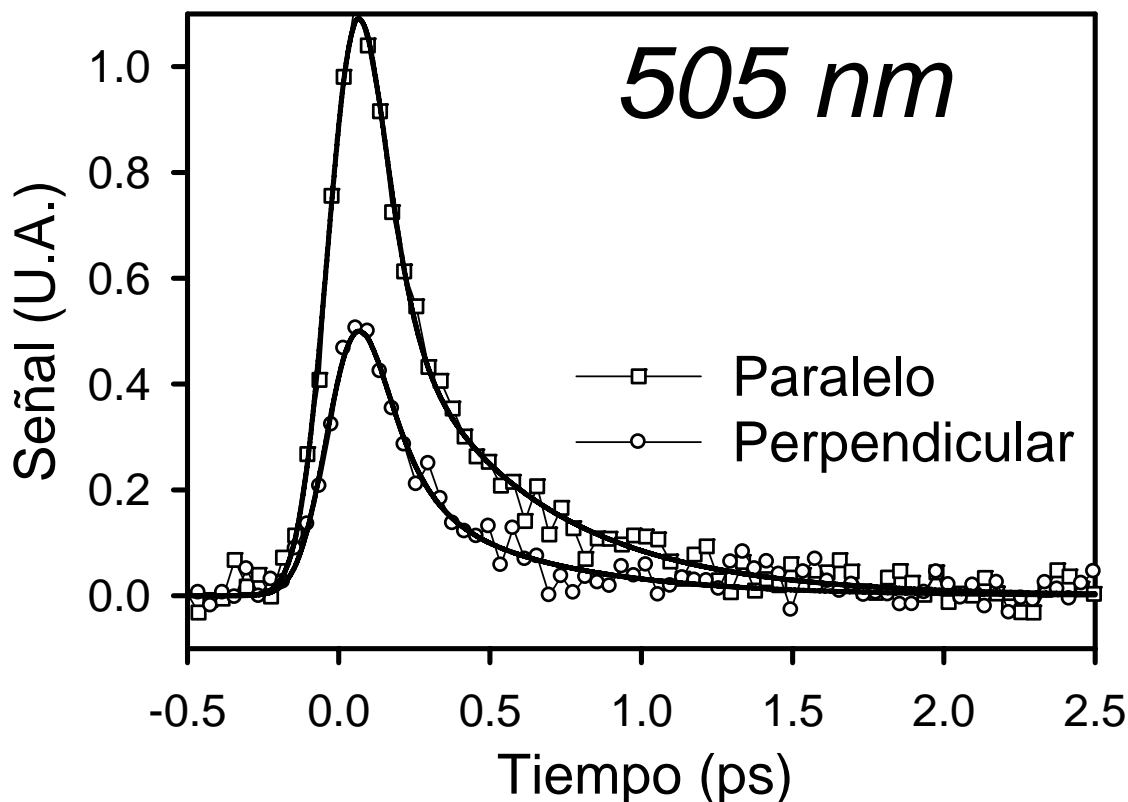


Gráfico 3.11 Anisotropía de decaimiento de fluorescencia del 9NA a 505 nm. La medición de anisotropía se midió a 505 nm por la buena relación señal / ruido que se tuvo a esa longitud de onda. Cada trazo representa la polarización paralela y perpendicular del pulso de compuerta respecto a aquella del pulso de inicio (fluorescencia inducida). La medición de anisotropía resultó en un valor de 0.3 aproximadamente (ver gráfico 3.12).

La orientación del eje del momento dipolar de transición de la molécula respecto al plano de polarización del pulso de excitación varía artificialmente la intensidad de fluorescencia. En los NPAHs, si ambos ejes, el de polarización y el del momento dipolar de transición, son coplanares, dan una señal mayor, y viceversa. La relación entre ambas intensidades de señal de fluorescencia dan cuenta de la orientación del momento dipolar del estado que es excitado respecto al estado que fluoresce. Si el valor de anisotropía $r(t)$ es de 0.3 aproximadamente, el ángulo entre ambas orientaciones es de cero, en tanto que si es -0.2 es de 90° (ver apéndice 2)¹.

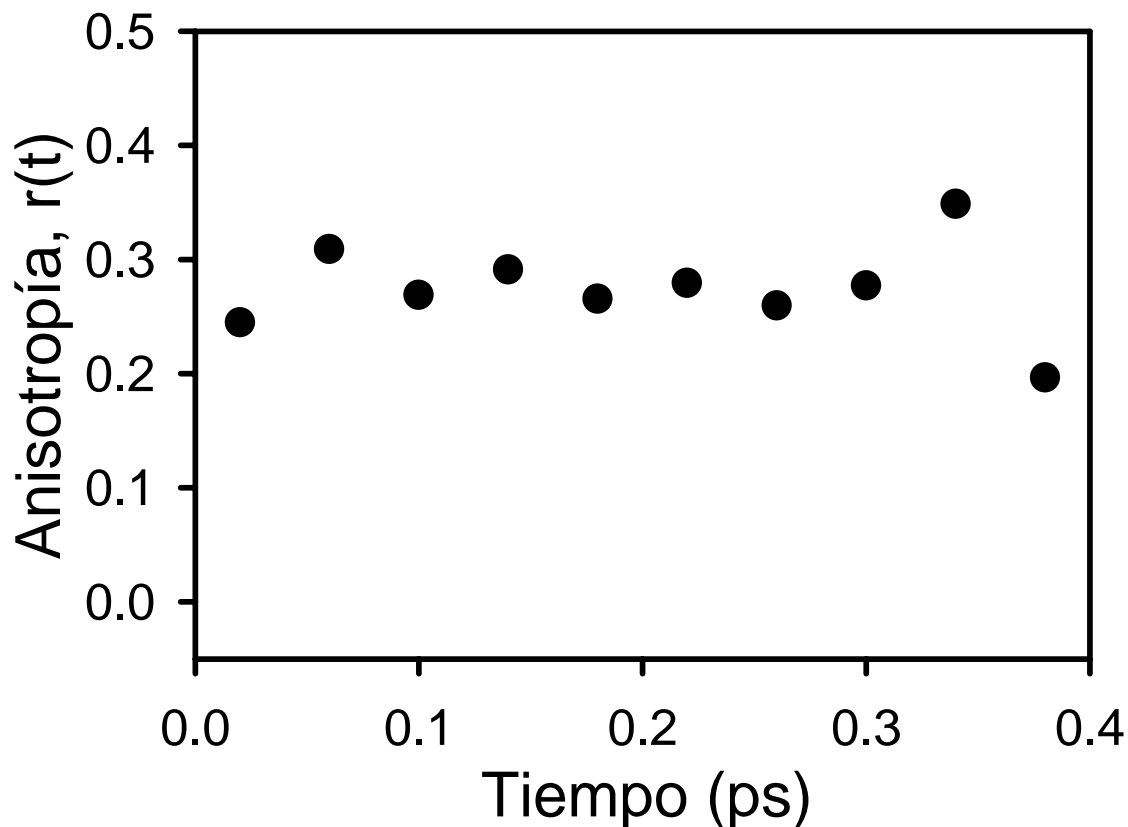


Gráfico 3.12 Valor de anisotropía de fluorescencia de 9NA a 505 nm.

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

El valor de $r(t)$ se obtiene según la expresión arriba mostrada de acuerdo al valor de I en paralelo y perpendicular a distintos tiempos (ver apéndice A2 Anisotropía de fluorescencia). Los experimentos paralelo y perpendicular se obtuvieron de forma consecutiva y alternada para evitar interferencia de la posible fotodegradación durante la toma de datos que promedian la señal. El valor de $r(t)$ ronda el valor de 0.3 lo que indica que la polarización del estado excitado se encuentra en el mismo plano que la polarización del estado fluorescente (ver apéndice 2).

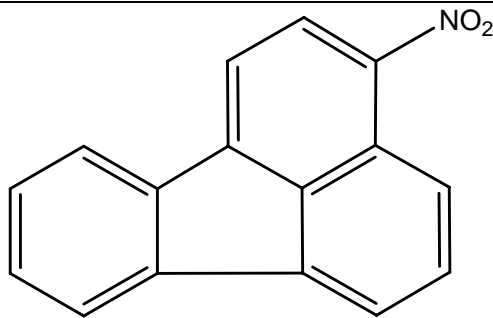
3.4 Resultados 3-nitrofluoranteno (3NF) y 6-nitrocriseno (6NC)

Los compuestos 3-nitrofluoreno (3NF) y 6-nitrocriseno (6NC) son dos compuestos NPAH comúnmente estudiados por ser originados en reacciones fotoquímicas atmosféricas, tener toxicidad comprobada y disponibles comercialmente para estudios emisor-receptor de contaminantes. En las Tablas 3.3 y 3.4 se muestra el resumen de los datos de fluorescencia obtenidos.

Tabla 3.3

3-nitrofluoranteno (3NF)				
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.13	Espectro de absorción			
3.14	Fluorescencia	465	30 ± 10 (95%)	1.3 ± 0.1 (5%)
3.15	Fluorescencia	480	50 ± 10 (97%)	1.3 ± 0.1 (3%)

La dinámica de fluorescencia a dos longitudes de onda de emisión del 3NF mostró ser biexponencial, al igual que el resto de los NPAHs, a excepción del 1NN. La parte rápida resultó contribuir mucho más que la lenta en el decaimiento a las dos longitudes de onda estudiadas, y es del mismo orden de magnitud que aquella del 1NN, es decir, del período de duración de una sola oscilación vibracional.



3-nitrofluoranteno (3NF)

Esquema 3.3 Estructura química del 3NF

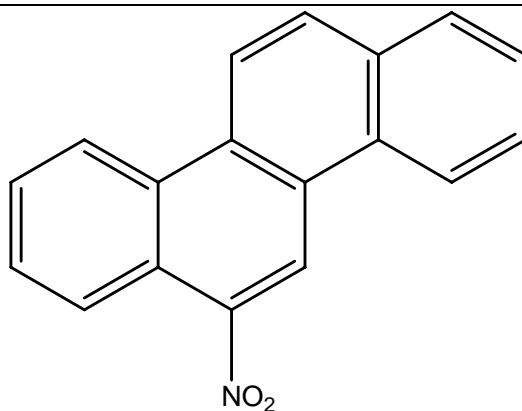
En ambos compuestos se obtuvieron decaimientos biexponenciales de fluorescencia con una parte rápida dominante seguida de otra un poco más lenta. En 3NF, el decaimiento “rápido” τ_1 aumenta ligeramente su valor al aumentar la longitud de onda de detección. Este efecto se puede apreciar mejor en los resultados del 6NC que se presentan a continuación.

Al ser excitado con un pulso de 385 nm, el 6NC emitió fluorescencia que cuya cinética fue medida a cuatro distintas longitudes de onda.

Tabla 3.4

6-nitrocriseno (6NC)				
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.16	Espectro de absorción			
3.17	Fluorescencia	465	50 ± 10 (88%)	0.480 ± 0.040 (12%)
3.18	Fluorescencia	480	50 ± 10 (87%)	1 ± 0.08 (13%)
3.19	Fluorescencia	490	130 ± 20 (88%)	3.6 ± 0.3 (12%)
3.20	Fluorescencia	505	190 ± 30 (76%)	4 ± 0.3 (24%)

El estudio de fluorescencia para el 6NC mostró tanto un decaimiento rápido como uno lento con el hallazgo adicional de que al aumentar la longitud de onda detectada hay una reducción en la rapidez de ambos decaimientos. Además, a longitudes de onda mayores el componente lento tiene mayor ponderación en el decaimiento total, en tanto que el componente rápido disminuye. La observación de ambos fenómenos se observa más fácilmente en el caso del 1NP.



6-nitrocriseno (6NC)

Esquema 3.4 Estructura química del 6NC

Aparentemente, los valores de ambos componentes, rápido y lento, del decaimiento de fluorescencia aumentan al aumentar la longitud de onda de fluorescencia (efecto batocrómico de dinámica de solvatación). Además, la contribución relativa del componente lento se incrementa a longitudes de onda mayores. Esto sugiere la presencia de dos semiestados que emiten casi simultáneamente¹.

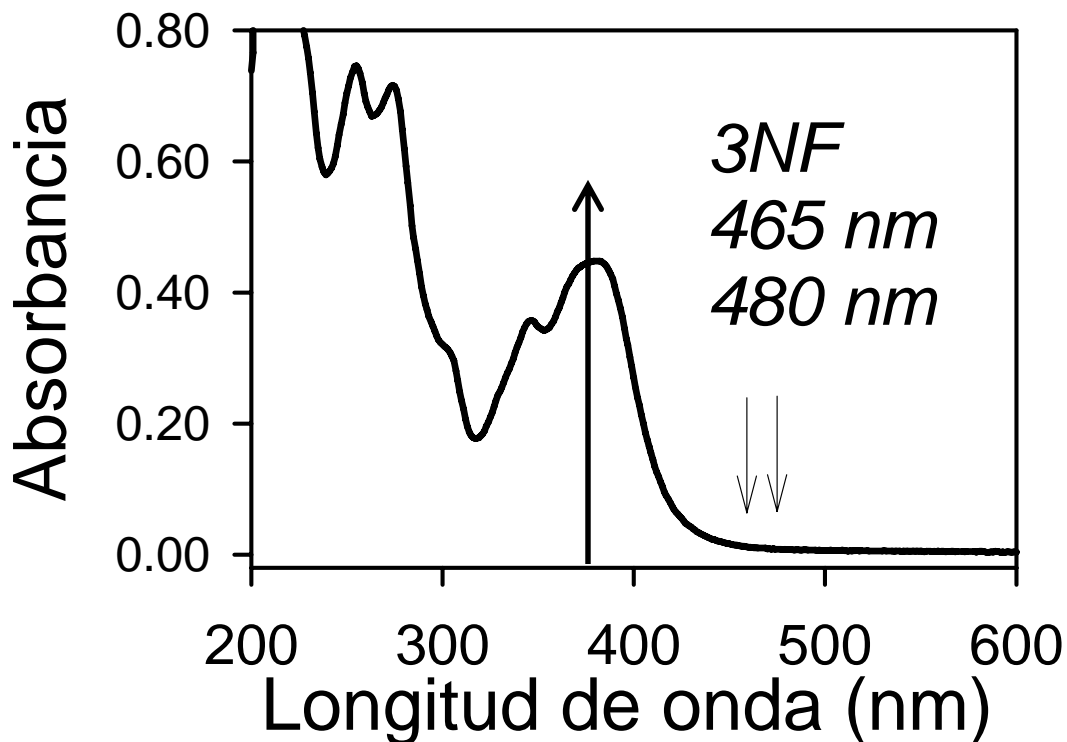


Gráfico 3.13 Espectro de absorción de 3NF. Las flechas hacia abajo indican la región del espectro adonde se midió decaimiento de fluorescencia. Las longitudes de onda de detección de 290 y 295 nm corresponden a la suma de frecuencias entre el pulso de compuerta (770 nm) y la fluorescencia a 465 y 480 nm, respectivamente. La concentración del 3NF en metanol se ajustó a una absorbancia de 1 a la longitud de onda de excitación de 385 nm (flecha hacia arriba).

En el gráfico 3.13 se muestra el espectro de absorción del 3NF. El pulso de inicio incidió sobre la banda de absorción de menor energía y los fotones provenientes del proceso de relajación radiativa, fluorescencia, se colectaron a 465 y 480 nm. Se aseguró que la señal estuviera libre de contaminación por esparcimiento Raman, fotoproductos o compuestos fluorescentes traza.

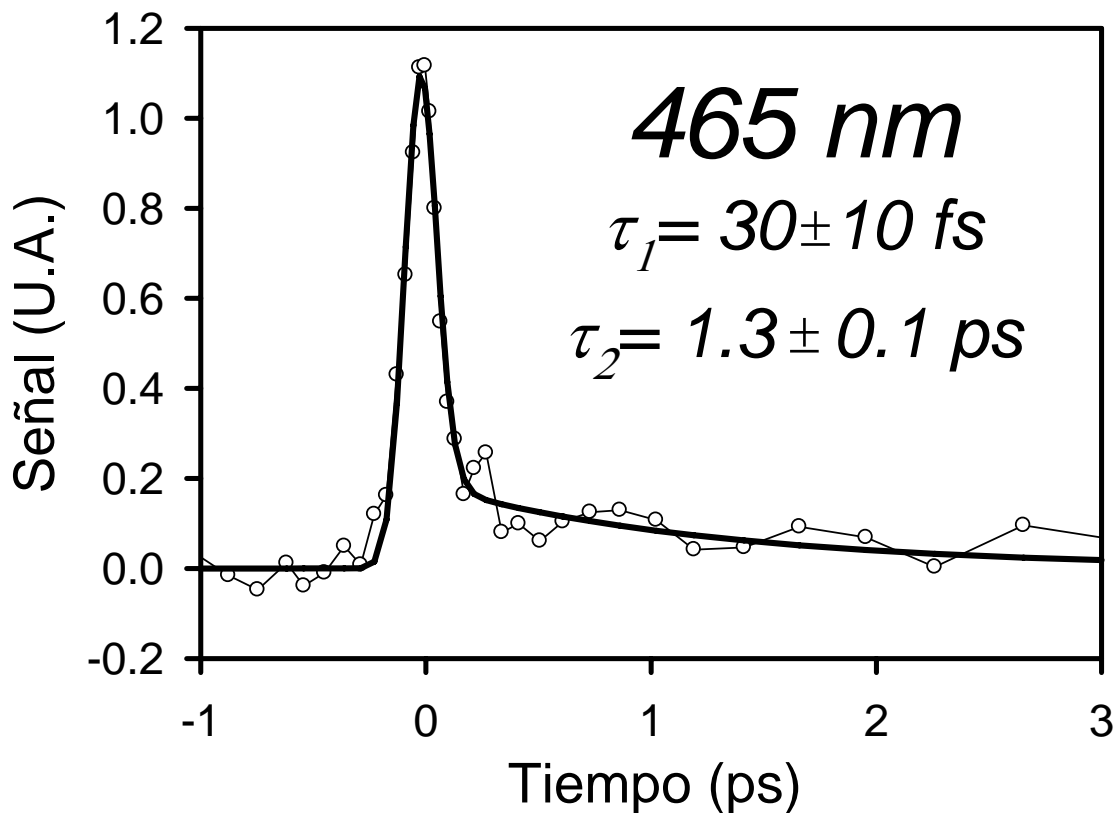


Gráfico 3.14 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 3NF a 465 nm. El valor de $\tau_1 = 30 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 1.3 \text{ ps}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea sólida.

En el gráfico 3.14 se aprecia el decaimiento biexponencial de fluorescencia del 3NF a 465 nm. Se aprecia que el componente rápido domina el decaimiento seguido del componente mucho más lento que dura un poco más de un picosegundo.

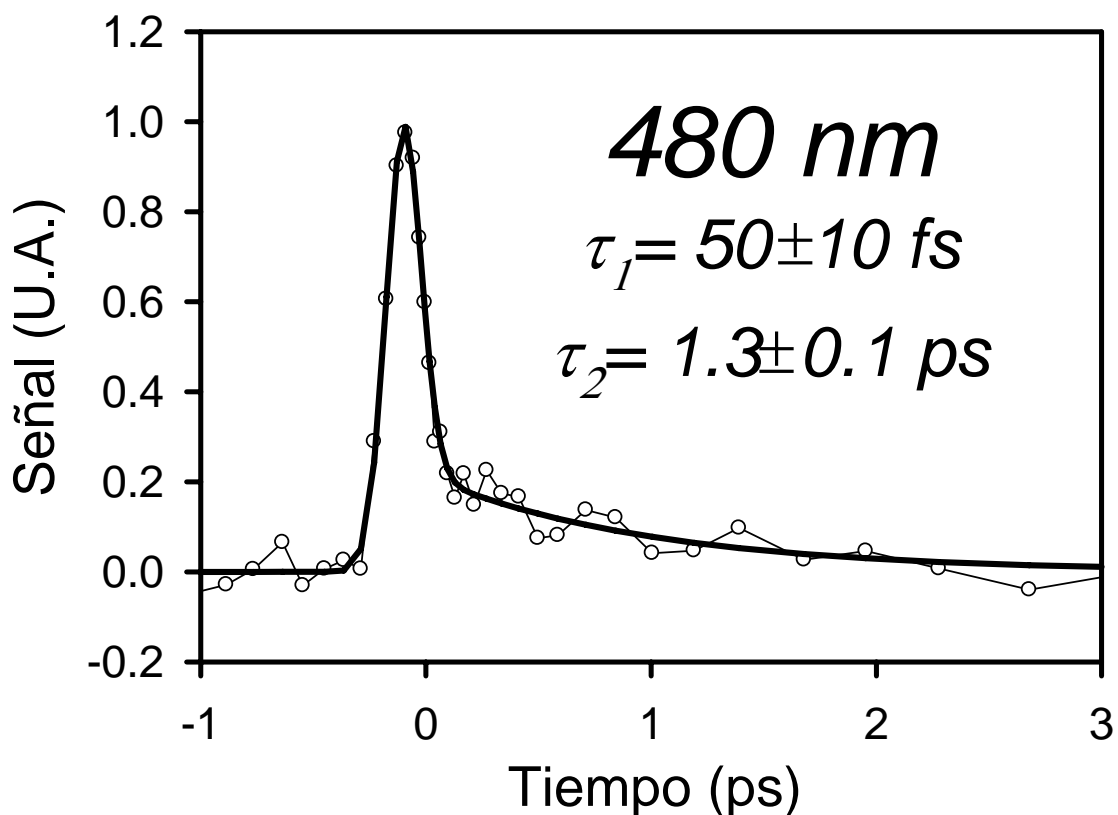


Gráfico 3.15 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 3NF a 480 nm. El valor de $\tau_1 = 50 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 1.3 \text{ ps}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea gruesa.

El decaimiento de fluorescencia del 3NF a 480nm mostrado en el gráfico 3.15, al ser comparado con el gráfico 3.14, muestra un aumento de amplitud del componente rápido. Este hecho es más fácilmente perceptible en la progresión de las cuatro longitudes de onda de fluorescencia observadas en el 6NC.

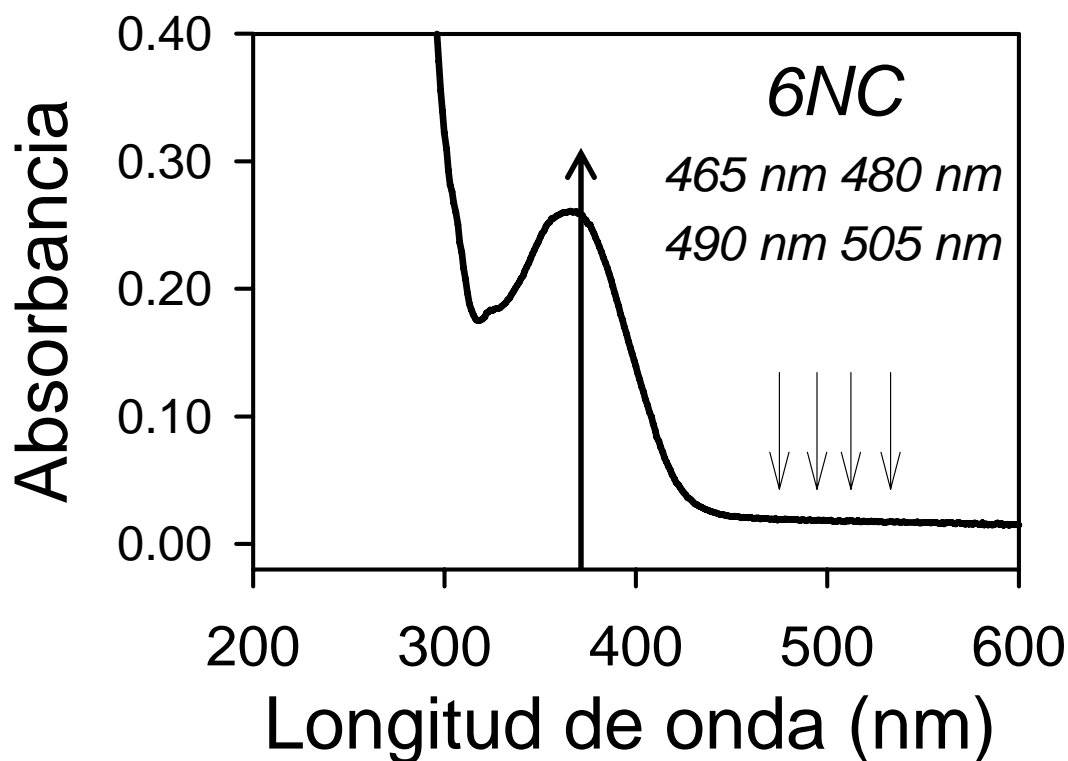


Gráfico 3.16 Espectro de absorción de 6NC. Las flechas hacia abajo indican las cuatro regiones del espectro adonde se midió decaimiento de fluorescencia. Las longitudes de onda de detección de 290, 295, 300 y 305 nm corresponden a la suma de frecuencias entre el pulso de compuerta (770 nm) y el de fluorescencia 465, 480, 490, y 505 nm, respectivamente. La concentración del 6NC en metanol se ajustó a una absorbancia de 1 para los experimentos de suma de frecuencias a la longitud de onda de excitación, 385 nm (flecha hacia arriba). Durante la medición de fluorescencia se aseguró la nula contaminación de la señal por dispersión Raman, fotoproductos o contaminantes traza.

El gráfico 3.16 muestra el espectro de absorción del 6NC. En la serie se observa un aparente efecto batocrómico dinámico: a longitudes de onda de fluorescencia más largas (menor energía de fluorescencia) la parte rápida del decaimiento, de mayor energía, disminuye en el decaimiento total.

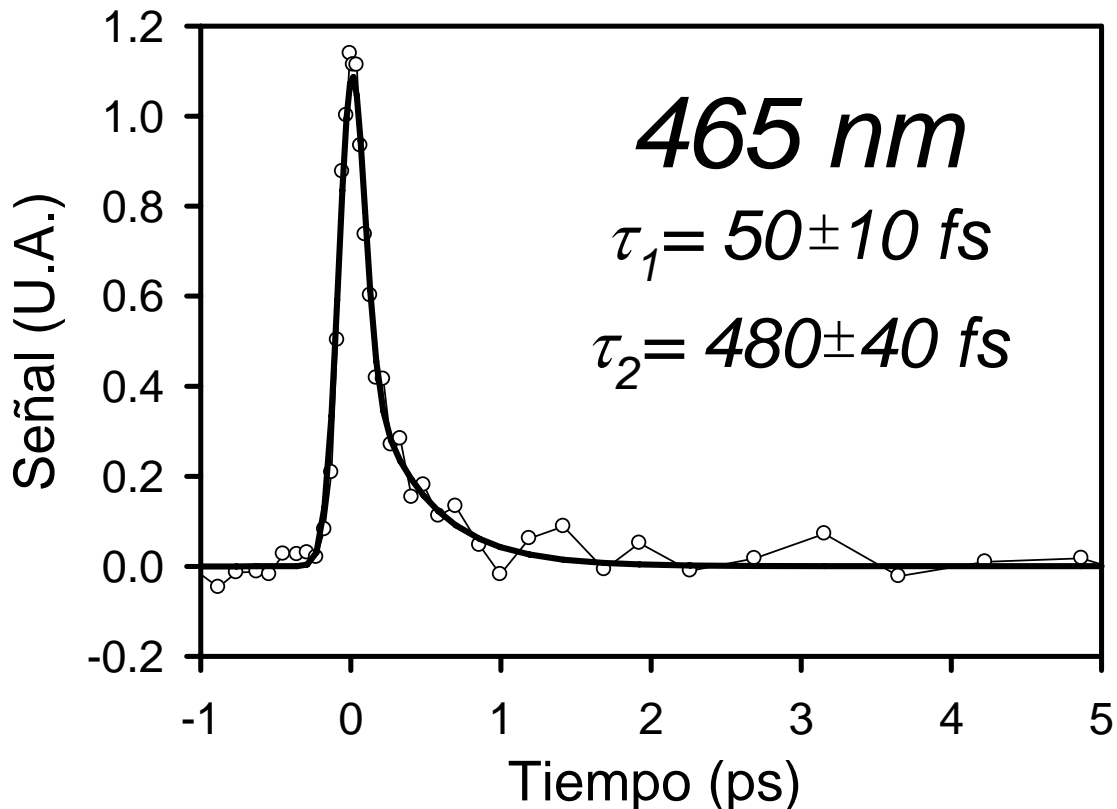


Gráfico 3.17 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 6NC a 465 nm. El valor de $\tau_1 = 50 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 480 \text{ fs}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste de los datos se representa con la línea gruesa.

La evolución de fluorescencia del 6NC a 465 nm se muestra en el gráfico 3.17. Se aseguró que la señal estuviera libre de dispersión Raman a esa longitud de onda. La parte rápida del decaimiento es preponderante, del mismo orden que en el caso del 1NN. Sin embargo, hay un incremento del tiempo de vida global de fluorescencia, respecto al 1NN, al añadirse la parte “lenta”.

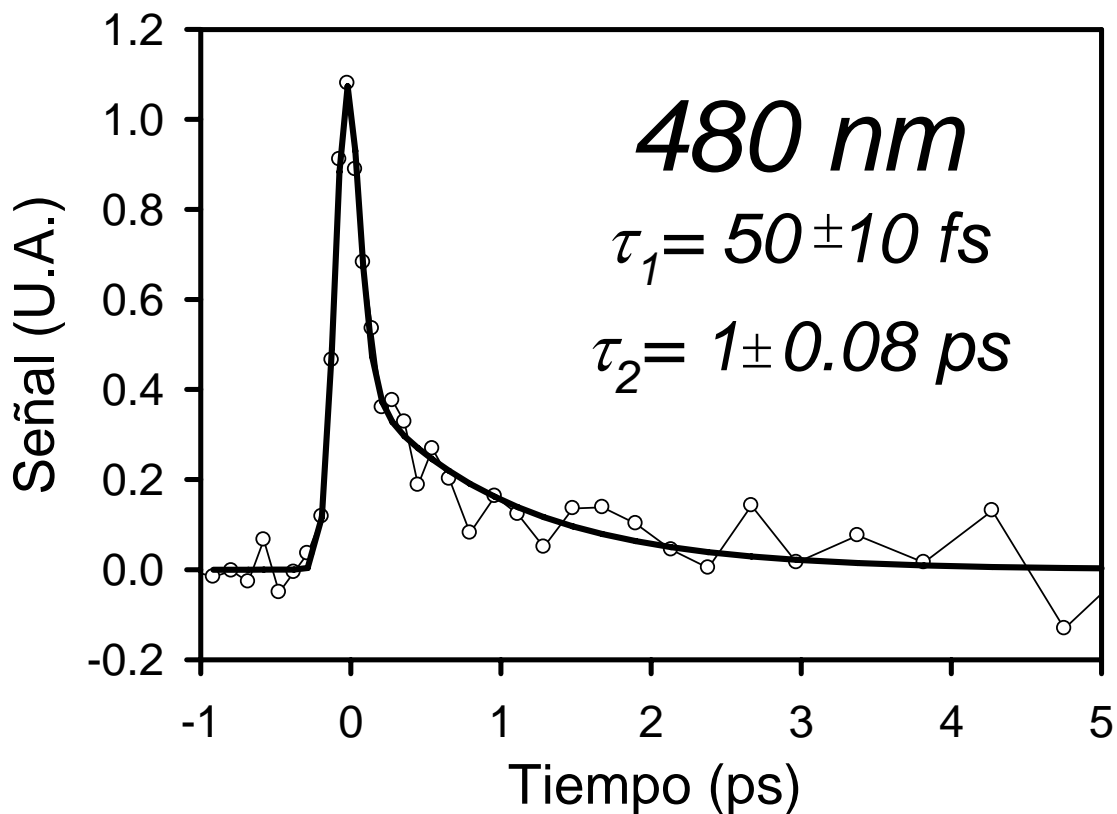


Gráfico 3.18 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 6NC a 480 nm. El valor de $\tau_1 = 50 \text{ fs}$ es el decaimiento “rápido” en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 1 \text{ ps}$ el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) está convolucionada con el decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste de los datos se representa con la línea sólida.

El valor de ajuste de decaimiento de fluorescencia en el 6NC a 480 nm (gráfico 3.18) para el componente rápido se mantiene constante respecto al de 465 nm, 50 fs. Sin embargo, la parte lenta del decaimiento aumenta a prácticamente el doble. El factor preexponencial se mantiene casi sin cambios (tabla 3.4).

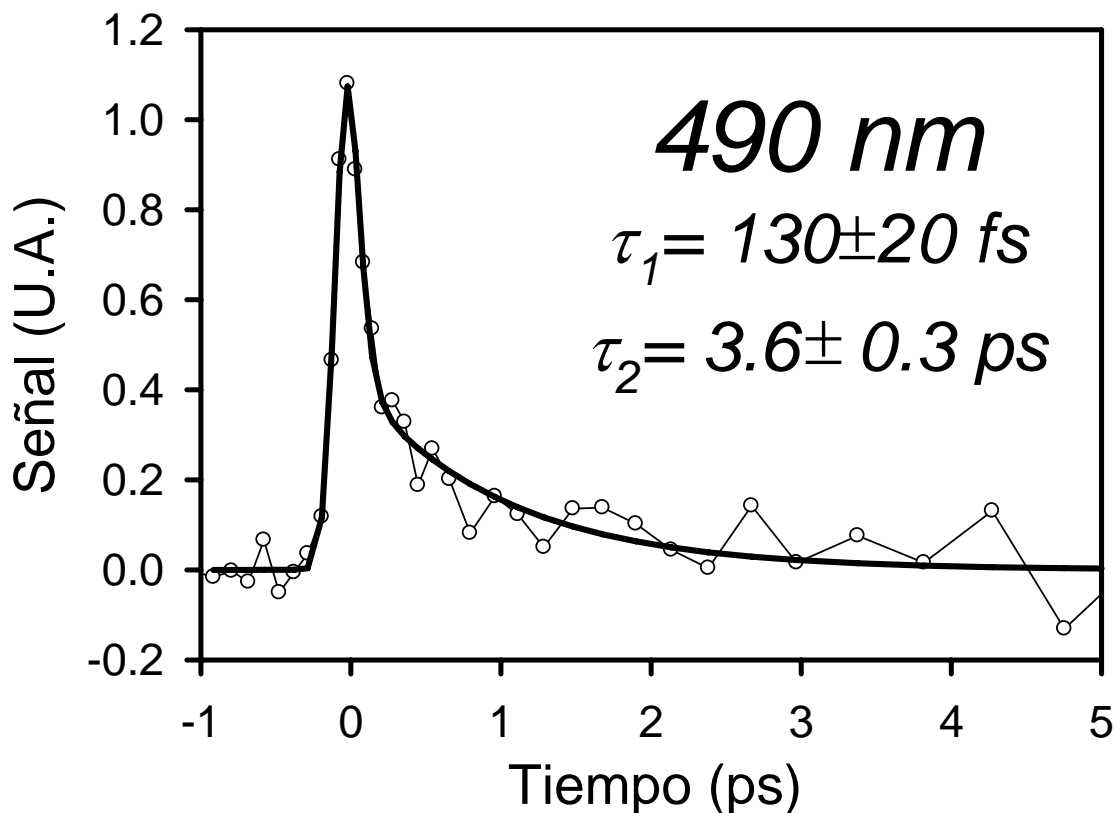


Gráfico 3.19 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 6NC a 490 nm. El valor de $\tau_1 = 130 \text{ fs}$ es la parte “rápida” del decaimiento en el análisis de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 3.6 \text{ ps}$ es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea gruesa.

El gráfico 3.19 muestra el decaimiento de fluorescencia de 6NC a 490 nm. Ahora el componente rápido ha aumentado a 3.6 ps, en tanto que el rápido cambia apenas en 100 fs.

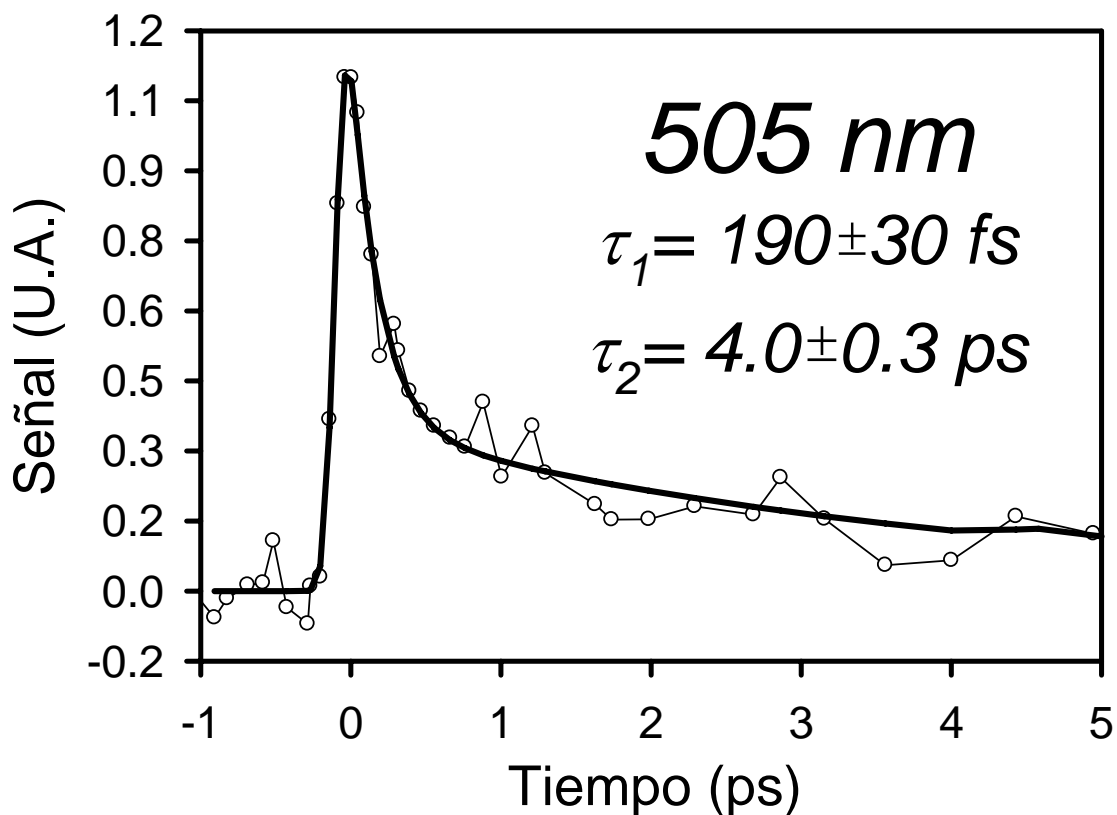


Gráfico 3.20 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 6NC a 505 nm. El valor de $\tau_1 = 190 \text{ fs}$ es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 4.0 \text{ ps}$ es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste se representa con la línea sólida. El valor τ_1 es casi el triple que el correspondiente al 1NN (Tabla 3.1)

El decaimiento de fluorescencia de mayor longitud de onda medida, 505 nm, para el 6NC se muestra en el gráfico 3.20. Como se observa en la tabla 3.4, al aumentar la longitud de onda de fluorescencia, hay un aumento del tiempo de decaimiento de ambos componentes, aunque la parte “lenta” tiene mayor peso conforme la longitud de onda de detección aumenta.

3.5 Resultados 1-nitropireno (1NP)

El NPAH con señales de mayor magnitud fue el 1NP, debido a la intensidad de fluorescencia en la región estudiada inducida por la longitud de onda de excitación de 385 nm ($\epsilon \sim 10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), valor que contrasta con aquél del pireno no sustituido, prácticamente inexistente a dicha longitud de onda. La intensidad con la que el 1NP absorbe radiación es proporcional con la que fluoresce. Este compuesto no tiene reportada eficiencia de fluorescencia, pues es considerado no fluorescente. Por otro lado, como el resto de los NPAH, se le adjudica una gran eficiencia en formación de tripletes. Por último, muchos estudios han mencionado la observación de fotoproductos con una eficiencia cuántica de al menos 0.6, cuyo único precursor es el primer estado excitado S_1 .

En la tabla 3.5 se muestra un resumen de los resultados de medición de dinámica de fluorescencia (existencia del estado S_1) por suma de frecuencias a siete longitudes de onda.

Tabla 3.5

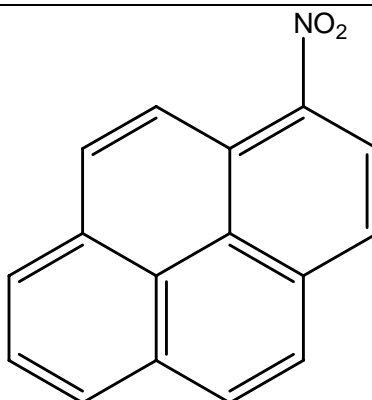
1-Nitropireno (1NP)				
Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.21	Espectro de absorción			
3.22	Fluorescencia	480	300 ± 40 (73%)	2.3 ± 0.2 (27%)
3.23	Fluorescencia	490	500 ± 60 (41%)	2.8 ± 0.2 (59%)
3.24	Fluorescencia	505	550 ± 70 (55%)	3 ± 0.2 (45%)
3.25	Fluorescencia	520	730 ± 90 (48%)	3.2 ± 0.2 (52%)
3.26	Fluorescencia	530	820 ± 100 (41%)	3.4 ± 0.3 (59%)
3.27	Fluorescencia	550	1700 ± 200 (50%)	3.6 ± 0.3 (50%)
3.28	Fluorescencia	565	3 ± 0.2 (100%)	

El efecto batocrómico en la dinámica de fluorescencia del 1NP se aprecia en la medición del decaimiento a siete longitudes de onda distintas ($\Delta\lambda=85 \text{ nm}$, $\Delta E=0.29 \text{ eV}$). La relación ruido-sígnal de fluorescencia es mucho más favorable en comparación al resto de los compuestos estudiados. A longitudes de fluorescencia más cortas, el decaimiento es similar al resto de los NPAH con decaimiento biexponencial, al aumentar la longitud de onda de detección la parte "lenta" de la emisión empieza a prevalecer hasta ser uniexponencial (gráfico 3.28).

Tabla 3.5 (continuación)

Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Valor de anisotropía t_0
3.29	Anisotropía	550	≈ 0.3
3.30	Valor de Anisot.	550	
3.31	Anisotropía	520	
3.32	Valor de Anisot.	520	
3.33	Anisotropía	480	
3.34	Valor de Anisot.	480	

El estudio de anisotropía permitió corroborar resultados anteriores en el 1NN y el 9NA, con valor de aproximadamente 0.3 a tres longitudes de onda distintas. Es decir, que el estado electrónico singulete excitado en el 1NP es el mismo que fluoresce, por lo que no hay conversión interna entre singuletes, lo que elimina este proceso como posible origen del comportamiento biexponencial. En uno de estos experimentos se aproximó con una regresión lineal exponencial el tiempo de la pérdida de anisotropía de las moléculas en el seno de la solución de 13.5 picosegundos.



1-nitropireno (1NP)

Esquema 3.5 Estructura química del 1NP

Los experimentos de anisotropía de fluorescencia del 1NP permitió adjudicar la identidad del estado S_1 como origen único de la emisión a tres longitudes de onda (480, 520 y 550 nm, gráficos 3.29 a 3.34). El resultado para cada una de las longitudes de onda estudiadas, si estuvieran involucrados dos estados electrónicos en la emisión, cambiaría al aumentar la longitud de onda de detección, sin embargo el valor se mantuvo aproximadamente en 0.3. Por lo tanto, el estado excitado por el pulso de inicio es el mismo estado que fluoresce.

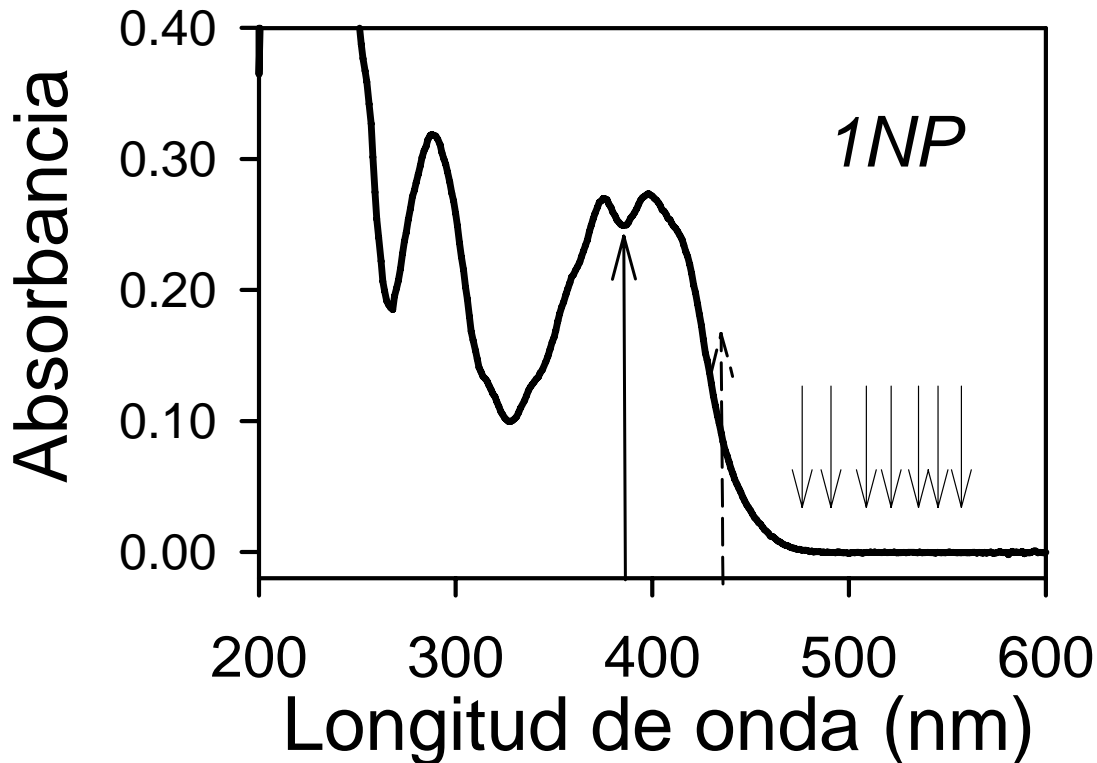


Gráfico 3.21 Espectro de absorción de 1NP. Las flechas indican las 7 zonas del espectro adonde se midió decaimiento de fluorescencia. Las longitudes de onda de detección de 290, 295, 300, 305, 315, 320 y 325 nm corresponden a la suma de frecuencias entre el pulso de compuerta (770 nm) y el de fluorescencia 465, 480, 490, 505, 520, 530, 550 y 565 nm, respectivamente. La concentración de 1NP en metanol se ajustó a una absorbancia de 1 a la longitud de onda de excitación, 385 nm (flecha vertical hacia arriba) y 435 en uno de los experimentos adicionales, gráfico 3.35 (flecha hacia arriba punteada).

El gráfico 3.21 muestra el espectro de absorción del 1NP en metanol, que presenta la forma característica de los NPAH; una banda de absorción centrada a aproximadamente 400 nm sin estructura vibracional, además de las bandas centradas a 290 y 233 nm (ésta última no mostrada).

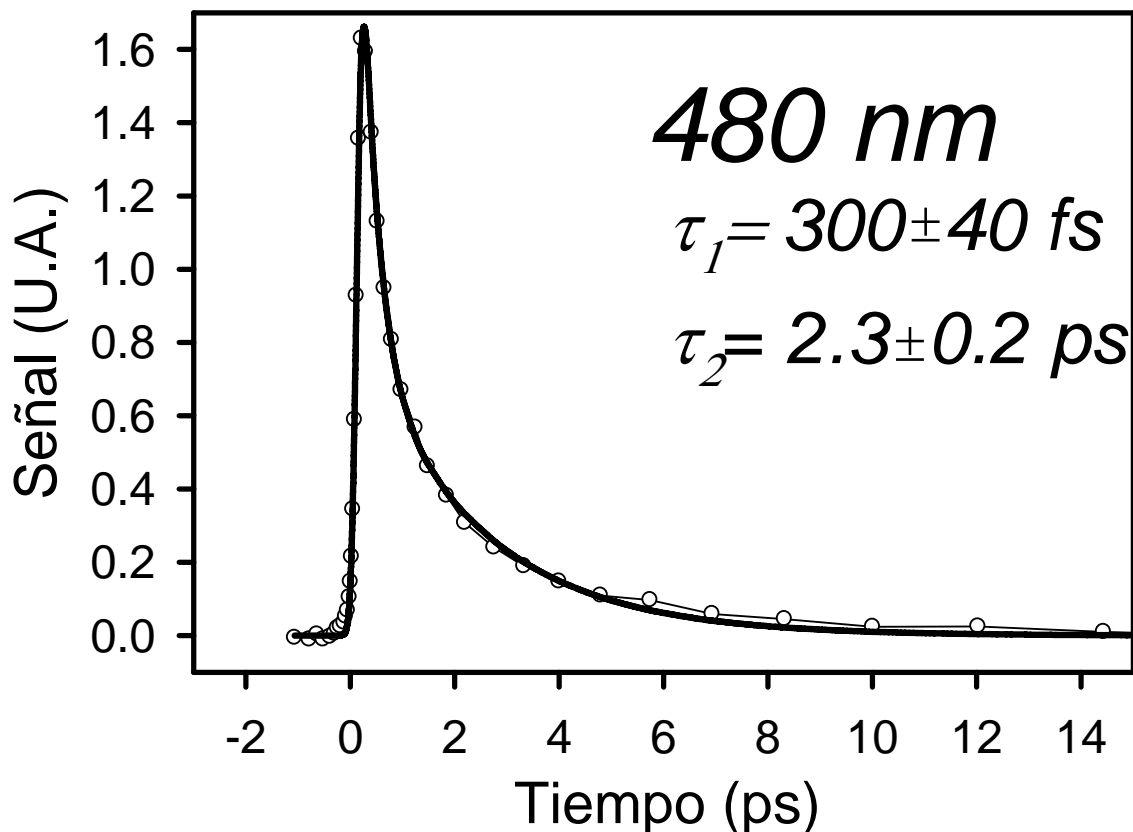


Gráfico 3.22 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 480 nm.

El valor de $\tau_1 = 300 \text{ fs}$ es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 2.3 \text{ ps}$ es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste (línea sólida) representa muy bien los datos debido a la intensidad de la señal sobre el ruido.

La menor longitud de onda de detección de fluorescencia, (evitando contaminación por dispersión Raman) del 1NP fue de 480 nm (gráfico 3.22). El decaimiento biexponencial a esta longitud de onda, como en el resto de los NPAHs, excepto el 1NN, consiste de una parte rápida y otra parte unas siete veces más lenta.

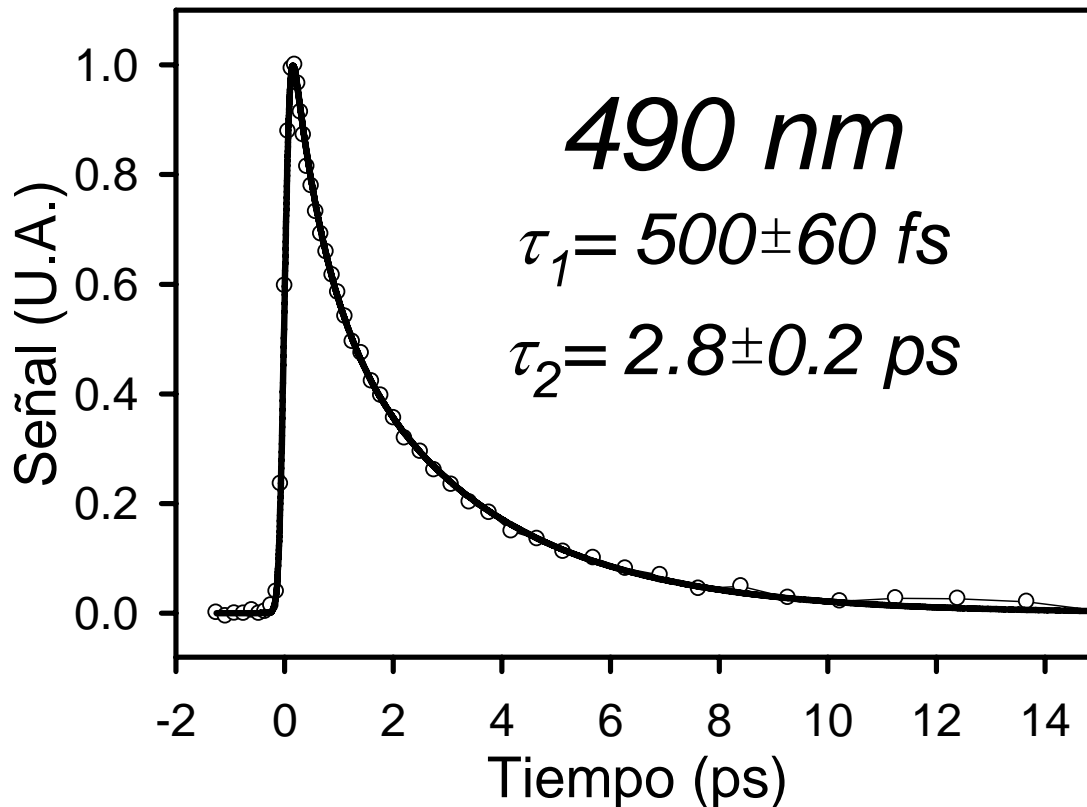


Gráfico 3.23 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 490 nm. El valor de $\tau_1 = 500 \text{ fs}$ es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 2.8 \text{ ps}$ es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste de datos (línea sólida) representa especialmente bien los datos experimentales, debido a la intensidad de la señal sobre el ruido.

La dinámica de fluorescencia a 490 nm en 1NP muestra un decaimiento biexponencial. Debido a la particularmente intensa fluorescencia a esta longitud de onda, fue posible obtener un ajuste muy bueno de los datos. El decaimiento τ_1 es más de cinco veces inferior al decaimiento τ_2 .

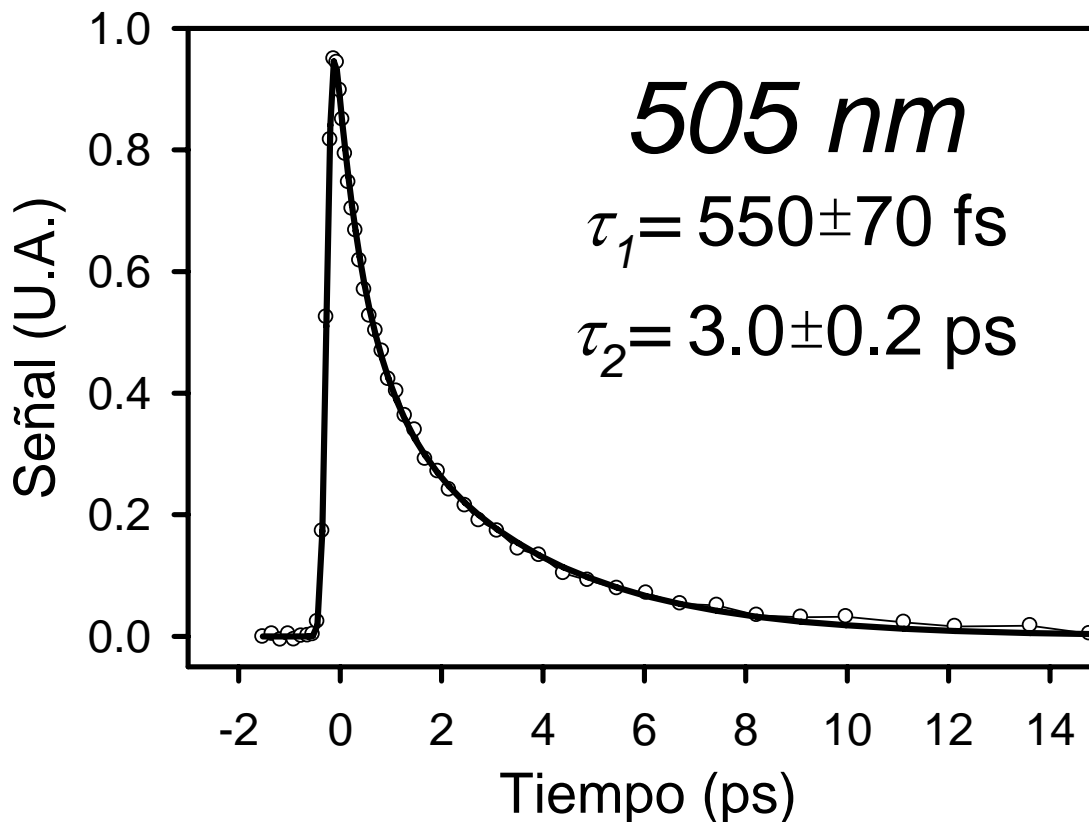


Gráfico 3.24 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 505 nm. El valor de $\tau_1 = 550$ fs es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 3$ ps es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste (línea sólida) representa especialmente bien los datos experimentales, debido a la intensidad de la señal sobre el ruido.

A 505 nm de detección de fluorescencia, la dinámica muestra un aumento temporal del decaimiento para las dos componentes biexponenciales, con τ_1 casi cinco veces más rápida que τ_2 . Como puede apreciarse en el gráfico 3.24 la señal de fluorescencia es de intensidad suficiente para obtener gran certidumbre del ajuste sobre los datos promedio.

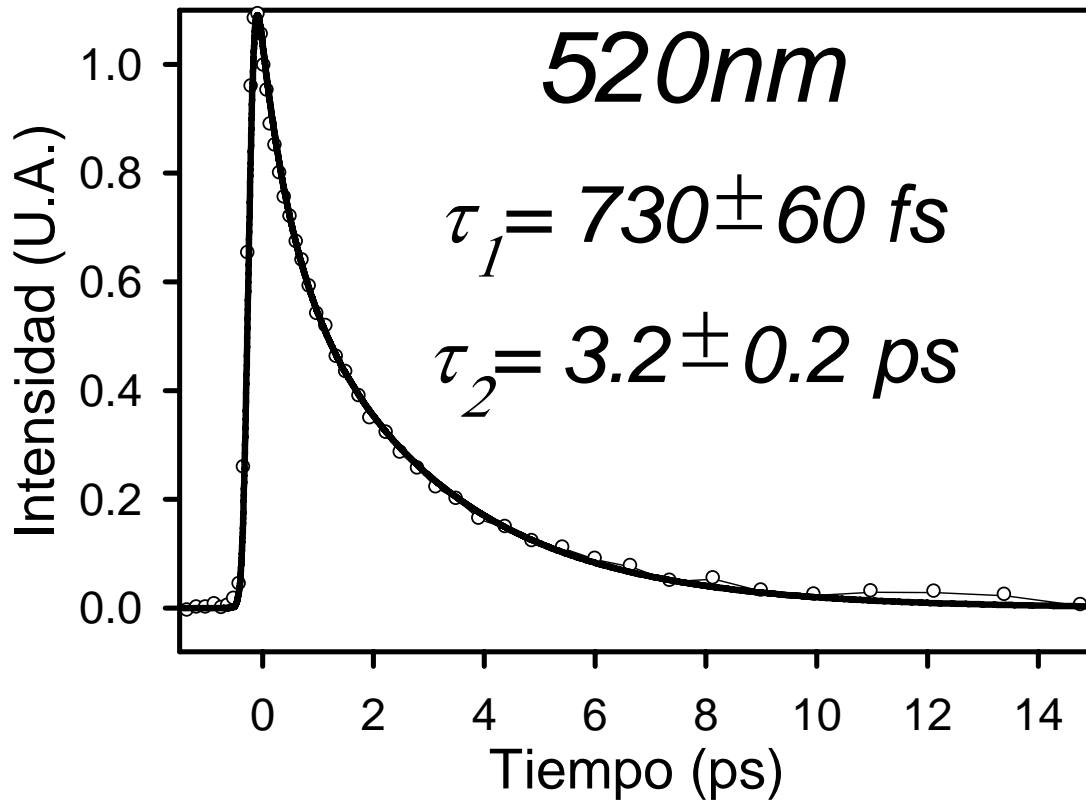


Gráfico 3.25 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 520 nm. El valor de $\tau_1 = 730 \text{ fs}$ es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 3.2 \text{ ps}$ es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia.

El gráfico 3.25 muestra el decaimiento de fluorescencia del 1NP a 520 nm. La tendencia es biexponencial con el componente τ_1 unas cuatro veces más rápido que la componente τ_2 . A 12 ps se observa cierta desviación respecto al cero. Posteriormente comprobamos que el origen del error era debido a la velocidad de desplazamiento de la etapa de retraso, sin embargo ello no modifica significativamente los datos experimentales ni los ajustes presentados.

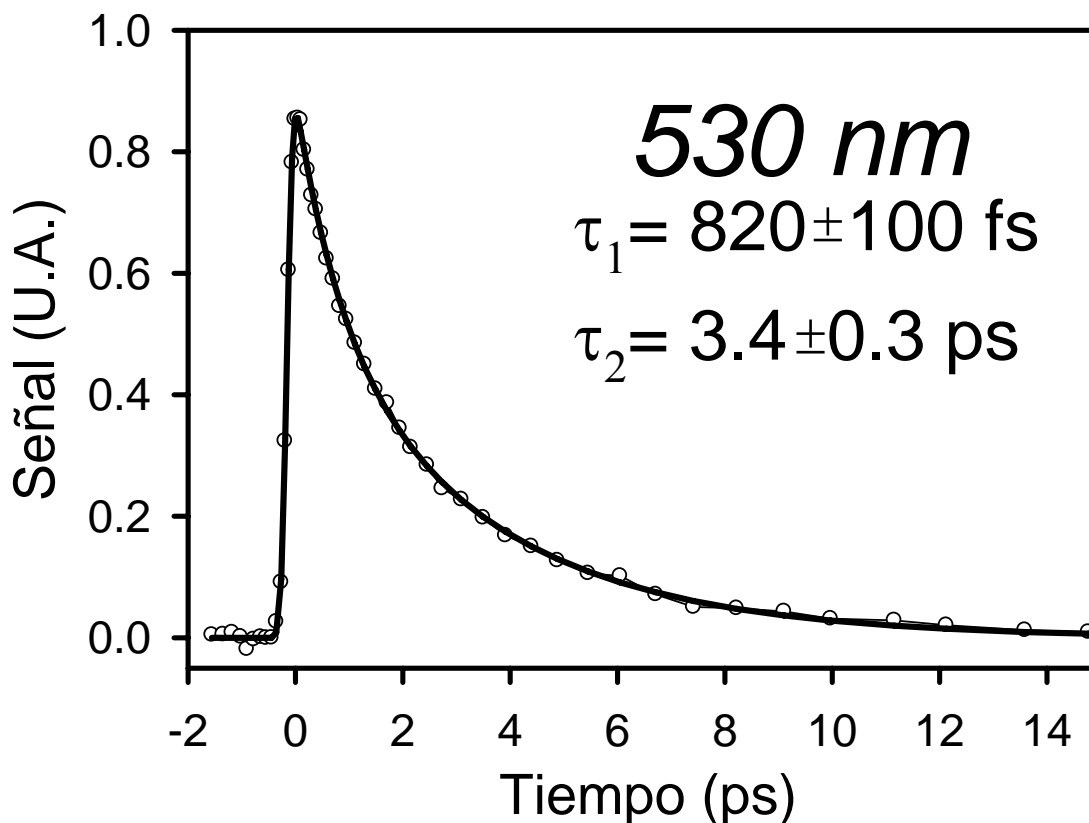


Gráfico 3.26 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 530 nm. El valor de $\tau_1 = 820$ fs es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 3.4$ ps es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste (línea sólida) representa adecuadamente la tendencia de los datos debido a la intensidad de la señal sobre el ruido.

La señal de fluorescencia del 1NP muestra su evolución temporal a 530 nm de detección en el gráfico 3.26. El comportamiento es biexponencial con una de las componentes τ_1 unas cuatro veces más rápida que τ_2 .

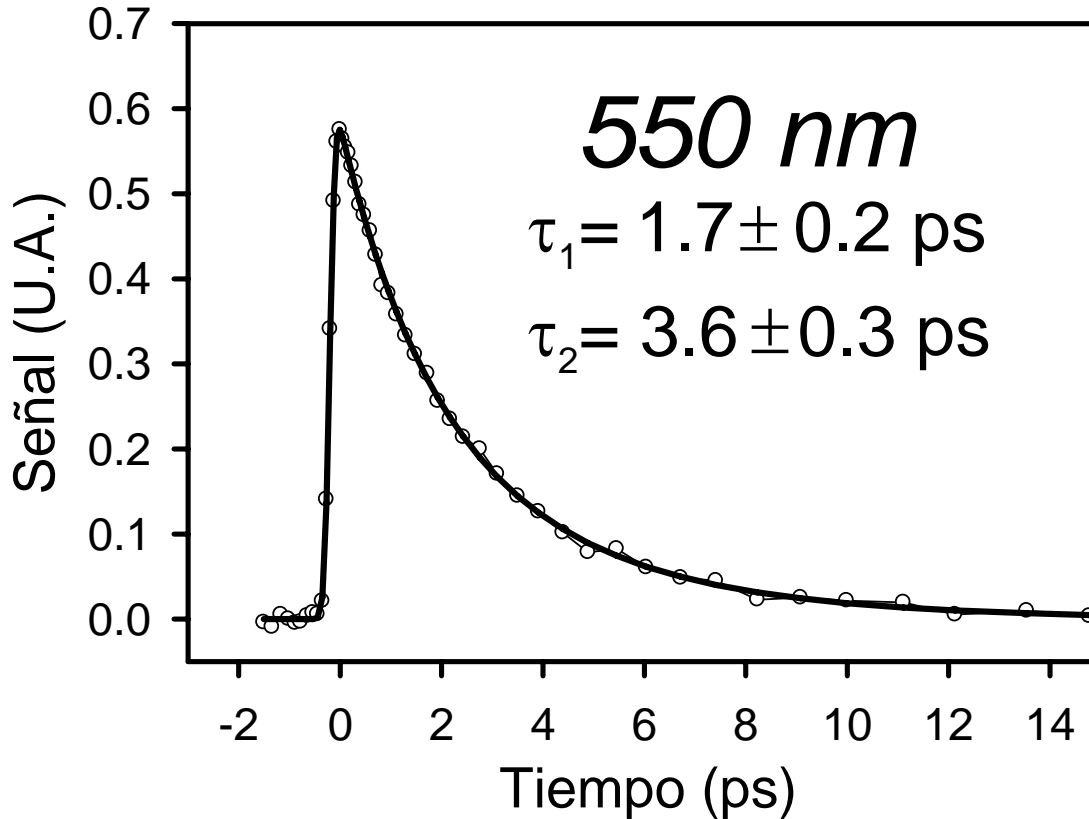


Gráfico 3.27 Decaimiento biexponencial de fluorescencia del 1NP a 550 nm. El valor de $\tau_1 = 1.7$ ps es la parte “rápida” del decaimiento en el ajuste de los datos (puntos unidos por líneas), y el valor $\tau_2 = 3.6$ ps es el decaimiento “lento”. La función de respuesta del equipo (con un pulso de inicio con FWHM = 200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento biexponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste (línea sólida) representa especialmente bien los datos experimentales, debido a la intensidad de la señal sobre el ruido.

El gráfico 3.27 muestra la dinámica de fluorescencia del 1NP a 550 nm. En éste, la parte rápida del decaimiento biexponencial se vuelve mas lenta, al aumentar la longitud de onda de detección, mientras la parte lenta se mantiene relativamente constante; τ_1 es ahora solamente dos veces más rápida que τ_2 .

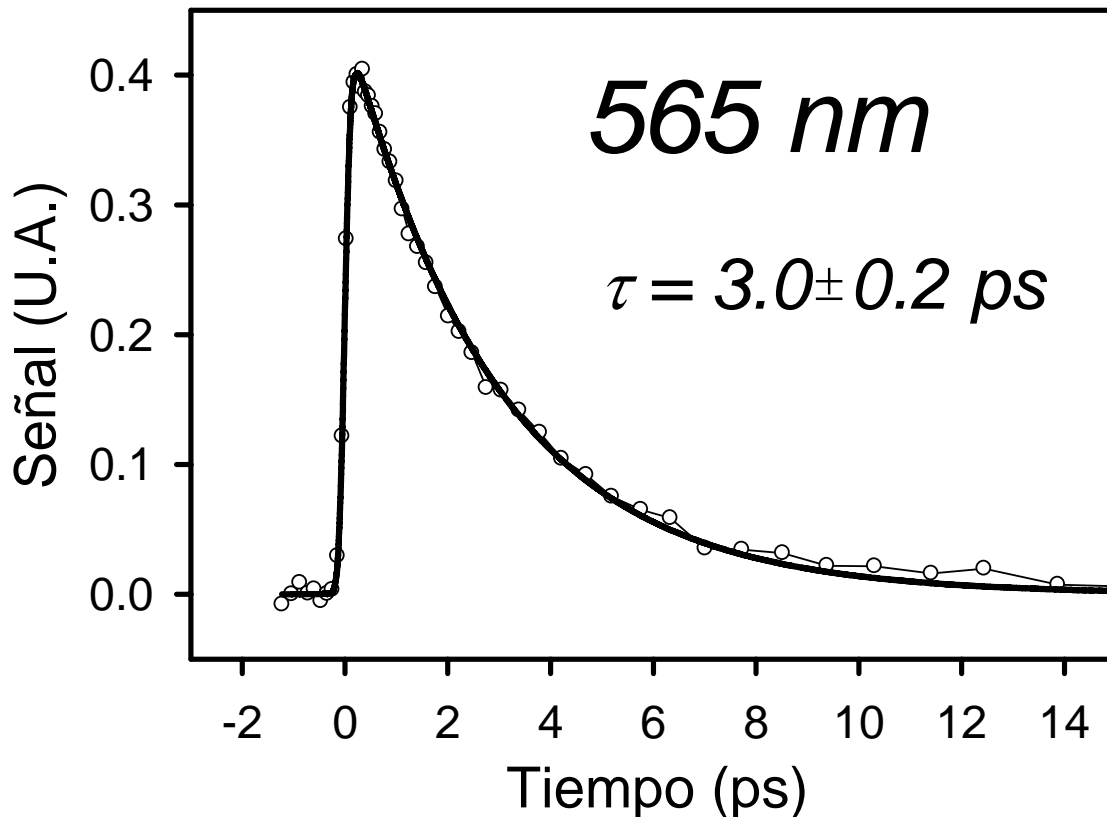


Gráfico 3.28 Decaimiento monoexponencial de fluorescencia del 1NP a 565 nm. El valor de $\tau = 3 \text{ ps}$ es para todo el decaimiento de la fluorescencia. La función de respuesta del equipo (200 fs) se encuentra convolucionada al decaimiento exponencial de la señal de fluorescencia. La función de ajuste (línea sólida) representa especialmente bien los datos experimentales, debido a la intensidad de la señal sobre el ruido. El mejor ajuste ocurre al utilizar una sola constante de decaimiento global τ .

La mayor longitud de onda de fluorescencia que se pudo detectar en la serie de experimentos del 1NP es 565 nm (gráfico 3.28). El decaimiento se ha modificado hasta ser monoexponencial con un valor τ de 3 ps. Esto hace ver que a mayores longitudes de onda de fluorescencia cierta población molecular (la responsable del decaimiento τ_1 “rápido”) no se distingue en esa región del espectro de emisión.

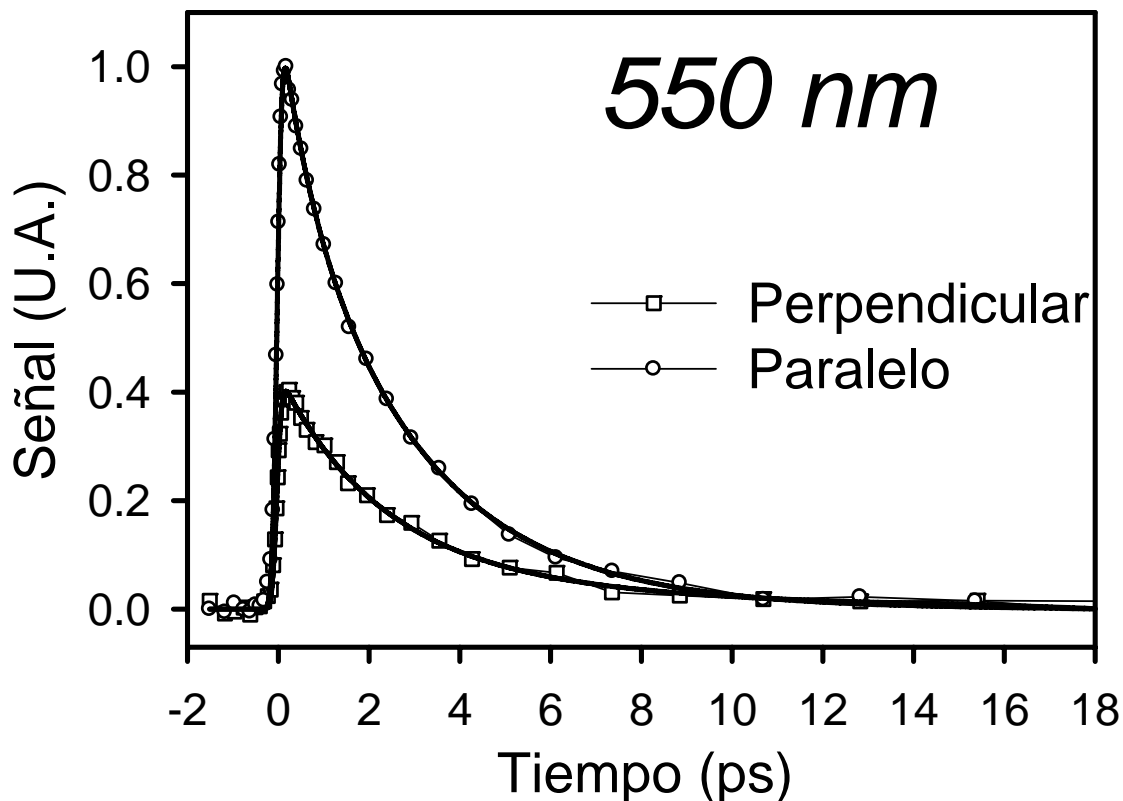


Gráfico 3.29 Anisotropía de decaimiento exponencial de fluorescencia del 1NP a 550 nm. La medición de anisotropía se midió a 550 nm por la excelente condición señal / ruido. Cada trazo representa la polarización paralela y perpendicular del pulso de compuerta respecto a aquella del pulso de inicio (fluorescencia inducida).

El gráfico 3.29 muestra el perfil de decaimiento con polarización paralela y perpendicular entre el pulso de inicio (fluorescencia inducida) y el de compuerta. La valor de anisotropía dio un valor de 0.3 aproximadamente (ver gráfico 3.30) lo que indica unívocamente que el estado fluorescente es el mismo originado por el pulso de inicio, es decir, no hay conversión interna entre singuletes que pudieran haber dado origen al decaimiento biexponencial.

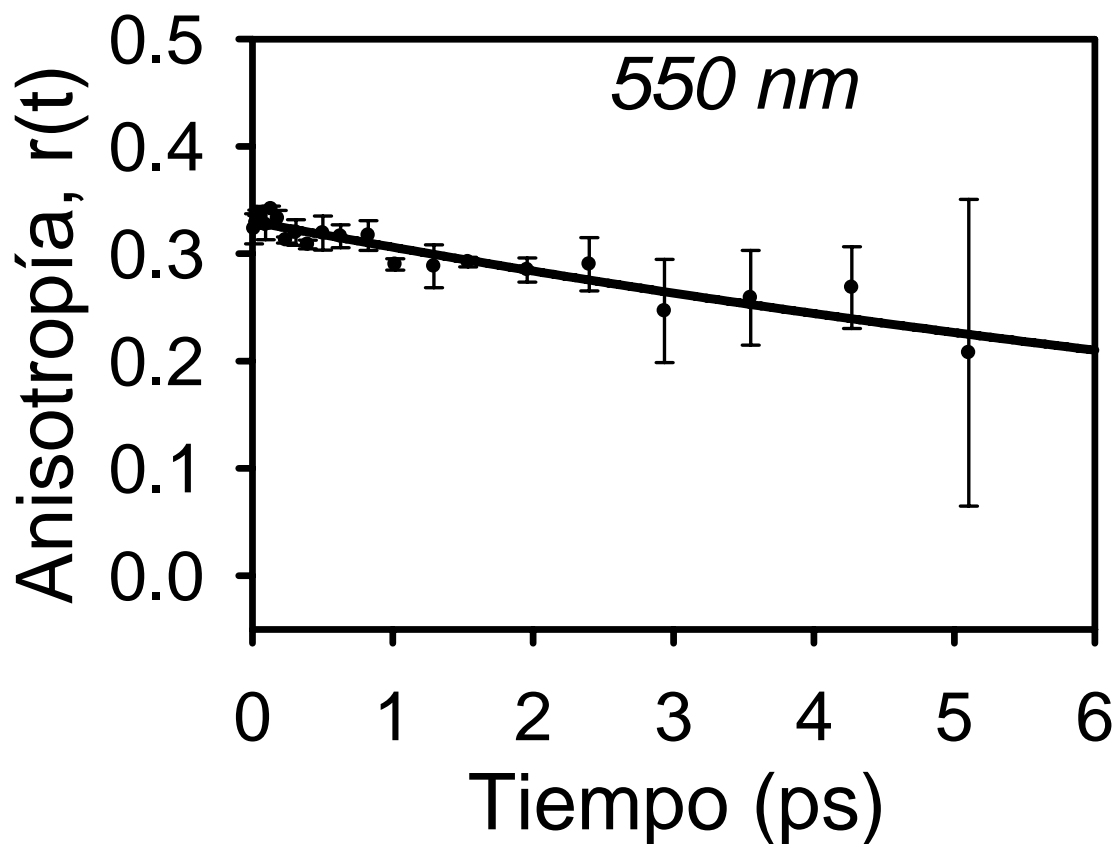


Gráfico 3.30 Valor de anisotropía de fluorescencia de 1NP a 550 nm. La pérdida monoexponencial (13.5 ps) de valor de anisotropía se muestra con una línea y la dispersión 2σ con las barras verticales de error.

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

El valor de $r(t)$ se obtiene según la expresión arriba mostrada con los valores de I en paralelo y perpendicular a distintos tiempos (ver apéndice A2).

El gráfico 3.30 muestra el valor de anisotropía de fluorescencia (550 nm) de ~ 0.3 , lo que indica que la polarización del estado excitado se encuentra en el mismo plano que la polarización del estado fluorescente. El valor de anisotropía se pierde por choques intermoleculares de las moléculas fluorescentes en ese intervalo de tiempo.

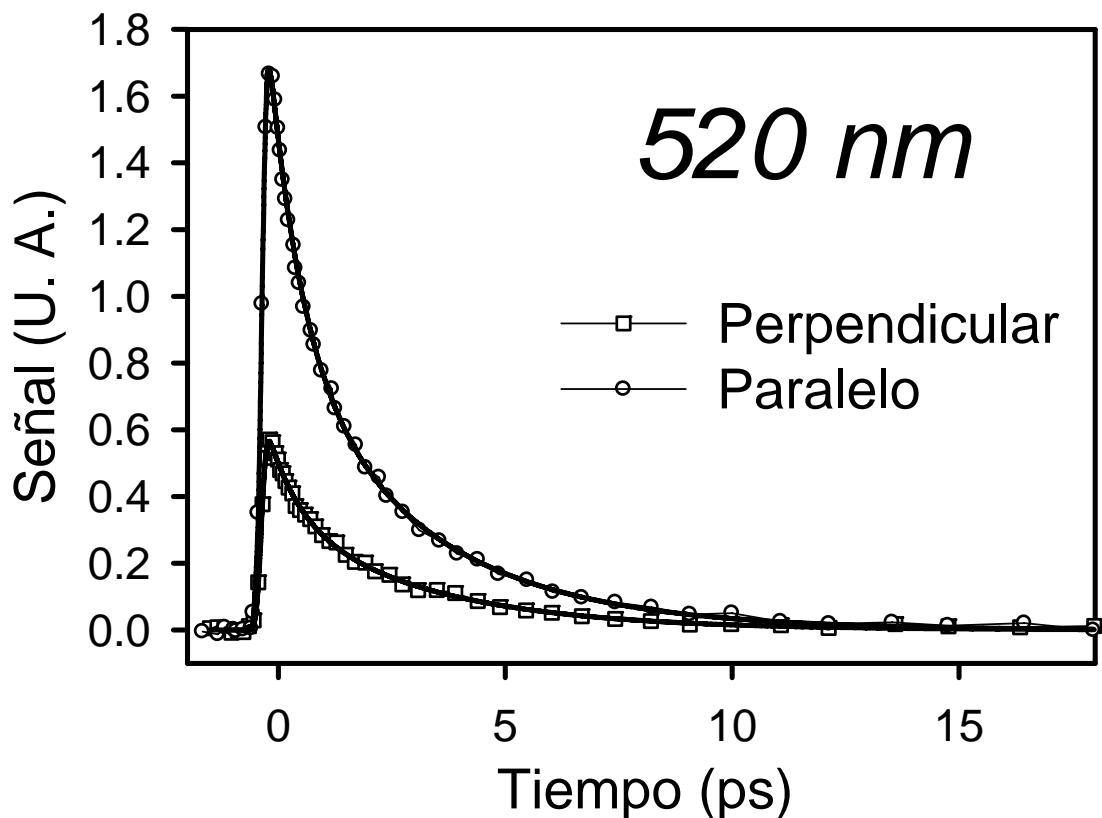


Gráfico 3.31 Decaimiento de anisotropía de fluorescencia del 1NP a 520 nm. La medición de anisotropía a 550 nm corrobora la observación a 505 nm. Cada trazo representa el ajuste de los datos con polarización paralela y perpendicular del pulso de compuerta respecto a aquella del pulso de inicio (fluorescencia inducida).

El gráfico 3.31 muestra el perfil de fluorescencia para la orientación paralelo y perpendicular entre los pulsos de inicio (fluorescencia inducida) y compuerta. El valor de anisotropía da un valor de 0.3-0.4 (ver gráfico 3.32) lo que indica unívocamente que el estado fluorescente es el mismo que fue excitado inicialmente, es decir, no hay conversión interna entre singuletes (ver apéndice 2).

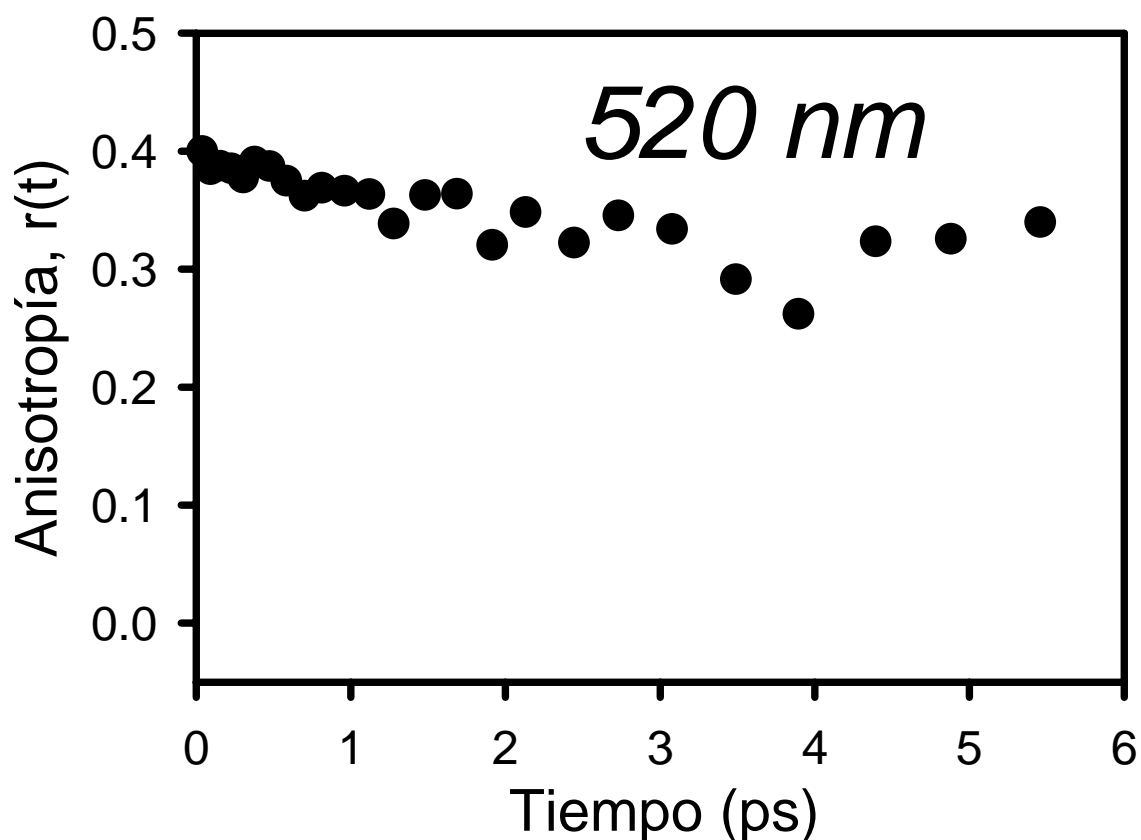


Gráfico 3.32 Valor de anisotropía de fluorescencia de 1NP a 520 nm,

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

El valor de $r(t)$ se obtiene según la expresión arriba mostrada de acuerdo al valor de I en paralelo y perpendicular a distintos tiempos (ver apéndice A2). Los experimentos paralelo y perpendicular se obtuvieron de forma consecutiva y alternada para evitar interferencia de la posible fotodegradación durante el promedio de la señal.

En el gráfico 3.32 se observa el valor de anisotropía de fluorescencia a 520 nm. El valor de $r(t)$ ronda el valor de 0.4 lo que indica que la polarización del estado excitado se encuentra en el mismo plano que la polarización del estado fluorescente, es decir no hay interconversión entre singuletes. El valor de anisotropía es similar al tomado para el 9NA (gráfico 3.12) y 1NN (gráfico 3.6).

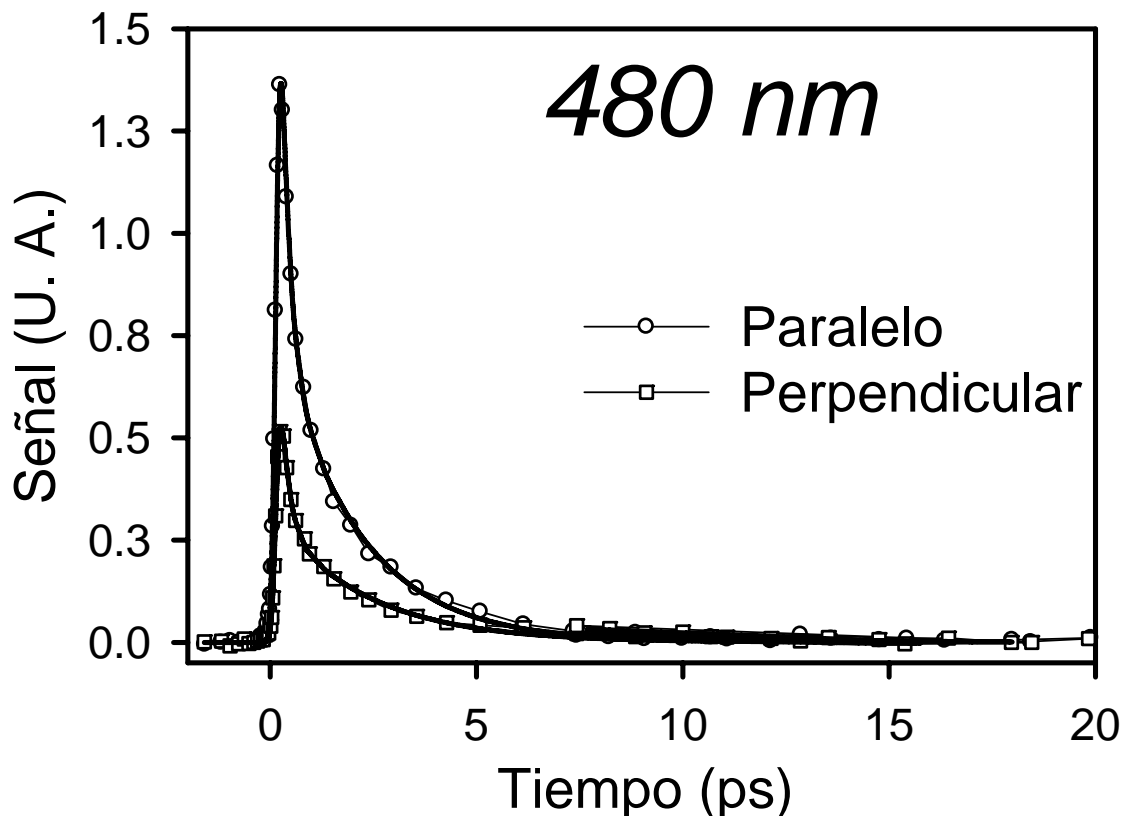


Gráfico 3.33 Anisotropía de decaimiento de fluorescencia del 1NP a 480 nm. Cada trazo representa la polarización paralela y perpendicular del pulso de compuerta respecto a aquella del pulso de inicio (fluorescencia inducida). El valor de anisotropía se muestra en el Gráfico 3.34. El experimento de anisotropía a esta longitud de onda corrobora que el estado fluorescente es el mismo inicialmente excitado (ver apéndice 2).

La menor longitud de onda donde se realizó anisotropía de fluorescencia fue de 480 nm (gráfico 3.33) sin contaminación de efecto Raman. Esta medición de anisotropía complementa a las tomadas a 550 y 505 nm (gráficos 3.30 y 3.32, respectivamente), obteniendo el mismo valor de 0.3-0.4 (ver gráfico 3.34).

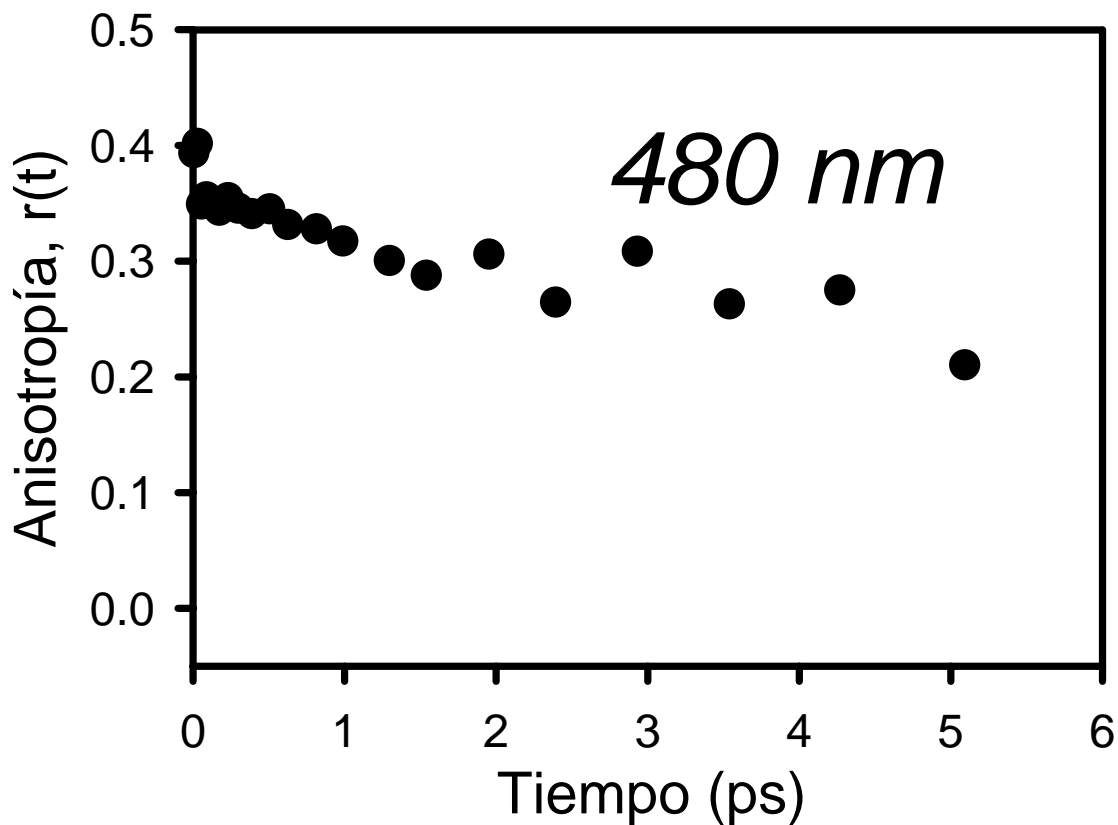


Gráfico 3.34 Valor de anisotropía de fluorescencia de 1NP a 480 nm.

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

El valor de $r(t)$ se obtiene según la expresión arriba mostrada de acuerdo al valor de la intensidad I en paralelo y perpendicular a distintos tiempos (ver apéndice A2). Los experimentos paralelo y perpendicular se efectuaron consecutiva y alternadamente para evitar interferencia de la potencial fotodegradación al tomar los datos para promediar la señal.

El valor de anisotropía de fluorescencia a 480 nm del 1NP está entre 0.3 y 0.4 lo que indica que la polarización del estado excitado se encuentra en el mismo plano que la polarización del estado fluorescente, es decir no hay interconversión entre singuletes, al igual que para la fluorescencia colectada a 550 y 520 nm (gráficos 3.30 y 3.32, respectivamente).

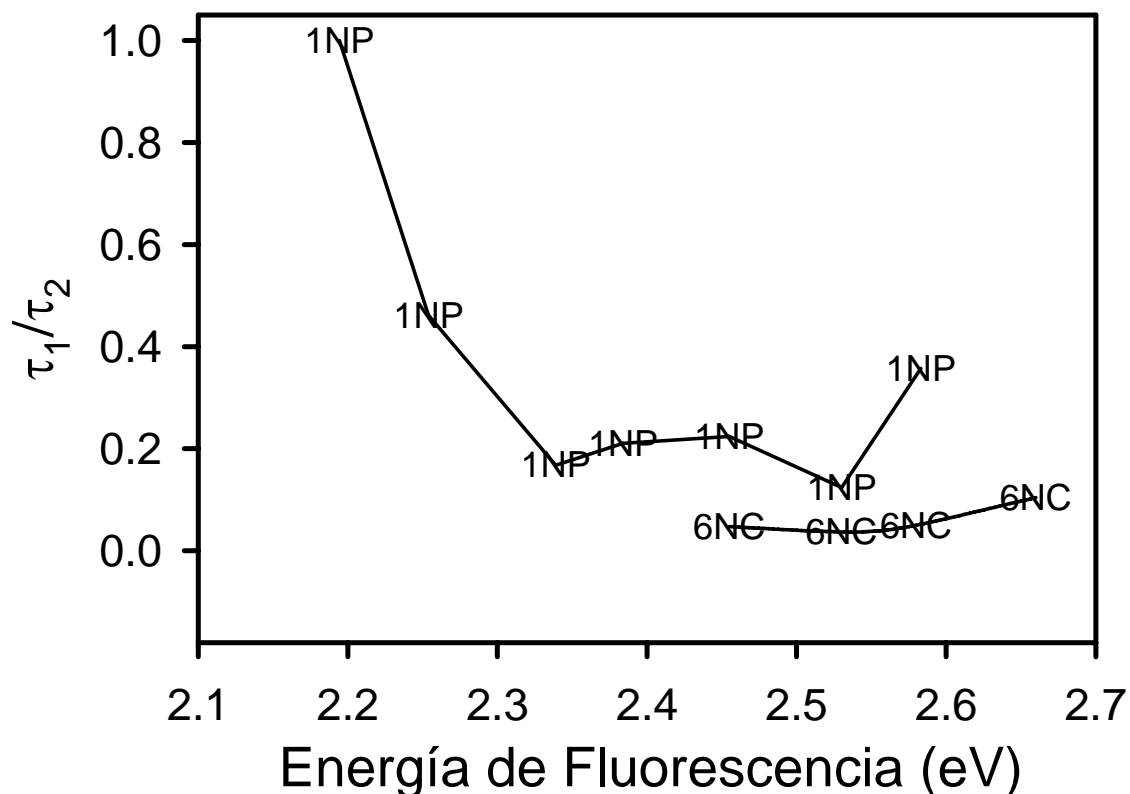


Gráfico 3.35 Relación entre el cociente entre parámetros simples de decaimiento (τ_1/τ_2) y la energía promedio de fluorescencia para los datos correspondientes al 1NP y 6NC.

En el gráfico 3.35 se muestra la tendencia del cociente entre los parámetros τ_1 y τ_2 de decaimiento de fluorescencia para las series del 1NP y el 6NC. Puede observarse que en la zona de menor energía de fluorescencia la relación entre los cocientes para el 1NP es de uno, lo que significa que no se distingue diferencia entre los dos decaimientos (decaimiento monoexponencial). En la zona intermedia de energía el cociente disminuye a valores similares a los del 6NC. Cuando la energía de fluorescencia aumenta el cociente aparentemente aumenta de nuevo, esto se utilizará más adelante para proponer el modelo cinético del decaimiento de fluorescencia.

3.6 Resultados de los experimentos adicionales con 1NP

Las condiciones favorables de señal / ruido para realizar experimentos de dinámica de fluorescencia por suma de frecuencias en el 1NP permitieron efectuar algunos experimentos adicionales para estudiar el origen de la emisión de fluorescencia (ver tabla 3.6).

En primer lugar, se cambió la energía de excitación del pulso de 385 a 435 nm para estudiar la formación diferenciada de moléculas excitadas con distinto nivel vibracional y se observó si este cambio inducía algún cambio en el comportamiento emisor del 1NP (gráfico 3.35). Posteriormente se cambió la concentración de la solución a 50 y 25 % de la usualmente utilizada. Esto con la intención de observar el posible cambio en la dinámica de fluorescencia por efecto de la concentración (gráfico 3.36).

Un último experimento permitió observar el efecto del disolvente sobre la dinámica de fluorescencia al cambiar el disolvente utilizado en los experimentos, metanol por 1-butanol. La medición de dinámica de fluorescencia por suma de frecuencias se hizo a dos longitudes de onda alejadas entre sí, 480 y 550 nm (gráficos 3.38 y 3.39, respectivamente).

**Tabla 3.6 Experimentos adicionales
1-Nitropireno (1NP)**

Gráfico	Medición	λ_{fluor} nm	Rápido (fs)	Lento (ps)
3.36	E. de Excitación	520	680 ± 90 (55%)	3.2 ± 0.3 (45%)
3.37	Tres Concentr.	520	500 ± 60 (46%)	2.8 ± 0.2 (54%)
3.38	Fluorescencia B-OH	480	200 ± 30 (74%)	5.8 ± 0.5 (26%)
3.39	Fluorescencia B-OH	550	350 ± 50 (40%)	9.0 ± 0.7 (60%)

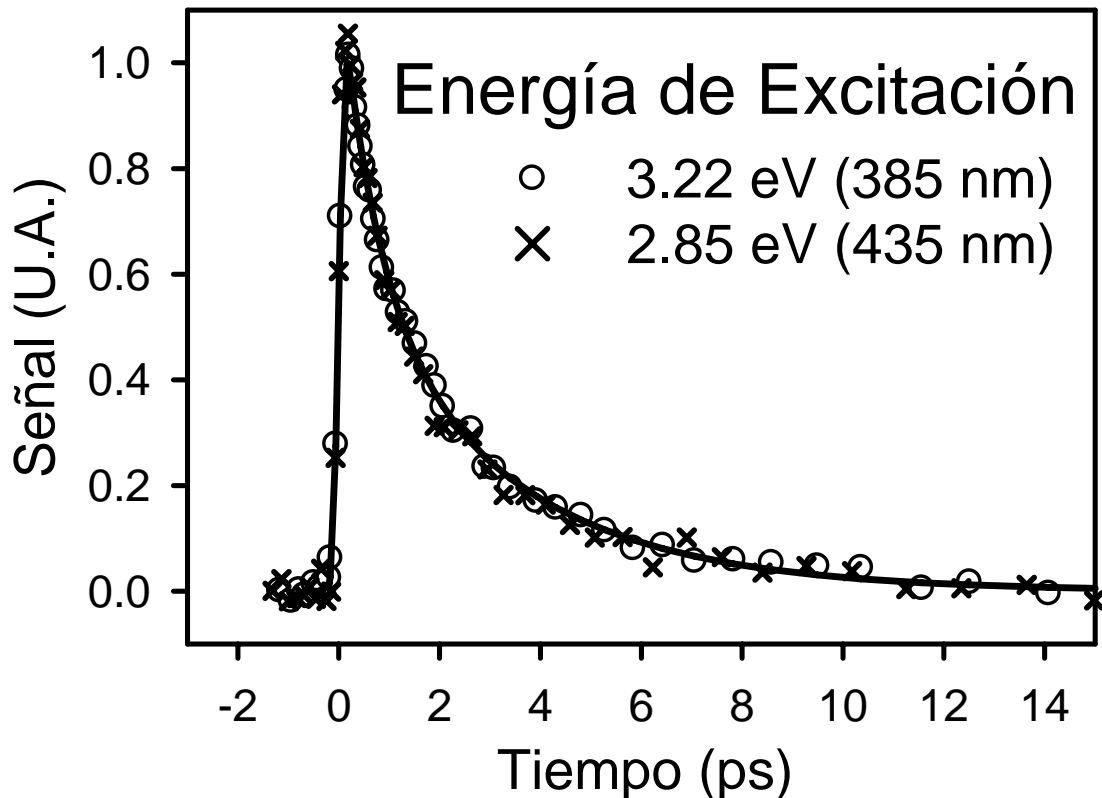


Gráfico 3.36 Uno de los experimentos para verificar el origen de la emisión en 1NP fue detectar la fluorescencia a 520 nm excitando a dos longitudes de onda (385 y 435 nm), al sintonizar la emisión de los pulsos ultracortos. Puede observarse que el decaimiento excitando a ambas longitudes de onda es idéntico. La diferencia de excitación de 0.37 eV no influye en el decaimiento biexponencial lo que descarta que el origen sea un proceso de relajamiento vibracional.

En caso de que el origen del decaimiento biexponencial se debiera a un estado excitado de alto nivel vibracional seguido de relajamiento y emisión desde el menor nivel vibracional, al cambiar la energía de excitación (de 385 nm, 3.22 eV a 435 nm, 2.85 eV) se inducirían estados excitados con niveles vibracionales ligeramente distintos por lo que seguirían tiempos de relajación también distintos y, por ende, decaimientos de fluorescencia diferentes; esto no se observó (gráfico 3.36).

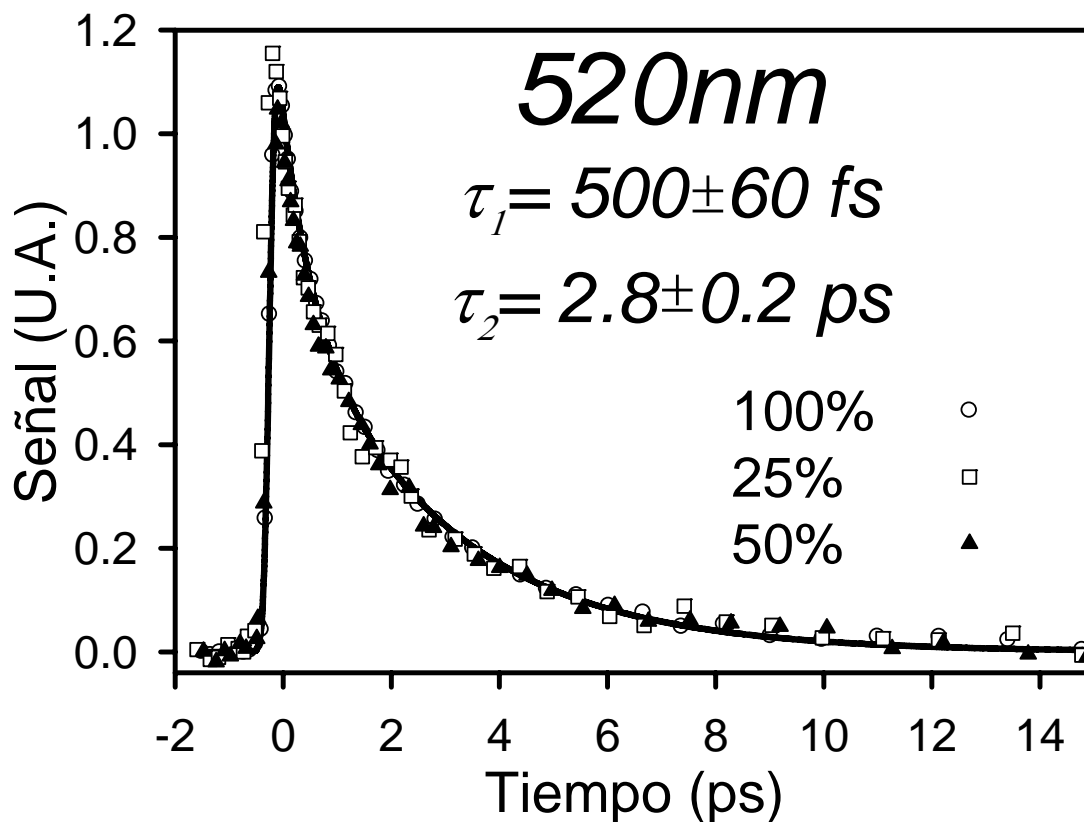


Gráfico 3.37 Decaimiento biexponencial de fluorescencia a 520 nm de 1NP a tres concentraciones. El comportamiento no cambia al cambiar la concentración a 50% y a 25% de la usualmente usada (100%). Esto nos permite asegurar que no hay asociación intermolecular en la solución que explicaría el comportamiento biexponencial de la dinámica de fluorescencia. La señal de respuesta para las tres concentraciones está normalizada para hacer posible la comparación.

Por otro lado, el origen biexponencial podría deberse a la asociación de varias moléculas en el estado excitado (como un excímero), originando una señal de fluorescencia adicional a la de la molécula libre. Para probar esta hipótesis se midió la fluorescencia a tres concentraciones, 100%, 50% y 25% de la usualmente utilizada. No hubo cambio en el perfil dinámico de emisión, por lo que se descarta esta posibilidad (gráfico 3.37).

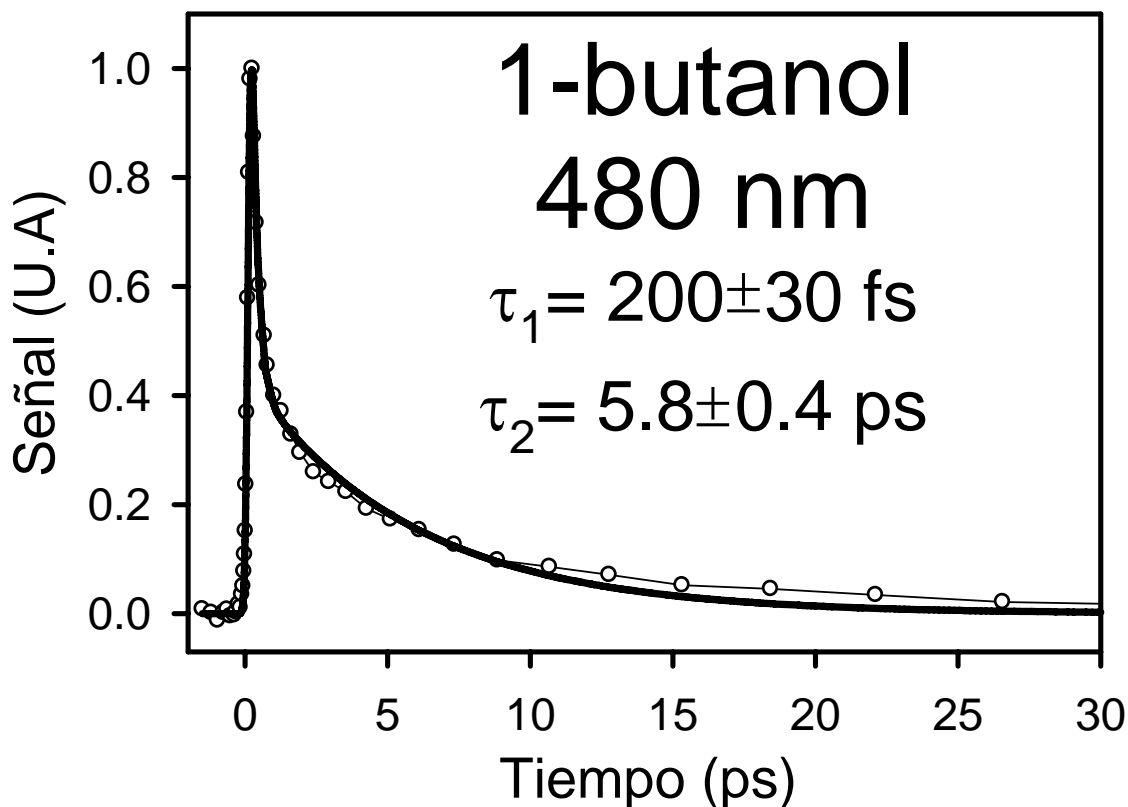


Gráfico 3.38 Decaimiento biexponencial de fluorescencia de 1NP en 1-butanol a 480 nm. La longitud de onda de excitación se mantuvo en 385 nm. El cambio de solvente incrementó la viscosidad del medio con una polaridad similar.

Por último, se cambió el disolvente usualmente utilizado para los experimentos de fluorescencia de metanol a 1-butanol, y se midió el decaimiento de fluorescencia a dos longitudes de onda, 480 y 520 nm. Aunque el comportamiento dinámico biexponencial de la emisión a 480 nm en metanol se conservó, y el tiempo de vida del estado fluorescente se incrementó tal como se esperaba, no lo hizo de forma homogénea: la parte rápida se hizo más rápida y la parte lenta aún más lenta. Esto significa que el solvente por sí solo no explica el comportamiento biexponencial (gráfico 3.39).

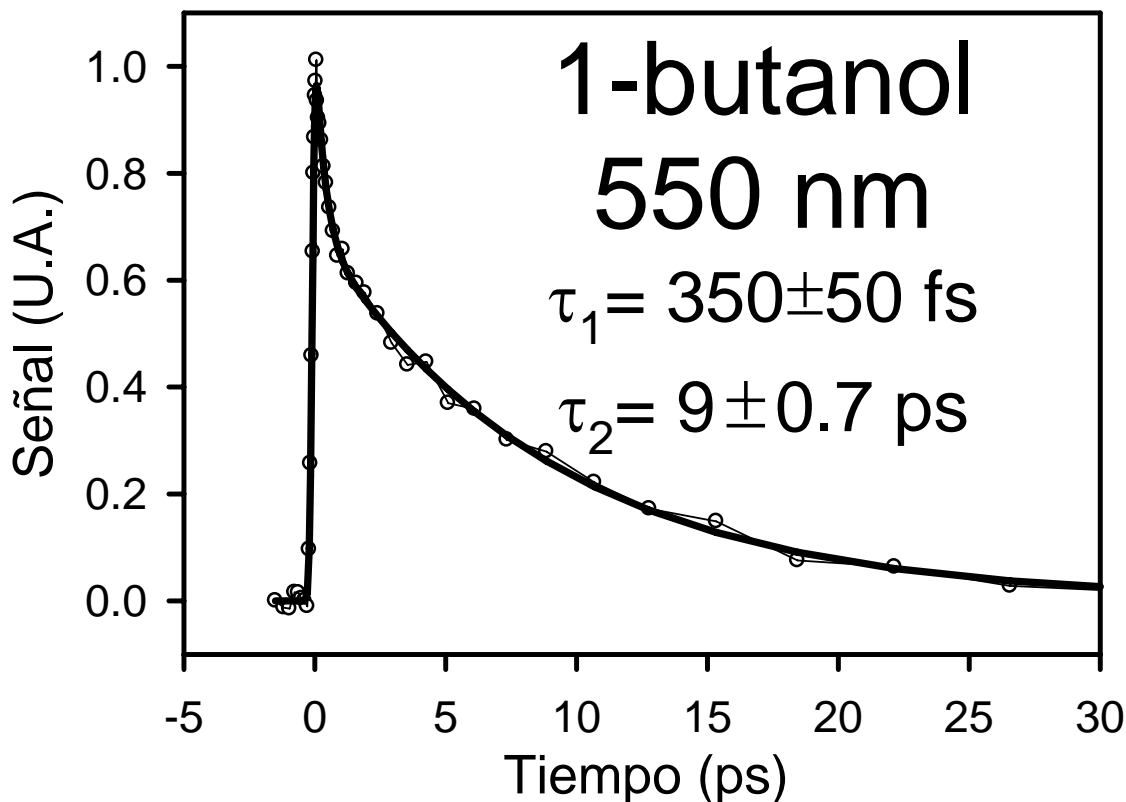


Gráfico 3.39 Decaimiento biexponencial de fluorescencia a 550 nm de 1NP en 1-butanol con un pulso de excitación de 385 nm.

La medición de dinámica de fluorescencia a una longitud de onda más larga (550 nm, gráfico 3.40) en 1-butanol como disolvente mostró una dinámica de fluorescencia más lenta que en el metanol; τ_1 disminuyó en 75% en tanto que τ_2 en 150% respecto al experimento a 480 nm en metanol.

Este efecto sugiere que los mecanismos de decaimiento de cada una de las poblaciones de estados excitados fluorescentes son influidos de forma diferente por el disolvente, debido a la naturaleza distinta de cada uno. Es decir, la dinámica de reorganización del disolvente por sí mismo no explica la diferencia en decaimiento de fluorescencia entre 1-butanol y metanol en el 1NP.

¹ Peon, J.; Tan, X; Hoerner, J. D.; Xia, C.; Luk, Y. F.; Kohler, B., **2001**, J. Phys. Chem. A 105, pp 5768-77

² Klessinger, M; Michl, J., Excited States and Photochemistry of Organic Molecules: VCH, New York 1995, pp 44-47

4. Discusión de Resultados

4.1 Introducción

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos durante la medición de la fluorescencia en los cinco compuestos NPAH estudiados. Se comenzará con una discusión sobre el espectro de absorción del naftaleno y el efecto del grupo nitro en el 1-nitronaftaleno, ya que esto tiene repercusiones importantes en la dinámica observada. Las comparaciones permiten afirmar que existe un intercambio en el orden de los estados singuletes excitados entre el compuesto aromático y su par sustituido en la posición 1 con el grupo nitro. Como se verá más adelante, esta peculiaridad queda demostrada por el hecho de que si esto no fuera así, la emisión no habría sido observable por el método de suma de frecuencias ya que el estado S_1 en naftaleno tiene una fuerza de oscilador sumamente pequeña.

Posteriormente, se hace una discusión de los resultados obtenidos en los experimentos de fluorescencia. Se discute la rapidez de extinción de los estados fluorescentes y su implicación en el proceso CES ultrarrápido en los compuestos NPAH. Se inicia con el 1NN, que muestra un decaimiento monoexponencial, y se continúa con el resto de los NPAH hasta el 1NP cuya intensidad de señal permitió realizar algunos experimentos adicionales para confirmar el origen de la emisión y del comportamiento biexponencial de decaimiento de éstos. Por último, se discutirá la inhibición de la fotoreactividad de los NPAH debido a la competencia cinética del proceso CES ultrarrápido, así como la repercusión inmediata que este trabajo ha tenido en la comunidad científica especializada en fotoquímica.

4.2 Transiciones electrónicas del espectro de absorción del 1NN

En este punto es conveniente mencionar la espectroscopía de absorción del naftaleno y su correspondiente par nitrado en la posición 1. La primera banda (en orden de menor a mayor energía) de absorción del naftaleno corresponde a la transición al estado ${}^1B_{3u}$ (${}^1L_b \leftarrow {}^1A$) figura 4.1 con máximo apenas observable a

310 nm². Esta transición, de menor energía, es casi prohibida (su coeficiente de absorción es menor de 200 M⁻¹ cm⁻¹).

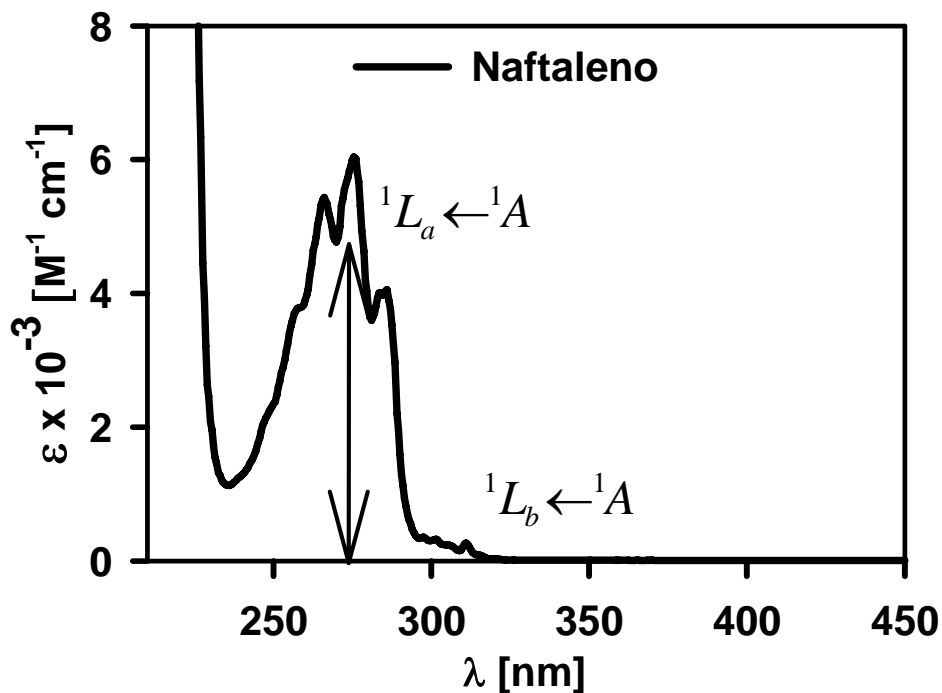


Figura 4.1 Espectro UV-Vis del naftaleno. La transición ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, con momento dipolar de transición transversal o en el eje corto (ver figura 4.2), corresponde a la banda centrada a 276 nm. La transición ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, con momento dipolar de transición longitudinal o eje largo se encuentra a 305 nm. La denominación de la transición como eje corto o largo se da en virtud de la orientación del momento dipolar de transición entre los estados involucrados respecto a la geometría de la molécula.

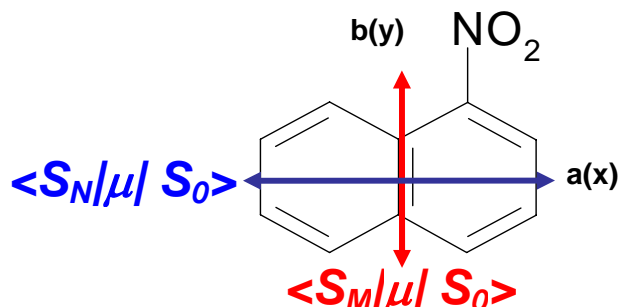


Figura 4.2 Momentos dipolares de transición en 1-nitronaftaleno^{2, 6, 7}. El eje longitudinal a(x) es llamado eje largo y el eje transversal b(y) eje corto. Las expresiones matemáticas se refieren al elemento matricial de momento dipolar de transición entre los niveles energéticos base, S_0 , y los dos primeros estados excitados S_N y S_M . Aunque formalmente los ejes de ambas transiciones en 1-nitronaftaleno no son perfectamente perpendiculares entre sí, como en el caso del naftaleno, se les denomina así con el propósito de dar claridad en la exposición.

Por otro lado, la segunda banda de absorción en naftaleno, al estado ${}^1B_{2u}$ (${}^1L_a \leftarrow {}^1A$), es a la vez de mayor energía (máximo a 275 nm)¹ y es una transición con mayor fuerza de oscilador (transición permitida). La transición no permitida ocurre a través de un momento dipolar de transición en el eje largo, en tanto que la permitida a mayor energía en el eje corto² (Figura 4.2 para 1NN).

La situación se invierte cuando el grupo nitro se encuentra presente en la posición 1 y la conjugación sobre el eje corto se extiende y disminuye la energía de transición de la banda de absorción tipo ${}^1B_{2u}({}^1L_a \leftarrow {}^1A)$, desplazando su máximo unos 50 nm (Figura 4.3, nótese que se mantiene la notación de simetría para mantener la nomenclatura en naftaleno, esto a pesar de que 1NN no tiene los elementos de simetría de naftaleno). En tanto la banda de absorción del eje largo ${}^1B_{3u}({}^1L_b \leftarrow {}^1A)$ no es visible debido a la intensidad de absorción sobre el eje corto conjugado al grupo nitro, es decir, la probabilidad de transición es intrínsecamente mucho más alta en una de las bandas, haciendo a la otra

indistinguible en el espectro de absorción, es decir no se observa espectroscópicamente.

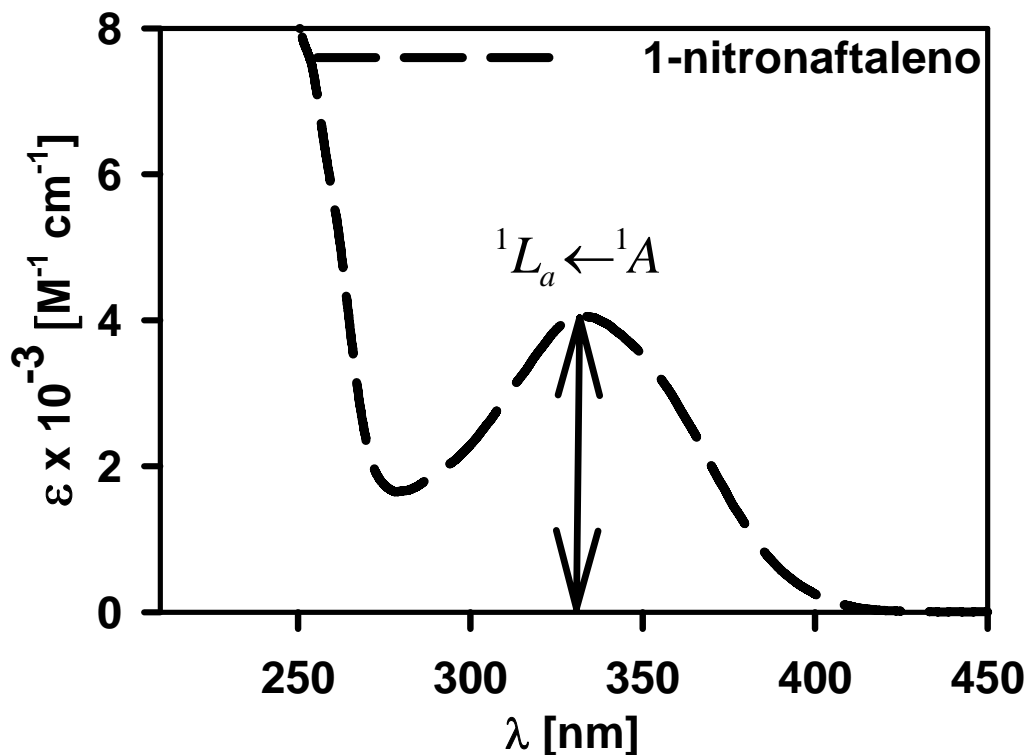


Figura 4.3 Espectro UV-Vis del 1-nitronaftaleno. La banda de absorción tipo B_{3u} ($1L_b \leftarrow 1A$) correspondiente al eje largo ya no es observada pues aquella sobre el eje corto, al estabilizarse por la presencia del grupo nitro, se encuentra a energías más bajas. Ahora la transición B_{2u} ($1L_a \leftarrow 1A$) es la primera banda de absorción S_1 y la correspondiente a B_{3u} ($1L_b \leftarrow 1A$) es indistinguible espectroscópicamente.

En resumen, la presencia del grupo nitro en el naftaleno invierte el orden energético original de las transiciones y ello permite que el primer singulete excitado S_1 en 1-nitronaftaleno sea un estado con transición con una fuerza de oscilador significativamente mayor que para el primer singulete en naftaleno. De otra manera, si el momento de transición en eje largo fuera el responsable de la

transición, con toda seguridad nuestra observación de fluorescencia por suma de frecuencias de alta resolución temporal habría sido imposible. Esto se debe a que, para transiciones con fuerzas de oscilador pequeñas, la constante de decaimiento radiativa (de cuya magnitud depende la señal de suma de frecuencias) también se reduce de manera significativa^{3, 4}.

La explicación del reordenamiento energético radica en la naturaleza electrónica de las transiciones. En tanto que la banda ${}^1B_{2u}({}^1L_a \leftarrow {}^1A)$ es debida al cambio de orbital simple HOMO→LUMO la banda ${}^1B_{3u}({}^1L_b \leftarrow {}^1A)$ se debe a un estado que corresponde a una combinación lineal entre transiciones tipo (HOMO-1)→LUMO y HOMO→(LUMO+1) (Figura 4.4)^{5,6}. Por otro lado, la extensión de la conjugación sobre el eje corto debida al grupo nitro en el 1NN disminuye apreciablemente la energía HOMO→LUMO y permite generar un estado excitado S_1 estable para estudios de dinámica de fluorescencia como se corroboró en un trabajo posterior⁷ sobre el 1NN. Los dos primeros estados electrónicos del naftaleno intercambian posición al tener uno o dos sustituyentes conjugados al eje corto como ha sido observado para: 1-aminonaftaleno ($\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$)⁸, 1,5-dimetilnaftaleno ($\lambda_{\max} = 285 \text{ nm}$)⁹, 1,8-dimetilnaftaleno ($\lambda_{\max} = 285 \text{ nm}$)⁵, 1-cloronaftaleno ($\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$)¹⁰, acenafteno ($\lambda_{\max} = 290 \text{ nm}$)¹¹, que comparados al naftaleno ($\lambda_{\max} = 275$) tienen su transición tipo HOMO-LUMO a menores energías. La extensión de la conjugación se observa únicamente en el caso del 1NN, ya que para el resto de los NPAH estudiados, el estado tipo 1L_a es el de menor energía incluso en los sistemas no conjugados.

Las figuras 4.4a y 4.4b ejemplifican la regla de selección sobre transiciones por dipolo eléctrico entre dos orbitales moleculares que establece que es permitida solamente cuando uno de ellos es antisimétrico y el otro simétrico ante una operación de simetría del grupo puntual al que pertenece la molécula¹². En el caso del naftaleno la operación es la reflexión.

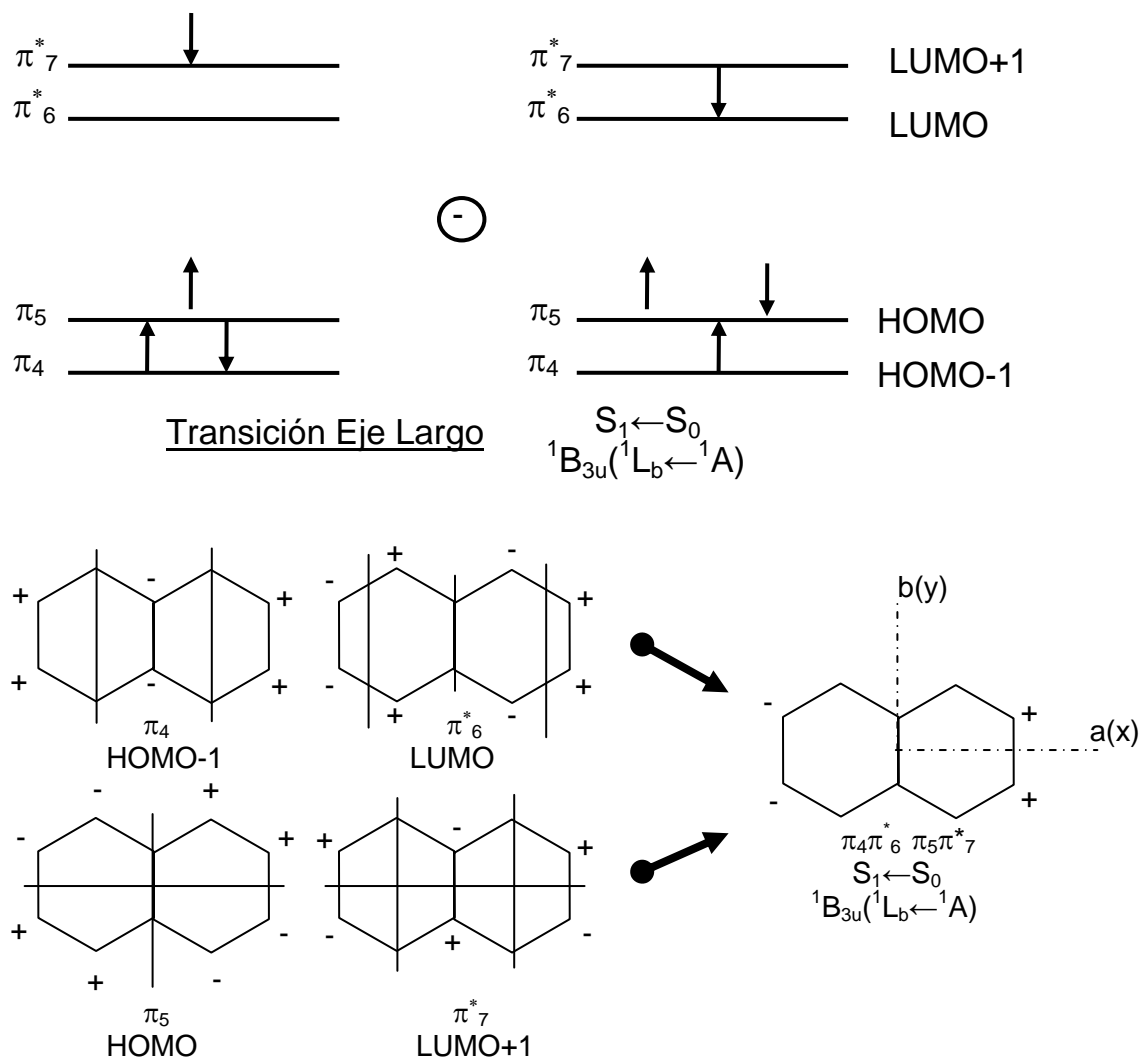


Figura 4.4a La transición electrónica sobre el eje largo $a(x)$ ${}^1B_{3u}({}^1L_b \leftarrow {}^1A)$ en naftaleno es una combinación lineal HOMO \rightarrow LUMO+1 y HOMO-1 \rightarrow LUMO. En la parte superior de la figura se muestran las proyecciones de espín para cada orbital involucrado, mientras que en la parte inferior se indica la operación de combinación lineal entre las dos transiciones y el signo de la función de onda para cada orbital (positiva simétrica, negativa antisimétrica). Las líneas horizontales y verticales indican los planos de simetría.

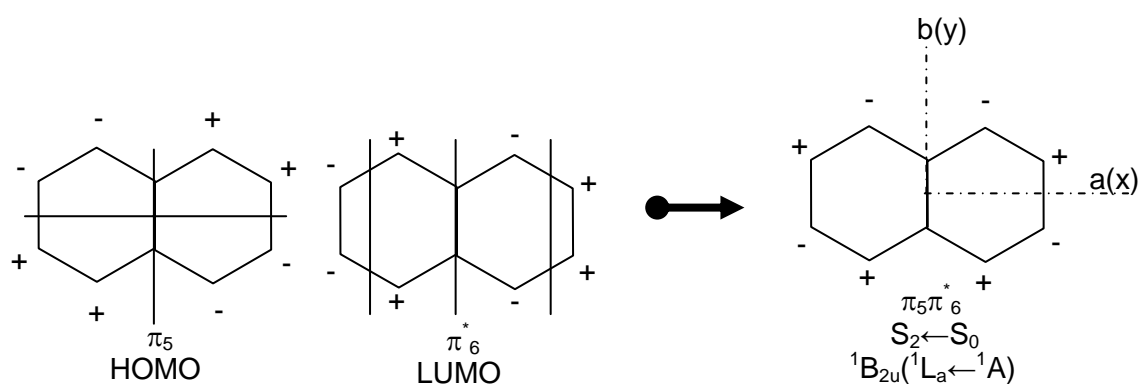
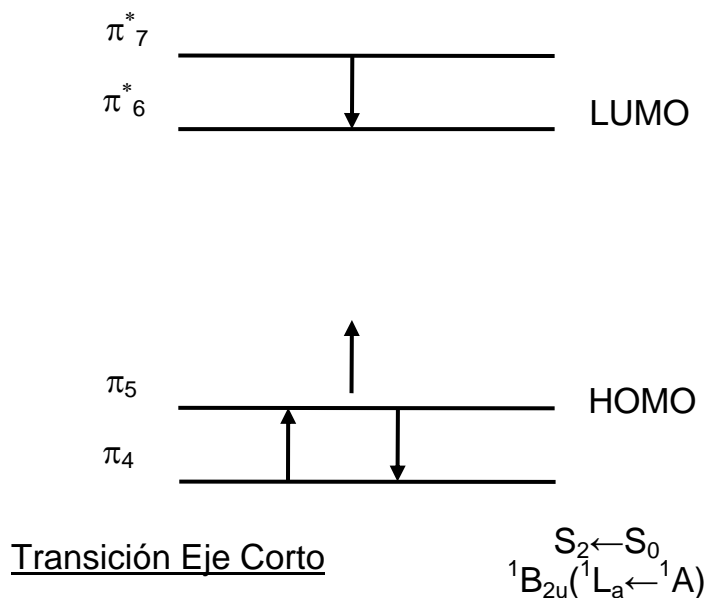


Figura 4.4b La transición sobre el eje corto $b(y)$ ${}^1B_{2u}({}^1L_a \leftarrow {}^1A)$ intercambia un electrón entre el orbital ocupado de mayor energía HOMO y el orbital desocupado de menor energía LUMO (HOMO→LUMO). Cuando el naftaleno tiene un sustituyente sobre el eje corto se extiende su conjugación, por lo que la transición ${}^1B_{2u}({}^1L_a \leftarrow {}^1A)$ disminuye de energía y cambia del nivel de S_2 (naftaleno) a S_1 (1-nitronaftaleno), siendo ahora la primera banda de absorción.

El reconocimiento del hecho de la estabilización del estado tipo 1L_a en 1NN es de suma importancia ya que, como se verá más tarde, la coincidencia energética entre este estado y uno de los estados tripletes superiores de la

molécula, es precisamente lo que redundará en la dinámica de cambio de multiplicidad ultrarrápida observada en estos estudios.

4.3 Discusión del decaimiento de fluorescencia en 1NN

Respecto a la desactivación de estados excitados en naftaleno y su similar nitrado, mientras en el primero la fluorescencia es detectada y medida con una $k_F = 10^6 \text{ s}^{-1}$, en el segundo no se observa aun en matrices frías¹³. Los estados S_1 para ambos compuestos son del tipo $\pi\pi^*$ y, por ello, es de esperarse tanto una constante de fluorescencia k_F , como una constante de desactivación de fluorescencia similares. Sin embargo esto no ocurre así debido a que existe un proceso adicional a fluorescencia que abate la población de estados excitados S_1 del 1NN con una velocidad mucho mayor a la esperada. Este proceso es el cambio de multiplicidad o cruce entre sistemas (CES).

El proceso CES es una transición no radiativa isoenergética entre dos estados vibroelectrónicos de distinta multiplicidad, e.g. singulete-triplete. Frecuentemente, el estado receptor (T_n) es un estado triplete superior que se convierte a niveles inferiores y se relaja vibracionalmente al nivel más bajo (T_1) rápidamente. Aunque el CES está prohibido por espín, este puede ocurrir por el acoplamiento espín-orbita del electrón. El CES singulete-triplete en naftaleno tiene una constante cinética $k_{CES} = 10^6 \text{ s}^{-1}$, lo que implica que para su similar nitrado este proceso es seis órdenes de magnitud superior lo que imposibilita la observación de fluorescencia por métodos donde la señal se integra temporalmente. Las reglas de El-Sayed¹⁴ establecen que, por ejemplo, se favorece hasta en tres órdenes de magnitud un proceso CES $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ que uno $^1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$. Ahora bien, el 1NN tiene un par de electrones proporcionados por el grupo nitro que pudieran darle el carácter ($n\pi^*$) al estado triplete receptor y así favorecer el proceso CES^{6, 14, 15} (figura 4.5).

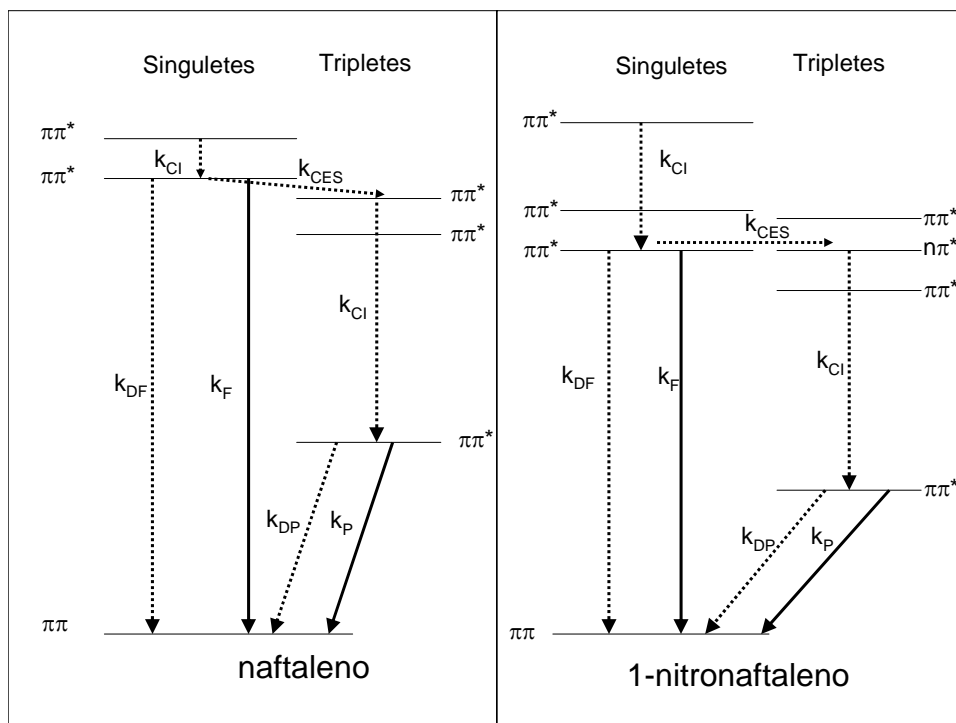


Figura 4.5 Esquema simplificado de la dinámica del estado singlete en naftaleno y 1-nitronaftaleno. Ambas moléculas pueden tener procesos no radiativos como conversión interna (CI), desactivación de estados fluorescentes (k_{DF} , k_{DP}) y cruce entre sistemas (CES). La presencia del par de electrones “ n ” del grupo nitro da posibilidad a una configuración electrónica receptora que favorece el CES de forma extraordinaria.

Los resultados de decaimiento monoexponencial de aproximadamente 50 fs para el 1NN muestran que la existencia del estado excitado S_1 es muy breve, por lo que tiene una oportunidad de fluorescer muy pequeña. El tiempo de decaimiento para las tres longitudes de onda en que se midió la emisión del 1NN es inferior a los 100 fs. El 1NN no tiene fotoproductos primarios detectados¹⁵, lo que sugiere que el tiempo de vida del singlete es abatido principalmente por su conversión al triplete. Es decir, probablemente el estado excitado S_1 tiene una conversión del 100% singlete-triplete en lugar de seguir una ruta de fotodisociación. Quizá la formación de tripletes desactiva el estado que puede dar origen a la fotodisociación.

A continuación se hacen algunas suposiciones para hallar la cinética del decaimiento de la población del estado excitado S_1 para los NPAHs estudiados. Se inicia con el caso del 1NN que puede ajustarse a un decaimiento exponencial de primer orden,

$$Señal(t) = Señal(0) \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad \text{E 4.1}$$

La señal a tiempo cero está normalizada con los parámetros cinéticos indicados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros cinéticos del decaimiento de fluorescencia de 1NN

λ_{fluor}	τ_1 (fs)	$k_1 \cdot 10^{-13}$ (s)
465	50	2
480	70	1.43
490	60	1.66

La constante de rapidez k_1 a 480 nm es de $1.43 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, y, considerando el nivel de error del ajuste de 25%, igual a 465 y 490 nm. La constante k_1 se refiere a la rapidez de desaparición del estado excitado S_1 . Como se mencionó antes, el 1NN no tiene fotoproductos primarios que se hayan aislado por lo que la ruta primordial de decaimiento es el cruce entre sistemas singulete-triplete ($S_n \rightarrow T_n$) a preferencia de la conversión interna o la fluorescencia ($S_n \rightarrow S_0$). La eficiencia cuántica CES estimada es de 0.63 ± 0.10 ,¹⁶ sin embargo, de acuerdo al método de determinación de la referencia 17, un cambio insignificante en la cantidad de tripletes en el complejo de transferencia de carga del *cis*-perileno a *trans*-perileno repercute en estimar una eficiencia del proceso CES del 100%¹⁷. Esta incertidumbre permite considerar k_1 como la constante de rapidez de conversión $S_n \rightarrow T_n$. El cambio de multiplicidad $S_n \rightarrow T_n$ en benzofenona, la más rápida reportada hasta antes de este trabajo (excluyendo compuestos organometálicos), es dos a tres órdenes de magnitud más lenta que la observada para el 1NN, tabla 4.2¹⁸. El proceso CES en 1NN es el más rápido en moléculas orgánicas conocido hasta ahora. El hecho de que un proceso CES sea tan rápido en una molécula orgánica grande es extraordinario. Solamente se

han reportado constantes cinéticas para el proceso CES de ese orden en compuestos organometálicos¹⁹.

Tabla 4.2 Rapidez de procesos CES en compuestos seleccionados

Compuesto	Transición	k_{ST} (s ⁻¹)
naftaleno	$S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$	10^6
antraceno	$S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_2(\pi, \pi^*)$	10^8
pireno	$S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$	10^6
9-acetoantraceno	$S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_2(n, \pi^*)$	10^{10}
benzofenona	$S_1(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$	10^{11}

Es importante observar en la tabla 4.2 que las transiciones que involucran carácter ($n-\pi^*$) ya sea en su estado receptor o de origen los más rápidos reportados en un libro especializado en el tema³. Las reglas de El-Sayed referidas anteriormente indican que el cambio de multiplicidad debe ser acompañada por un cambio en la configuración electrónica durante el proceso CES.

El decaimiento de fluorescencia del 1NN puede representarse haciendo uso de E 4.1 mostrada en el gráfico 4.1. La simulación del decaimiento se explica a detalle en el apéndice A9.

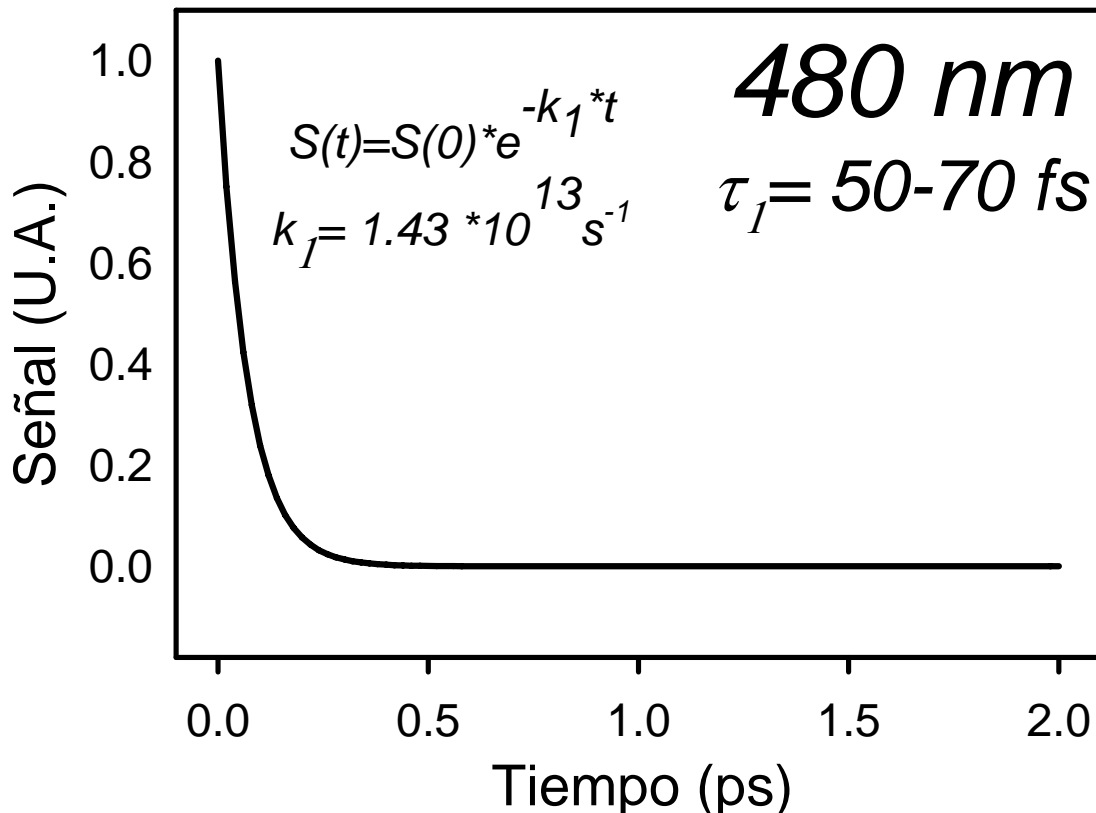


Gráfico 4.1 Modelo cinético del decaimiento de fluorescencia del 1NN. La función monoexponencial tiene una constante del orden del 10^{13} s^{-1} , o tiempo de vida τ_1 de 50 a 70 fs.

Los cálculos efectuados por Mikula determinaron los niveles energéticos y la posible configuración electrónica de los estados singulete y triplete involucrados.

El proceso de cambio de multiplicidad se ve favorecido cuando la energía entre los estados singulete y triplete es muy similar (*energy gap law*²⁰). Mikula y colaboradores⁶ realizaron cálculos CNDO-CI (1972) intentando explicar la ausencia de fluorescencia en el 1NN. El orden de los niveles energéticos de dichos cálculos se muestra en la figura 4.6 junto a otros de mayor nivel de teoría del lado derecho. A continuación se hará un esbozo sobre los resultados más relevantes que apoyan la hipótesis del estado T_n como triplete receptor de S_1 . Iniciaremos por el trabajo de Mikula realizado hace más de 35 años, pero ilustrativo en la forma de abodar el sistema del 1NN en el estado excitado.

1-Nitronaftaleno: Niveles de energía

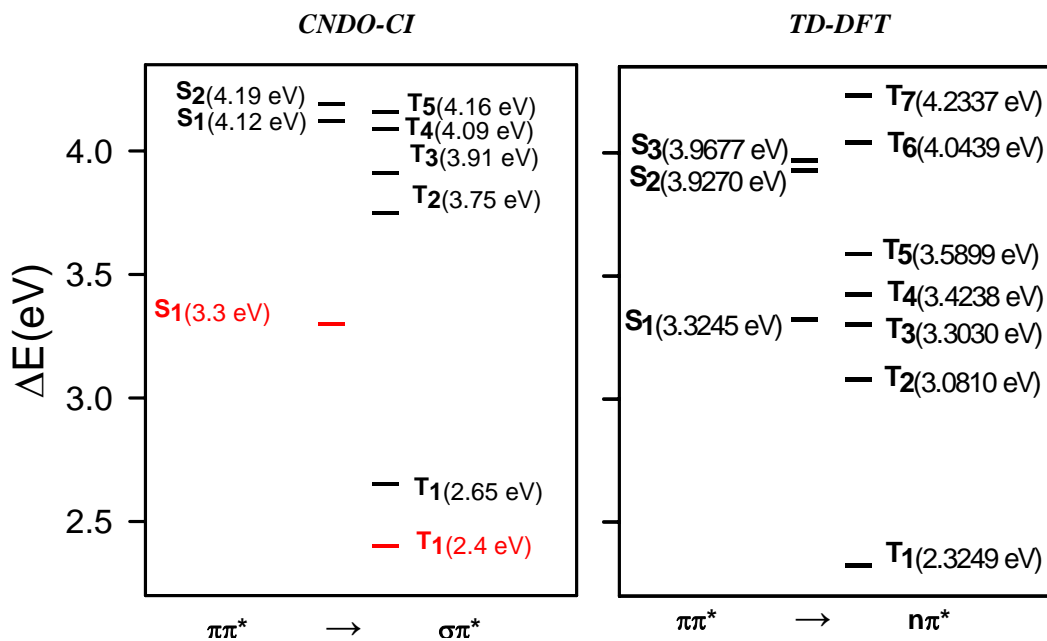


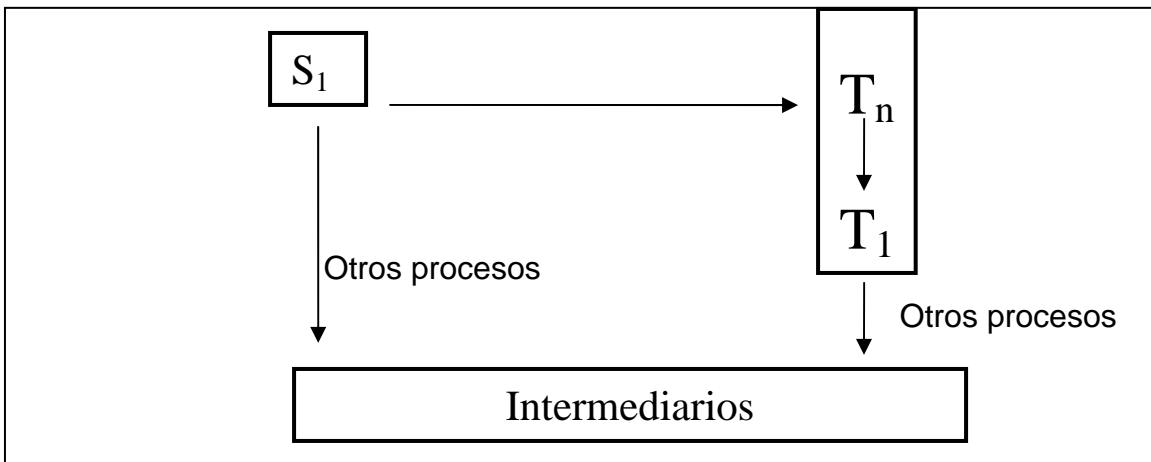
Figura 4.6 Comparación de cálculos de diferente nivel de teoría. En los cálculos CNDO-CI se incluyen los valores experimentales S₁ y T₁ en rojo, muy inferiores a los calculados en 1972. Nótese que el método CNDO-CI tiene errores sistemáticos respecto a los valores experimentales, sin embargo, se considera que en este método, las energías de transición de desplazan con un error constante, por lo que la cercanía energética del triplete receptor con el singulete S₁ puede considerarse como un resultado válido. Esto fue corroborado por los cálculos con nivel de teoría TD-DFT de Zugazagoitia y colaboradores⁷.

En primer lugar los cálculos de Mikula establecen que el posible estado receptor tendría un carácter 50% ³(nπ*) y 50% ³(σπ*) (estado electrónico que cumple con las mismas propiedades de simetría consideradas en el operador del acoplamiento espin-órbita que la configuración nπ*, por ello se le utilizó indistintamente en la aplicación de las reglas de selección de El-Sayed). Adicionalmente, este estado es casi isoenergético a S₁.

Del lado derecho de la figura 4.6 se muestra un resumen de los cálculos con nivel de teoría TD-DFT que confirmaron la presencia de niveles energéticos

receptores adecuados para favorecer un proceso CES²¹: Por un lado niveles casi isoenergéticos singulete y triplete, y por el otro un cambio de configuración electrónica entre los estados S_1 y T_3 receptor con ~ 0.02 eV de diferencia. Además, se confirma el carácter de transferencia de carga del estado $T_1(\pi\pi^*)$ sugerido por Mikula⁶.

En resumen, la dinámica de desactivación del S_1 en el 1NN de configuración $^1(\pi-\pi^*)$ está mediada por un triplete superior $^3(n-\pi^*)$ que se relaja rápidamente a T_1 $^3(\pi-\pi^*)$. Así como la rapidez extrema del proceso CES inhibe la posibilidad de fluorescencia, también lo hace con la reactividad del estado S_1 . Si observamos el esquema 4.1 vemos la transición del estado S_1 por el proceso CES a tripletes superiores y después a T_1 siendo éste desactivado al final por fosforescencia. Aunque el 1NN también puede reaccionar en el estado T_1 , el fotoproducto en dicho estado es por transferencia de carga con otros co-solutos y no por reordenamiento molecular interno como es el caso de otros nitroaromáticos²².

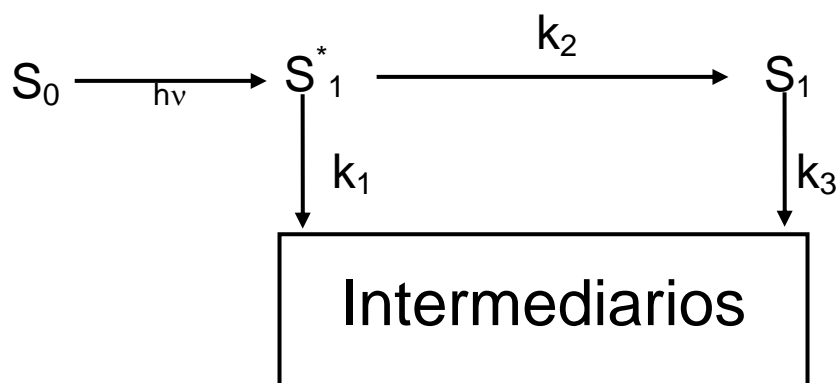


Esquema 4.1. En la desactivación del estado S_1 del 1NN el proceso CES para formar el triplete es la ruta más favorecida a diferencia de otros procesos de desactivación.

4.4 Decaimiento biexponencial de fluorescencia en 9NA, 3NF, 6NC y 1NP

A diferencia del 1NN, el 9NA (y el resto de los NPAHs) presenta un decaimiento biexponencial en las tres longitudes de onda en que la dinámica de fluorescencia fue medida (gráficos 3.8 a 3.11). En el gráfico 3.9, se observa que el decaimiento tiene un componente rápido y otro unas diez veces más lento. La parte rápida es del mismo orden de magnitud que para el 1NN, es decir, inferior a los 100 fs. El decaimiento biexponencial en fluorescencia generalmente se asocia a una relajación del estado emisor debido a la dinámica del disolvente alrededor de la molécula en el estado excitado, de manera que se detecta emisión proveniente de una especie química mientras se estabiliza dentro ambiente de solvatación en el que se originó²³. Al resolver la cinética del resto de los compuestos NPAHs con decaimiento biexponencial se harán algunas modificaciones al modelo con base en las observaciones experimentales.

La aplicación de esta hipótesis en el 9NA indica que el presunto arreglo molecular tiene una segunda conformación fluorescente consecutiva que no se observa en el 1NN. La primera conformación emite dentro de los primeros 100 fs y decae con un tiempo de vida τ_1 para después evolucionar y emitir a un ritmo más lento con un tiempo de vida τ_2 . La cinética de desactivación del estado excitado primigenio S_1^* puede representarse con el esquema 4.2.



Esquema 4.2. Mecanismo propuesto de desactivación del estado excitado S_1^* en los compuestos NPAH (excepto 1NN). Según nuestra hipótesis, el estado S_1 es la estructura relajada de S_1^* que ocurre en el orden de femtosegundos.

El estado excitado inicial S_1^* se relaja al estado S_1 de menor energía y, simultáneamente, a alguno de los estados intermediarios triplete superiores T_n (procesos incluidos en k_1 y en k_3 , respectivamente). Ambos estados fluorescentes tienen un decaimiento distinto, siendo S_1^* más energético, menos estable y con decaimiento más veloz que S_1 . La señal de fluorescencia total (que integra la emisión tanto de S_1^* y S_1) se extingue con una rapidez dada por la siguiente ecuación (ver apéndice A9):

$$S(t) = \underbrace{S(0) \cdot e^{-(k_1+k_2)t}}_{S_1^*} + \underbrace{S(0) \cdot \frac{k_2}{k_3 - (k_1 + k_2)} \cdot [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t}]}_{S_1} \quad \text{E 4.2}$$

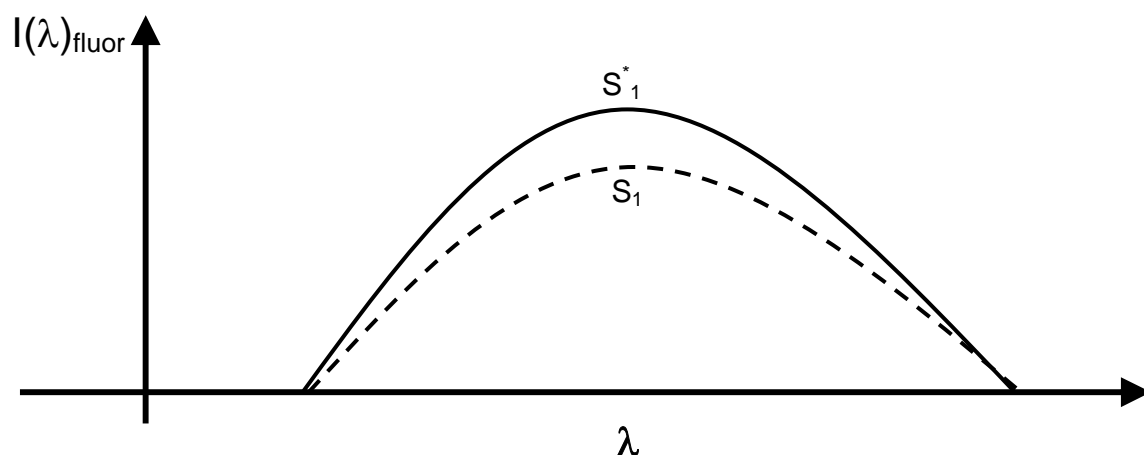
Donde k_1 comprende todos los procesos que consumen la población de moléculas en el estado S_1^* (fluorescencia, conversión al triplete (CES), reacción química, conversión interna entre otras), k_2 es la constante de rapidez de relajación $S_1^* \rightarrow S_1$ y k_3 el decaimiento de la población del estado S_1 . De los datos de decaimiento experimentales τ_1 y τ_2 pueden calcularse los valores cinéticos $(k_1 + k_2)$ y k_3 respectivamente[‡]. En la tabla 4.2 se presentan los parámetros cinéticos calculados utilizando esta definición.

Tabla 4.2 Parámetros cinéticos del decaimiento de fluorescencia de 9-NA (unidades de k_i en s^{-1})

λ_{fluor}	τ_1 (fs)	$(k_1+k_2) \cdot 10^{-13}$	τ_2 (ps)	$k_3 \cdot 10^{-12}$
505	60 (86%)	1.66	0.730 (14%)	1.37
520	60 (86%)	1.66	0.570 (14%)	1.754
490	60 (83%)	1.66	0.780 (17%)	1.282

Con objeto de obtener un valor aproximado de k_2 se hace la suposición de que los dos estados tienen la misma distribución espectral de intensidad de fluorescencia. Es decir, que los espectros de emisión en función de la longitud de onda emitida están traslapados en la región estudiada (esquema 4.3).

[‡] $k_1=1/\tau_1$ y $(k_2+k_3)=1/\tau_2$



Esquema 4.3 Perfil de fluorescencia supuesto de los estados S_1^* y S_1 para 9NA a las tres longitudes de detección consideradas con el fin de obtener valores de constante de rapidez k_2 aproximados en la relajación del estado S_1^* a S_1 .

La condición de espectros de emisión traslapados es factible, ya que para las tres longitudes de onda de emisión el decaimiento τ_1 se mantuvo sin cambios y τ_2 tiene un comportamiento similar. De esta manera es posible obtener el valor $k_2=2.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para la rapidez de relajamiento $S_1^* \rightarrow S_1$.

En el gráfico 4.2, se representa el modelo cinético expresado en E 4.2. Con línea punteada gruesa, la generación y desactivación del estado S_1 , y en línea punteada fina, la formación y desaparición del estado S_1^* . La línea continua representa la suma de fluorescencia de ambas poblaciones que reproduce el resultado experimental a 505 nm de detección.

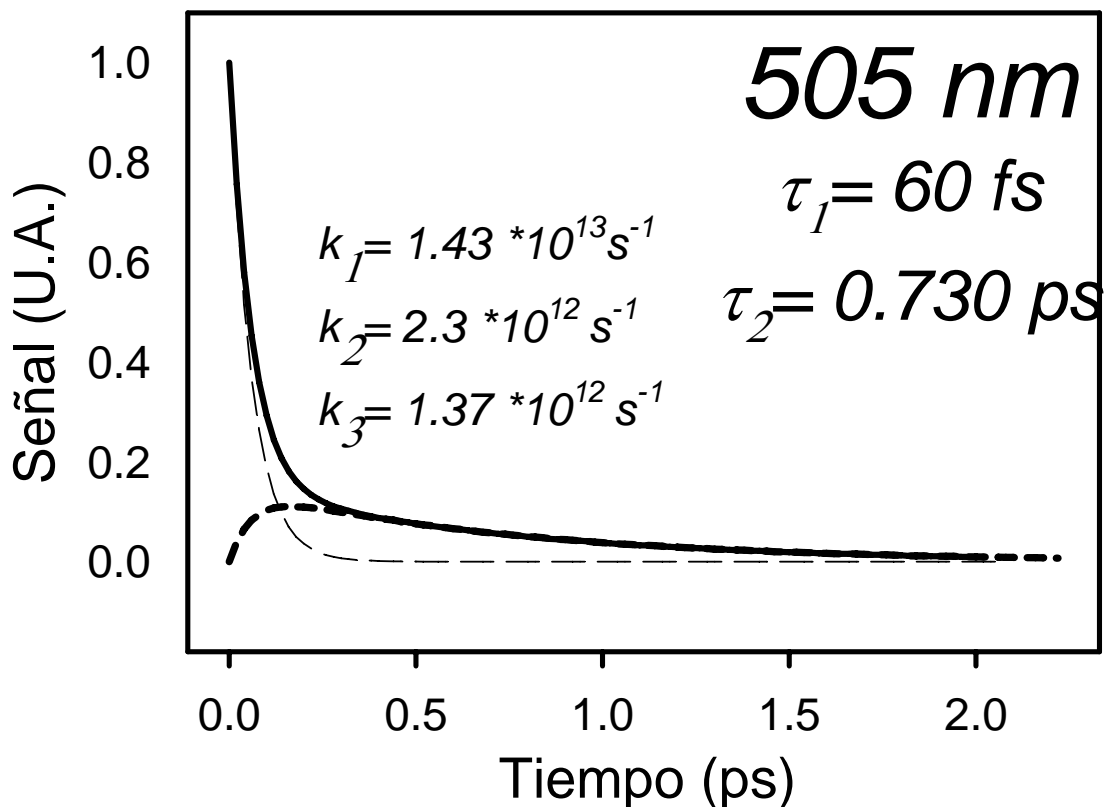
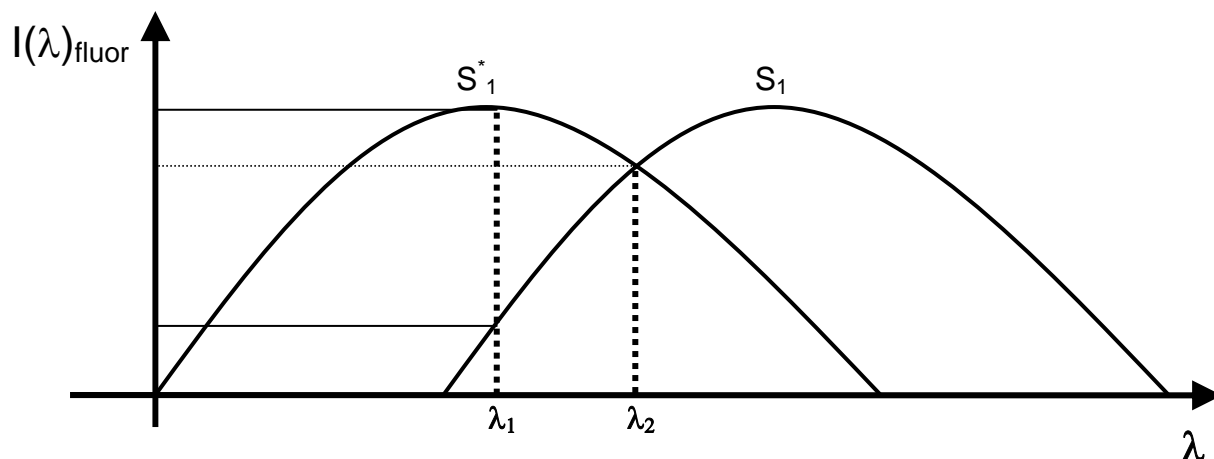


Gráfico 4.2 Modelo cinético de decaimiento de fluorescencia del 9NA de las poblaciones S_1^* (línea punteada fina), S_1 (línea punteada gruesa) y suma de ambas (línea continua). Ver E 4.2.

Para explicar el decaimiento del resto de los NPAH, suponemos que los perfiles de emisión de los dos estados fluorescentes están más separados en frecuencia uno del otro, a diferencia del caso del 9NA (esquema 4.3), de manera que, según se detecta fluorescencia de mayor longitud de onda la contribución del estado S_1 relajado es más pronunciada. La línea vertical λ_1 de menor longitud de onda de emisión muestra una mayor contribución de la emisión de S_1^* , situación que disminuye al aumentar la longitud de onda λ_2 donde la intensidad del estado S_1^* iguala a S_1 . Como se verá más adelante, este caso extremo ocurre en el 1NP, con la observación de un decaimiento monoexponencial.



Esquema 4.3 Espectros de emisión de fluorescencia de los estados S_1^* y S_1 parcialmente traslapados en la región de emisión estudiada del 3NF, 6NC y 1NP. La observación de la dinámica de fluorescencia a λ_i tiene distintas contribuciones de S_1^* y S_1 según la longitud de onda detectada.

El comportamiento dinámico biexponencial de fluorescencia es mucho más claro en el 3NF (gráficos 3.14 a 3.15). La mayor parte del decaimiento es rápido con una contribución muy pequeña del decaimiento lento. A mayor longitud de onda de fluorescencia hay una disminución de rapidez del decaimiento lento. (Efecto batocrómico por dinámica de solvatación).

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos del decaimiento de fluorescencia del 3NF (unidades de k_i en s^{-1})

λ_{fluor}	τ_1 (fs)	$(k_1+k_2) \cdot 10^{-13}$	τ_2 (ps)	$k_3 \cdot 10^{-12}$
465	30 (95%)	3.33	1.3 (5%)	0.77
480	50 (93%)	2	1.3 (3%)	0.77

En la tabla 4.3 se muestran los datos experimentales del 3NF y las correspondientes constantes de rapidez para el modelo cinético.

El efecto batocrómico por dinámica de solvatación es más apreciable en la secuencia de cuatro longitudes de onda de fluorescencia para el 6NC presentada en los gráficos 3.17 a 3.20 y resumidos sus datos de ajuste τ_i y correspondientes constantes cinéticas k_i en la tabla 4.4. La secuencia muestra que a mayor longitud de onda de detección el valor de τ_1 y τ_2 aumenta. Además, por un lado se reduce el porcentaje de τ_1 (población de S_1^*) y por el otro

aumenta el de τ_2 (población S_1). La constante de decaimiento τ_2 tiene siempre un mayor valor numérico que τ_1 con el consiguiente incremento del tiempo de vida total de fluorescencia, ver tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos del decaimiento de fluorescencia del 6NC (unidades de k_i en s^{-1})

λ_{fluor}	τ_1 (fs)	$(k_1+k_2) \cdot 10^{-13}$	τ_2 (ps)	$k_3 \cdot 10^{-12}$
465	50 (88%)	2	0.480 (12%)	2.08
480	50 (87%)	2	1 (13%)	1
490	133 (88%)	0.752	3.6 (12%)	0.277
505	190 (76%)	0.526	4 (24%)	0.250

Cabe preguntarse si de incrementarse la longitud de onda de detección de fluorescencia para el 6NC se tendrá un decaimiento monoexponencial. Desafortunadamente no fue posible efectuar más mediciones en el 6NC, pues al incrementarse la longitud de onda de detección, la magnitud de la señal disminuye hasta hacerse indistinguible, tal como es de esperar al alejar la suma de frecuencias del máximo de fluorescencia.

Esta limitación pudo ser superada al hacer pruebas con el 1NP. Este compuesto de 4 anillos aromáticos tiene una conjugación con el grupo nitro que incrementa el momento dipolar de transición del compuesto, disminuye la energía de transición y produce fluorescencia de mayor intensidad. Se efectuaron experimentos de medición de fluorescencia a siete distintas longitudes de onda con alta relación señal/ruido. (gráficos 3.22 a 3.28)

En las siete longitudes de onda medidas se tiene desde un 73% de componente rápido (300 fs) a 480 nm hasta un decaimiento totalmente monoexponencial a 565 nm de 3 ps (tabla 4.5). Los gráficos y la tabla 4.5 permiten apreciar la secuencia batocrómica de dinámica de solvatación además de su desaceleración global.

Es pertinente preguntarse si la razón del comportamiento biexponencial es debido a la coexistencia de dos poblaciones de moléculas en estado excitado a distinta energía que decaen simultáneamente. Es válido sospechar que cada una de ellas pertenezca a un nivel electrónico distinto. Con objeto de esclarecer

este punto, se realizaron mediciones de anisotropía de fluorescencia a tres longitudes de onda distintas (gráficos 3.29 a 3.34). La anisotropía de fluorescencia permite conocer la orientación del momento dipolar de transición del estado fluorescente al modificar la orientación de la polarización del pulso de inicio. Hasta ahora todos los experimentos de fluorescencia referidos en la discusión han sido con orientación de ángulo mágico, donde la relación de polarización entre excitación y emisión anula el efecto de reordenamiento por difusión rotacional en la señal de fluorescencia[§]. Un experimento de anisotropía de fluorescencia consta de dos series de datos. En uno de ellos la señal de fluorescencia se toma con el pulso de inicio y el de compuerta paralelos entre sí obteniéndose un perfil de decaimiento de fluorescencia. Para la otra serie se modifica la polarización entre los pulsos de forma que queden perpendiculares entre sí. El valor de anisotropía (r) se obtiene con la siguiente relación matemática,

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad \text{E 4.3}$$

Donde I_{\parallel} expresa la señal de fluorescencia tomada en paralelo, en tanto que I_{\perp} la debida a la orientación perpendicular entre ambos pulsos. De esta manera es posible obtener un número el cual es igual a la siguiente relación,

$$r = (3\cos^2 \theta - 1)/2 \quad \text{E 4.4}$$

Donde θ es el ángulo formado entre el dipolo que emite y el eje zeta del eje de coordenadas de referencia. En el apéndice A2 se dan los pormenores sobre el origen de esta relación.

En todos los casos la anisotropía ronda el valor de 0.3-0.4 a tiempos cercanos a cero lo cual indica unívocamente que el estado electrónico fluorescente es paralelo, es decir con ángulo cero, respecto a la excitación. Podemos afirmar que no hay interconversión de singuletes que pudiera dar

[§] Formalmente la relación de polarización es entre el haz de luz que excita y el haz de luz emitido.

origen al comportamiento biexponencial, dado que el estado que fue excitado es el mismo que fluoresce.

Se efectuaron también mediciones de anisotropía en el 1NN (gráficos 3.5 y 3.6) y 9NA (gráficos 3.12 y 3.13) y se obtuvo un valor superior a 0.3 a tiempo cercano a cero. El valor experimental fluctúa entre 0.3 y 0.4 debido a la pérdida de polarización en los espejos, los cuales no son perfectos, y a la despolarización del haz en lentes y cristales dentro del sistema. Sin embargo es claro que el valor se encuentra entre 0.3 y 0.4 y no es negativo (Ver tabla A2.1 del apéndice A2), lo cual significaría que hay cambio del momento dipolar entre el estado excitado y el fluorescente. Es decir, el estado excitado es único y es el mismo que fluoresce. Adicionalmente, para el 1NP fue posible obtener el valor de pérdida de anisotropía a 520 nm de 13.5 ps. Este número indica la rapidez con que las moléculas recuperan la isotropía molecular en el medio debido al movimiento de difusión rotacional y al movimiento browniano (gráfico 3.32).

4.5 Resultados de los experimentos adicionales: Variación de la energía de excitación, de la concentración y cambio del disolvente con 1NP

Con objeto de observar la influencia del relajamiento vibracional en el estado excitado generado se cambió la longitud de onda de excitación de 385 nm a 435 nm, i.e. una diferencia de 0.38 eV, manteniendo la misma longitud de onda de 520 nm de detección de fluorescencia (gráfico 3.36). El comportamiento biexponencial del decaimiento observado fue exactamente el mismo en ambas longitudes de detección, lo cual apoya la hipótesis de un estado excitado que emite a una longitud de onda con cierta rapidez τ_1 mientras se relaja para emitir a otra τ_2 más lentamente, y no a la emisión de dos estados excitados de distinto nivel vibracional. La diferencia en energía de excitación habría modificado perceptiblemente la contribución lenta y rápida en el decaimiento biexponencial, lo cual no se observó.

Asimismo, es posible que el comportamiento biexponencial sea resultado de cierta asociación momentánea entre la molécula excitada y moléculas aledañas. Si esto fuera cierto habría una influencia de la concentración del NPAH en el decaimiento. Se prepararon tres muestras a 100%, 50% y 25% de la concentración habitual de medición del 1NP y se midió la rapidez de decaimiento de fluorescencia (gráfico 3.37). No se observó ningún cambio, lo cual indica que la emisión es originada por la molécula excitada sin asociarse a otra.

Un último experimento consistió en observar la influencia del cambio del solvente metanol por 1-butanol en el decaimiento de fluorescencia del 1NP (gráficos 3.38 y 3.39). Según el cambio de polaridad entre los solventes existiría un cambio entre el nivel S_1 y los tripletes receptores que modifican el acoplamiento espín-órbita y los factores de Franck-Condon. El tiempo de solvatación en metanol es inferior a aquél en el 1-butanol, sin embargo el tiempo de decaimiento rápido aumenta en tanto que el decaimiento lento disminuye. Este efecto es más evidente a 550 nm donde τ_1 cambia de 1.66 ps a 350 fs (5 veces más rápido) y τ_2 de 3.6 a 9 ps (2.5 veces más lento). Es decir, la única consideración del ambiente de solvatación no explica el cambio en la dinámica de fluorescencia, lo que apoya la idea de que el decaimiento biexponencial se debe a una secuencia de estado S_1^* seguido de S_1 relajado.

4.6 Simulación de la cinética de decaimiento de fluorescencia del 1NP

En la tabla 4.5 se muestran los parámetros cinéticos para el 1NP. Para representar adecuadamente las tendencias con el modelo cinético es necesario ponderar cada contribución cinética de acuerdo a los valores de ajuste respectivo (porcentaje), ya que no es posible calcularlos directamente. Los valores cinéticos hallados reproducen los resultados experimentales tal como se aprecia en los gráficos 4.3 a 4.5. Estos gráficos no son idénticos a los mostrados en los resultados ya que no están convolucionados al pulso láser de inicio.

**Tabla 4.5 Parámetros cinéticos del decaimiento de fluorescencia del 1NP
(unidades de k_i en s^{-1})**

λ_{fluor}	τ_1 (fs)	$(k_1+k_2) \cdot 10^{-13}$	τ_2 (ps)	$k_3 \cdot 10^{-12}$
480	300 (73%)	0.333	2.27 (27%)	0.440
490	500 (41%)	0.2	2.8 (59%)	0.357
505	550 (55%)	0.18	3 (45%)	0.333
520	730 (48%)	0.137	3.2 (52%)	0.312
530	820 (41%)	0.122	3.4 (59%)	0.294
550	1660 (50%)	0.0602	3.6 (50%)	0.277
565	NA	NA	3.0	0.345

En el apéndice A9 se incluye la resolución analítica del esquema cinético de fluorescencia.

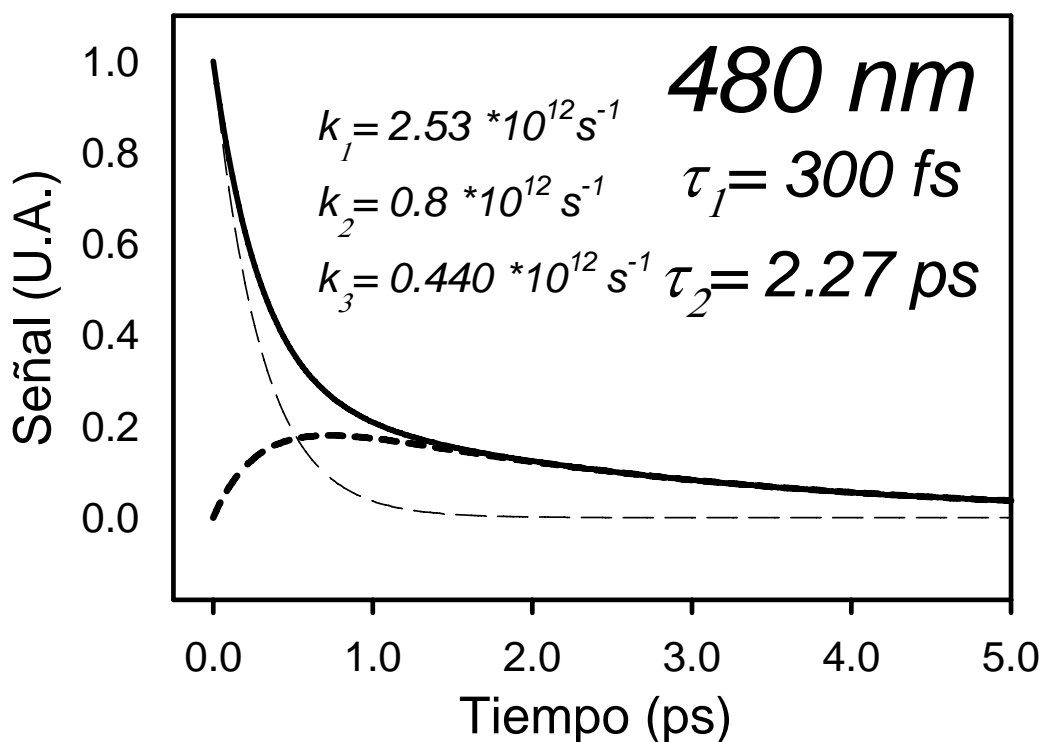


Gráfico 4.3 Modelo cinético de decaimiento de fluorescencia del 1NP de las poblaciones S_1^* (línea punteada fina), S_1 (línea punteada gruesa) y suma de ambas (línea continua).

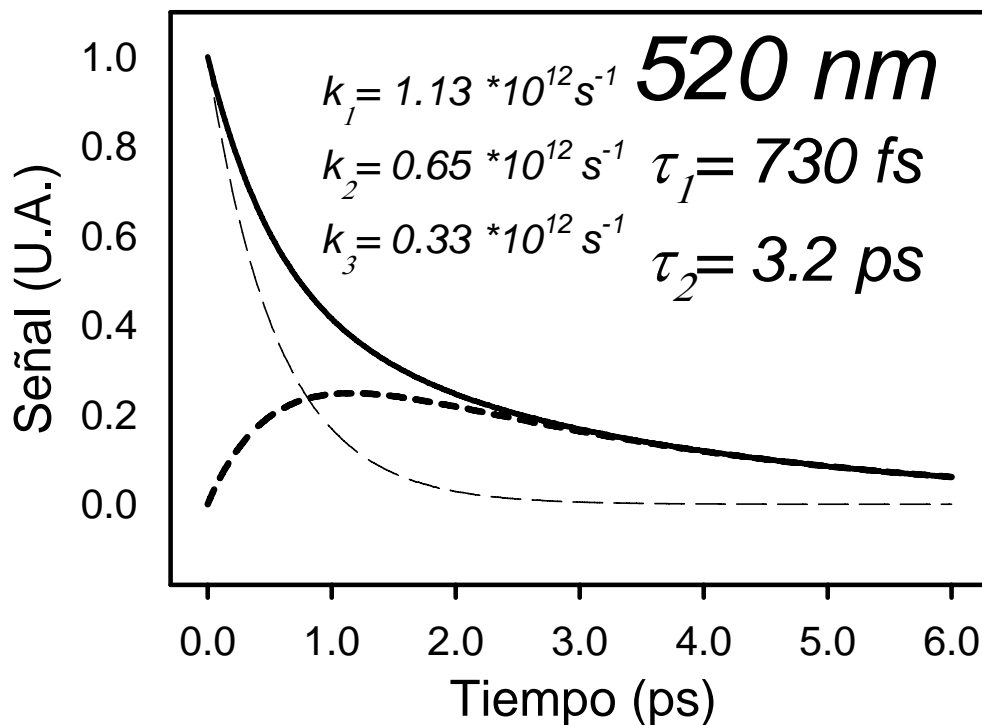


Gráfico 4.4 Modelo cinético de decaimiento de fluorescencia del 1NP de las poblaciones S_1^* (línea punteada fina), S_1 (línea punteada gruesa) y suma de ambas (línea continua).

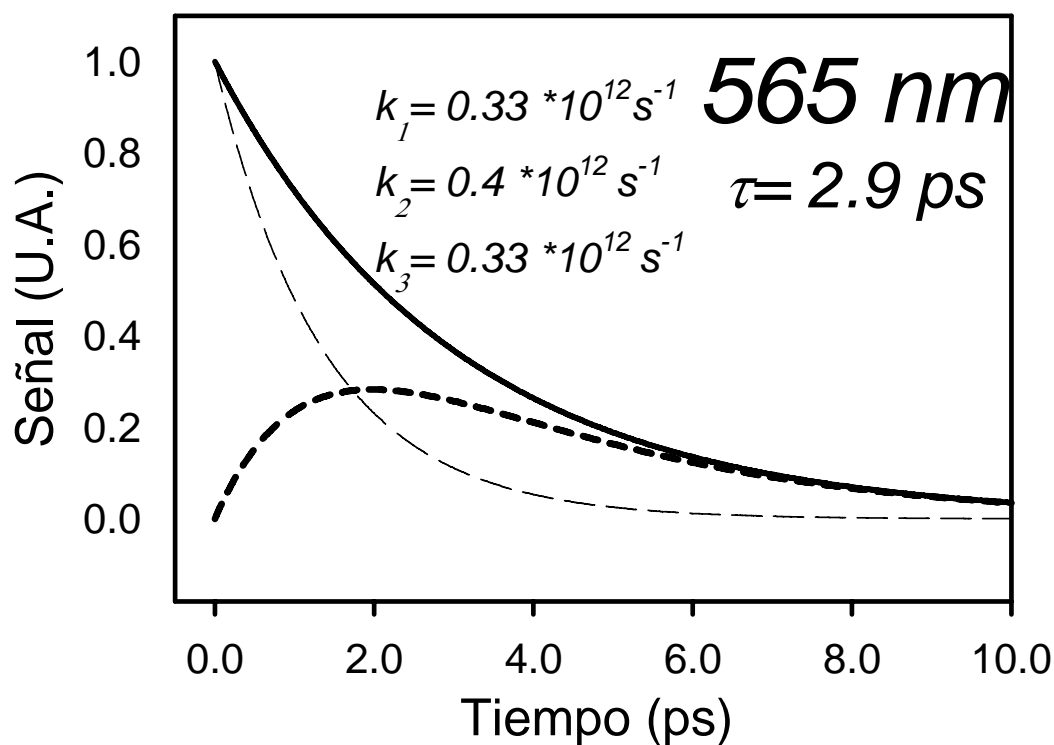
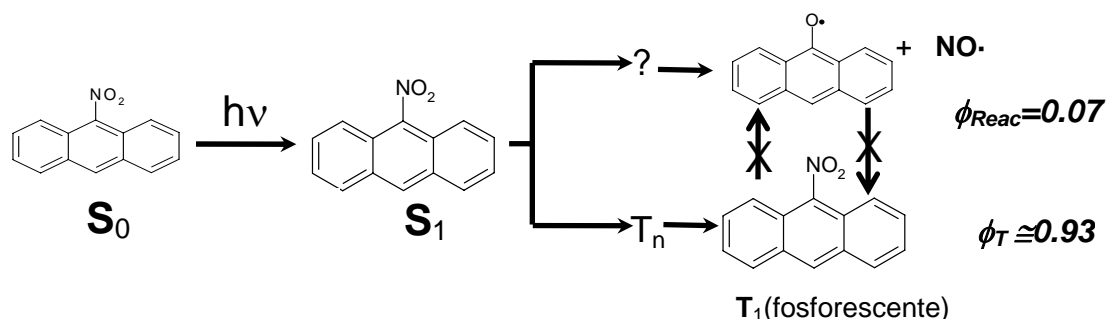


Gráfico 4.5 Modelo cinético de decaimiento de fluorescencia del 1NP de las poblaciones S_1^* (línea punteada fina), S_1 (línea punteada gruesa) y suma de ambas (línea continua).

4.7 Competencia entre la Fotodisociación y Conversión al Triplete en NPAH

Además del 1NN, hay datos de eficiencia cuántica publicados para el 9NA y el 1NP que nos permiten agregar algunos comentarios a los resultados de dinámica de fluorescencia. Empezaremos por el 9NA.

En una serie de artículos, Hamanoue postuló que el producto directo de fotodisociación no proviene de T_1 ya que la velocidad de aparición de éste compite con aquella del fotoproducto aniloxi, y sugirió que la carencia de fluorescencia en el 9NA podría ser debido al cambio de multiplicidad de S_1 con una rapidez superior a 10^{11} seg a tripletes superiores (T_n)²⁴. Ahora bien, la rapidez de un proceso de fotodisociación típico es grande ($>10^{11}$ seg), sin embargo, en el caso del 9NA su eficiencia cuántica es de sólo 7%²⁵ (Esquema 4.4).

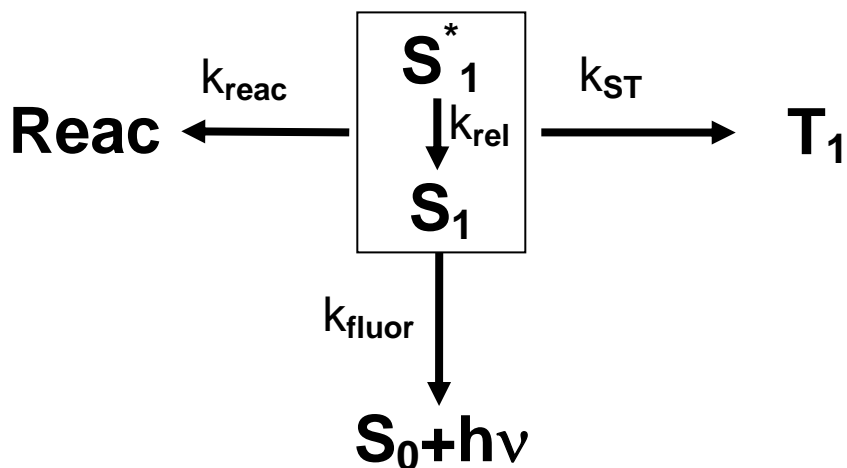


Esquema 4.4 Eficiencia cuántica de reacción y formación de tripletes (aproximada) del estado excitado S_1 del 9NA. Existen estados electrónicos intermedios entre el estado excitado inicial y los productos finales, estado T_1 y radical antriloxi.

Si el 9NA en estado excitado S_1 se fotodisocia tan poco y fluoresce tan exiguamente para favorecer la formación del triplete, hasta en un 93%, entonces existen dos posibilidades 1) la rapidez del proceso CES es extraordinariamente rápido o 2) la fotodisociación es activada y 10^3 veces más lenta a la no activada.

Para esclarecer este dilema suponemos que tanto el estado singulete excitado primigenio, S_1^* , como el relajado, S_1 , participan en las tres rutas de desactivación: fluorescencia (hecho experimental), CES y reacción. El tiempo de

vida de ambos estados dura apenas unos cuantos femtosegundos (esquema 4.5)



Esquema 4.5 En la desactivación del estado excitado S_1^* en NPAHs (excepto 1NN) compiten cuatro procesos principales, formación de triplete, relajación a S_1 , reacción y fluorescencia.

Podemos obtener un valor de promedio ponderado de vida del estado excitado para el 9NA a partir de la fluorescencia biexponencial.

$$\tau_{\text{prom}} = \frac{C_1\tau_1 + C_2\tau_2}{2} \quad \text{E 4.5}$$

Ahora bien, el promedio de tiempo τ_{prom} está relacionado con la rapidez del total de procesos que lo consumen,

$$\tau_{\text{prom}} \equiv \left(k_{\text{tot prom}}^{-1}\right) \quad \text{E 4.6}$$

Con E 4.5 y 4.6 es posible obtener el valor de τ_{prom} para 9NA en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Valor τ_{prom} del estado excitado del 9NA

C_1	τ_1 (fs)	C_2	τ_2 (fs)	τ_{prom} (fs)
0.86	60	0.14	730	77

Al obtener el valor promedio de tiempo de vida τ_{prom} es posible utilizarlo para compararlo con el periodo de tiempo típico de una fotodisociación.

La definición de rendimiento cuántico es,

$$\Phi_i \equiv k_i / k_{\text{TOT}} \quad \text{E 4.7}$$

Con los valores reportados de eficiencia cuántica, $\Phi_{\text{reac}}=0.07$ y el valor τ_{prom} de rapidez de decaimiento del estado excitado obtenemos,

$$k_{\text{reac}} = \Phi_{\text{reac}} * (1 / \tau_{\text{prom}}) = 9.1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} \quad \text{E 4.8}$$

El valor de rapidez de reacción está en el orden de una fotodisociación típica y si el canal de formación de tripletes es tan alto como 93% entonces el valor de la constante de CES es : $k_{\text{ST}} \approx 1.21 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. El cual es extraordinariamente rápido.

Es posible hacer el mismo ejercicio con 1NP que reporta $\Phi_{\text{ST}}=0.6^{26}$. Los valores cinéticos experimentales a tres longitudes de onda se presentan en la tabla 4.7,

Tabla 4.7 Valores de rapidez de cruce entre sistemas y reacción en 1NP

λ_{fluor} (nm)	τ_{prom} (ps)	Φ_{ST}	$k_{\text{ST}} (\text{s}^{-1})$	Φ_{reac}	$k_{\text{reac}} (\text{s}^{-1})$
480	0.4	0.6	$1.44 \cdot 10^{12}$	0.4	$9.61 \cdot 10^{11}$
530	1.2	0.6	$5.1 \cdot 10^{11}$	0.4	$3.4 \cdot 10^{11}$
565	3	0.6	$2 \cdot 10^{11}$	0.4	$1.33 \cdot 10^{11}$

Como puede observarse, el efecto batocrómico dinámico redundante en calcular valores más bajos de rapidez en los procesos. Es importante señalar que la eficiencia cuántica de ambos compuestos está realizada en estado estacionario, es decir es un valor promedio que no toma en cuenta el origen del fotoproducto, por lo que posiblemente existe una gran diferencia entre los dos singuletes detectados en reactividad y origen para la formación de tripletes. Por ejemplo, si S_1^* gesta los tripletes superiores en tanto S_1 es más bien reactivo habiendo una competencia directa entre el proceso CES y la fotodisociación. Aunque la rapidez del cambio de multiplicidad sí está en el orden del movimiento vibracional y los rearreglos moleculares, lamentablemente los resultados de

fluorescencia son insuficientes para asignar el origen de cualquiera de las dos rutas fotoquímicas. A pesar de ello es posible mencionar el efecto de la posición y orientación del sustituyente en los NPAH.

De hace tiempo atrás la orientación del grupo nitro se ha vinculado a la reactividad o no de los NPAH²⁷. Por ejemplo se ha propuesto que la perpendicularidad del grupo nitro en el 9NA origina su baja reactividad, la orientación paralela a la escasa reactividad del 2-nitrofluoreno²⁸, así como la influencia de los hidrógenos peri y orto (ver posiciones en el esquema 4.6) sobre el sustituyente²⁹. Lo cierto es que los resultados de tiempo de vida del singulete están correlacionados a la reactividad de los compuestos, lo cual sugiere que cuanto más tiempo de vida tiene el estado excitado singulete, más posibilidad hay de reaccionar (tabla 4.8).

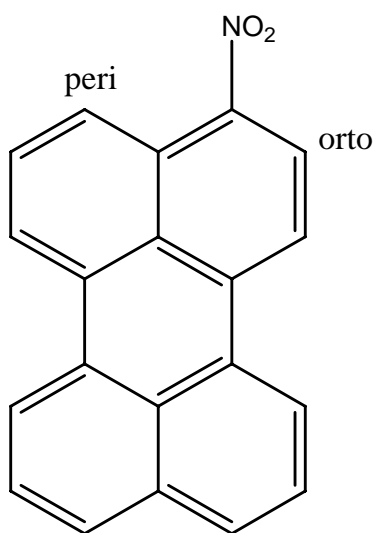
Tabla 4.8 Correlación entre τ_{prom} , Φ_{reac} y datos estructurales.

Compuesto	1NP	9NA	1NN
τ_{prom}	3 ps	430 fs	50 fs
Φ_{reac}	60%	7%	0%
Orientación CNO	Perpendicular	Perpendicular	Paralelo
H peri	1	2	1
H orto	1	0	1

En la tabla 4.6 se incluyen otros datos de la estructura química que se sospecha intervienen en sus propiedades fotofísicas. Por ejemplo el 2-nitropireno muestra un espectro UV-vis muy similar al del pireno sin sustituir lo que hace pensar en la nula interacción entre el sustituyente y el anillo aromático. La orientación del grupo nitro es coplanar, y aunque se induzca su perpendicularidad al añadir un grupo metilo en posición 1 para forzar su salida del plano, como en el 1-metil-2-nitropireno, no hay gran cambio en el espectro electrónico de absorción. Es de notar que el 2-nitropireno se considera inerte ante la radiación visible. Se ha propuesto que la falta de interacción entre los grupos en este compuesto se debe al plano nodal que tanto el HOMO como el LUMO tienen en el carbono 2³⁰.

4.8 Impacto del trabajo de tesis en la actividad científica reciente

Dos grupos de investigación han publicado trabajos posteriores a los hallazgos presentados en esta tesis sobre la dinámica de singuletes excitados en NPAHs. En particular la argumentación sobre la rapidez de procesos CES que consume el estado excitado S_1 para formar tripletes de alto nivel electrónico T_n y su posterior relajación al T_1 , siguiendo las reglas de El-Sayed y la ley de diferencia energética (*energy gap law*)²⁰. A continuación se comentan los dos trabajos que aportan resultados experimentales al respecto.



3-nitroperileno (3NPe)

Esquema 4.6 Estructura química molecular del 3-Nitroperileno (3NPe) el cual, a diferencia del 1NP, tiene una conjugación más extendida por el mayor número de anillos aromáticos que lo componen y estabiliza el estado S_1 al grado que queda a menores energías que el posible estado tipo triplete receptor³¹. Se muestran las posiciones de los hidrógenos peri y orto con fines de ilustración a la tabla 4.8.

Por un lado, Vauthey y colaboradores³¹ investigaron el comportamiento fotofísico del 3-nitroperileno (3NPe, esquema 4.6) ante la excitación en solución con irradiación UV. En comparación al 1NP, el espectro de absorción $S_1 \leftarrow S_0$ del 3NPe está recorrido hacia el rojo, es decir la energía de transición es menor. Esto repercute en que el nivel electrónico $S_1(\pi\pi^*)$ sea energéticamente inferior a aquél $T_n(n\pi^*)$ y el proceso CES no se vea favorecido, a pesar de tratarse de un NPAH; con lo cual el estado S_1 tiene un tiempo de vida dos órdenes de magnitud mayor (del orden de los cientos de picosegundos). El efecto de la extensión de la conjugación en 3NPe estabiliza el estado S_1 y hace inaccesible los niveles T_n , de mayor energía relativa. Además, el autor midió la velocidad del proceso CES en 1NP con el mismo resultado que nosotros, lo que corrobora perfectamente nuestra hipótesis planteada para explicar esta ruta como la razón del muy acelerado decaimiento de singuletes en los NAPHs estudiados.

Por otro lado, Crespo-Hernandez³² y colaboradores, al utilizar la técnica de absorción transitoria en resolución de femtosegundos y otra de nanosegundos, además de incluir cálculos del mismo nivel de teoría que Zugazagoitia y colaboradores⁷ utilizaron en el estudio del 1NN, resolvieron recientemente la ruta fotofísica del 1NP al ser excitado con luz UV. En primer lugar demostraron la presencia de tres especies químicas, el estado S_1^* , el estado S_1 (relajado) y el estado T_1 , ambos con carácter $\pi\pi^*$. Los cálculos revelaron un nivel T_3 como estado receptor del proceso CES con carácter $n\pi^*$ con velocidad de 7 ps en solventes orgánicos. La asignación de absorbancias transitorias fue hecha basándose tanto en los resultados y como en el modelo cinético descritos en esta tesis.

Además de ello, ambos trabajos relacionan la orientación del grupo nitro como origen de la diferencia entre el estado S_1^* y el S_1 relajado. En particular Crespo-Hernández menciona como posible paso crítico la torsión del ángulo entre el grupo nitro y el sistema aromático para definir la reactividad en el 1NP, posible origen del decaimiento biexponencial en nuestra medición de decaimiento de fluorescencia.

CONCLUSIONES

- Se describió el proceso detallado del primer estado excitado de cinco compuestos poliaromáticos nitrados (NPAH) utilizando la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias de alta resolución temporal (femtosegundos).

Conclusiones particulares

- Se diseñó y montó la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias de alta resolución temporal como primer alumno responsable del proyecto.
- Se participó activamente en la construcción del laboratorio de espectroscopía láser del Instituto de Química de la UNAM cuyas condiciones permiten que actualmente se cuente con técnicas adicionales como absorción transitoria de alta resolución temporal.
- El ordenamiento energético relativo entre los niveles $S_1(\pi\pi^*)$ y $T_3(n\pi^*)$ en el caso del 1NN, define la rapidez de interconversión singulete-triplete (CES) tres órdenes de magnitud superior a lo reportado hasta la fecha.
- En cuatro de los cinco NPAH estudiados se reveló un decaimiento biexponencial de fluorescencia, el cual probablemente esté relacionado a la dinámica del ángulo de torsión entre el grupo nitro y el aromático en el estado excitado S_1 .

- Los experimentos diseñados para investigar el origen biexponencial del decaimiento de fluorescencia (medición de anisotropía, variación de longitud de onda de excitación, cambio de concentración del soluto) coinciden en el resultado del estado S_1 como origen de la emisión y la existencia de dos estados secuenciales en este singulete excitado.
- De acuerdo a los resultados, la rapidez de un proceso CES compite directamente con el canal de fotoreacción, siendo el primer caso conocido en que un proceso fotofísico (CES favorecido por el acoplamiento espín-órbita que usualmente se considera como una transición prohibida), restringe la fotoreactividad de un compuesto orgánico ya que ambos tienen constantes cinéticas semejantes (10^{13} s^{-1}).
- Los resultados detonaron una nueva línea de investigación sobre las propiedades espectroscópicas de los compuestos NPAH en el Instituto de Química (Zugazagoitia y colaboradores⁷) y en otros dos laboratorios tanto en Europa como en Estados Unidos.
- El esquema cinético propuesto ($S^*_1 \rightarrow S_1 \rightarrow T_n$) ha sido utilizado por diversos grupos en la investigación de compuestos NPAH para identificar bandas de absorción transitoria en la descripción de la dinámica de estados excitados.
- Los resultados se publicaron en una revista de circulación internacional arbitrada de reconocido prestigio, Morales-Cueto et. al. *J. Phys. Chem. A.*; **2007**; 111(4); 552-557 (Apéndice A8) el cual, hasta la fecha, se ha citado en 5 ocasiones.

Referencias

- ¹ Klevens, H.B.; Platt, J.R. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 470-480. DS McClure, J. Chem. Phys. **1954**, *22*, 1668
- ² Jaffé, H.H.; Orchin, M. "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy". John Wiley and Sons, Inc, New York, **1962**. Capítulo 13.
- ³ Turro, J. N. Modern Molecular Spectroscopy, Sausalito, CA. University Science Books, **1991**, 87-88, 118
- ⁴ Klessinger M., J. Michl; "Excited States and photochemistry of organic molecules" **1995** VHC publishers pp 71-75
- ⁵ Dewar, M. J. S.; Longuet-Higgins, H. C. *Proc. Phys. Soc.* **1954**, *67*, 795
- ⁶ Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- ⁷ Zugazagoitia J. S., Almora-Díaz, C. S., Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2008** *112*, 358-365
- ⁸ Hirshberg, Y.; Jones, R. N. *Can. J. Research*, **1949**, *27B*, 437-461.
- ⁹ Friedel, R. A.; Orchin, M. *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, John Wiley and Sons Inc., New York, **1951**.
- ¹⁰ Ferguson, J. J. *Chem. Soc.* **1954**. 304-311.
- ¹¹ Platt, J. R.; *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 263-271.
- ¹² Berden G.; Meerts, W. L.; Plusquellic, D.F.; Fujita, I.; Pratt, D. W. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 3935-3945
- ¹³ Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- ¹⁴ El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834-2838. El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- ¹⁵ Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153. Capellos, C.; Porter, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1159. Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- ¹⁶ Hurley, R.; Testa, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1949.
- ¹⁷ Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153.
- ¹⁸ Turro, J. N. Modern Molecular Spectroscopy, Sausalito, CA. University Science Books, **1991**, p. 103
- ¹⁹ Detrich, J. L.; Reinaud, O. M.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11745
- ²⁰ Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164
- ²¹ Zugazagoitia J. S., Almora-Díaz, C. S., Peon, J. J. *Phys. Chem. A* **2008** *112*, 358-365
- ²² Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550.
- ²³ Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag Berlin **2001** pp 206, 351
- ²⁴ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S. *J. Chem. Soc. Faraday* **1991**, *87(20)*, 3365-3371. Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 165.
- ²⁵ Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145. Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *Chem. Lett.* **1980**, 407. Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2074.
- ²⁶ Scheerer, R.; Henglein, A. *Ber. Bunsen-Ges.* **1977**, *81*, 1234.
- ²⁷ Li, Y.S.; Fu, P.P.; Church, J. S. *J. Mol. Struct.* **2000**, *217*, 550-552
- ²⁸ Moeni-Nombel, L.; Matsuzawa, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *119*, 15-23
- ²⁹ Onchoke, K. K.; Hadad, C. M.; Dutta, P. K. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2004**, *24*, 37.
- ³⁰ Lin, ST; Jih YF; Fu PP. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5271-5273. Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* **1987**, *106*, 120-128.
- ³¹ Mohammed, O.F.; Vauthey E. *J. Phys. Chem. A*, **2008** *112*, 3823 -3830
- ³² Crespo-Hernández, C.E.; Burdzinski, G.; Arce, R. *J. Phys. Chem. A* **2008** (publicado en línea)

Apéndice 1 Principios de la generación de pulsos láser ultracortos

Cavidades ópticas (Oscilador)

Una cavidad óptica láser consiste de una fuente de bombeo y un par de espejos cóncavos con foco en el medio de ganancia. Dentro de la cavidad coexisten ondas electromagnéticas (OEM) estacionarias (con amplitud cero en los extremos de la cavidad), por lo que hay un número entero (n) de mitades de longitudes de onda dentro de la distancia d' . (figura y ecuación A1.1)

$$d = n \frac{\lambda}{2}$$

E A1.1

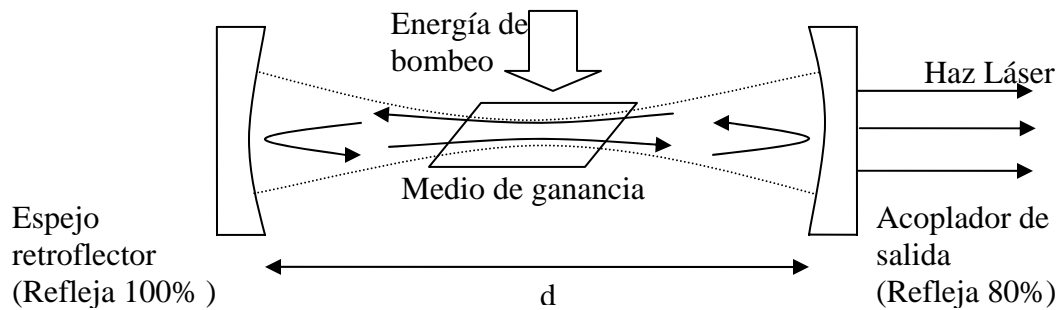


Figura A1.1 Cavidad óptica limitada por dos espejos, uno totalmente reflejante en tanto el otro parcialmente reflejante. En el foco se encuentra el medio de ganancia. En la cavidad solamente son estables los modos longitudinales que cumplen $d = n\lambda/2$.

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio (y el medio se encuentra en condición de inversión de población) el flujo de fotones F debe de mantenerse constante para que la emisión estimulada no se extinga al producir el haz láser. La condición de umbral representa el flujo mínimo de fotones que deben de existir dentro de la cavidad para sobrellevar la pérdida inherente a su recorrido. Se puede pensar en las pérdidas como la reflectividad inferior a 100% en los espejos, al esparcimiento por partículas en el aire, entre otros.

En la figura A1.2 se ejemplifican las pérdidas principales de F durante la amplificación de la emisión estimulada¹.

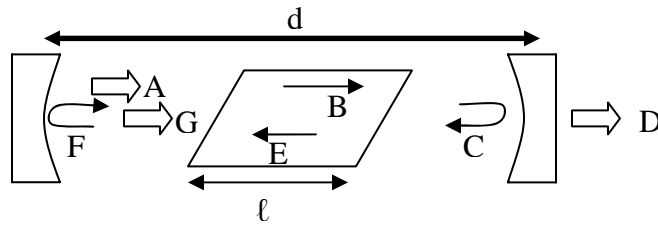


Figura A1.2 Esquema de pérdida de fotones dentro de una cavidad óptica. Flujo de fotones inicial (A). Aumento de fotones por amplificación (B) (E). Disminución de flujo de fotones por interacción con los espejos (C) (F). Flujo de fotones final (G). Flujo que sale de la cavidad por reflectividad inferior a 100% (D). ℓ es la longitud del medio de ganancia y d la longitud de la cavidad óptica.

Al considerar la pérdida y la ganancia global de F durante un ciclo podemos proponer la ecuación F_{ciclo} ,

$$F_{ciclo} = F_{inicial} R_2 R_1 \exp 2[\sigma(N_2 - N_1)\ell](1 - S_i)^2 \quad \text{E A1.2}$$

Donde R_1 y R_2 se refieren a la reflectividad de cada uno de los espejos, σ es la sección eficaz del medio* y S_i es un factor que reúne todas las pérdidas que ocurren en la cavidad durante el proceso y que elevado al cuadrado indica que las pérdidas suceden dos veces, uno de ida y otro de vuelta para cumplir un ciclo.

Como se mencionó anteriormente, el flujo en la cavidad óptica debe mantenerse constante, es decir el flujo fotónico inicial y del ciclo debe ser iguales ($F_{inicial}=F_{ciclo}$). Al igualar las ecuaciones para cada uno de los flujos obtenemos,

* La sección eficaz es una medida del grado de interacción entre los fotones de cierta frecuencia y el medio de ganancia. Está dado en unidades de área.

$$N_2 - N_1 = - \left[\frac{\ln(R_1 R_2) + 2 \ln(1 - S_i)}{2 \sigma \ell} \right] \quad \text{E A1.3}$$

Como puede verse en la expresión algebraica anterior, el lado derecho de la igualdad siempre será positiva, lo que implica que N_2 sea siempre mayor que N_1 , lo que nos lleva de nueva cuenta a la condición de inversión de la población que está en relación directa a la magnitud de la amplificación del efecto de emisión estimulada.

Modos de resonancia en una cavidad óptica²

Una cavidad óptica tiene diversos modos de resonancia al emitir láser, conocidos como modos de la cavidad. Éstos pueden ser modos transversales y longitudinales, según si son normales o perpendiculares al eje de propagación del haz dentro de la cavidad. Los modos transversales se etiquetan TEM_{ml} donde TEM se abrevia para “transverse electric and magnetic” refiriéndose a los campos que componen a la onda electromagnética y los subíndices m y l son números enteros para enumerar los planos nodales verticales (m) y horizontales (l). Preferiblemente se utiliza el modo TEM_{00} que tiene un perfil gaussiano, sin nodos, de la intensidad normal a la dirección de propagación.

Por otro lado, el número de modos longitudinales presentes tiene una consecuencia mayúscula, como se presentará más adelante. En la ecuación A1.4 se indica la diferencia de frecuencia entre dos modos longitudinales consecutivos que constituyen el haz de un láser,

$$\Delta \nu = \frac{c}{2d} \quad \text{E A1.4}$$

como puede verse esta diferencia está dada por la longitud de la cavidad óptica.

El fenómeno láser ocurre cuando las condiciones entre las poblaciones entre estados excitados y base en las moléculas activas en el medio de

ganancia dan origen a la inversión de la población, condición sine qua non para extraer luz láser de la cavidad. En la generación de pulsos ultracortos se requiere que un gran número de modos longitudinales coexistan y se sobrepongan entre sí con una relación de fase constante. Este efecto llamado acoplamiento o amarre de modos era conocido desde los años 60 en los láseres de tinta donde la interferencia constructiva y destructiva entre los campos eléctricos resultado de la interacción entre los modos longitudinales presentes origina los pulsos de luz. A continuación se explica la relación de los modos longitudinales y la generación de pulsos.

Funcionamiento de una cavidad óptica en amarre de modos³

Dentro de una cavidad óptica coexisten muchos modos longitudinales cuya fase φ_{aleat} es aleatoria (rango de 0 a 2π). El campo eléctrico neto producido se define por la siguiente expresión (formalmente fuera de la cavidad),

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \cos[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + \varphi_{aleat}] \quad \mathbf{E\ A1.5}$$

Para la expresión anterior, $2m+1$ es el número total de modos longitudinales, $\Delta\omega$ es la diferencia de frecuencia entre dos modos longitudinales consecutivos (constante y definido por la **E A1.4**), ω_0 representa la frecuencia angular central (la frecuencia más intensa al centro de las componentes espectrales) y φ_{aleat} es la fase aleatoria de cada modo longitudinal. El campo eléctrico para un modo longitudinal cualesquiera queda definido por,

$$E(t)_p = E_p [\cos(\omega_p t - \varphi_p) + i \operatorname{sen}(\omega_p t - \varphi_p)] \quad \mathbf{E\ A1.6}$$

La intensidad $I(t)$ de una OEM (Onda Electromagnética) es proporcional al cuadrado del campo eléctrico. La expresión para la totalidad de los modos es,

$$I(t) = (E(t))^2 = \left[\sum_p E_p \cos(\omega_p t - \varphi_p) + i \sum_p E_p \operatorname{sen}(\omega_p t - \varphi_p) \right]^2 \quad \mathbf{E\ A1.7}$$

Ya que el cuadrado de un número complejo es el producto de éste por su complejo conjugado y el resultado es un número real[†], la intensidad del campo eléctrico neto se puede calcular con la expresión siguiente,

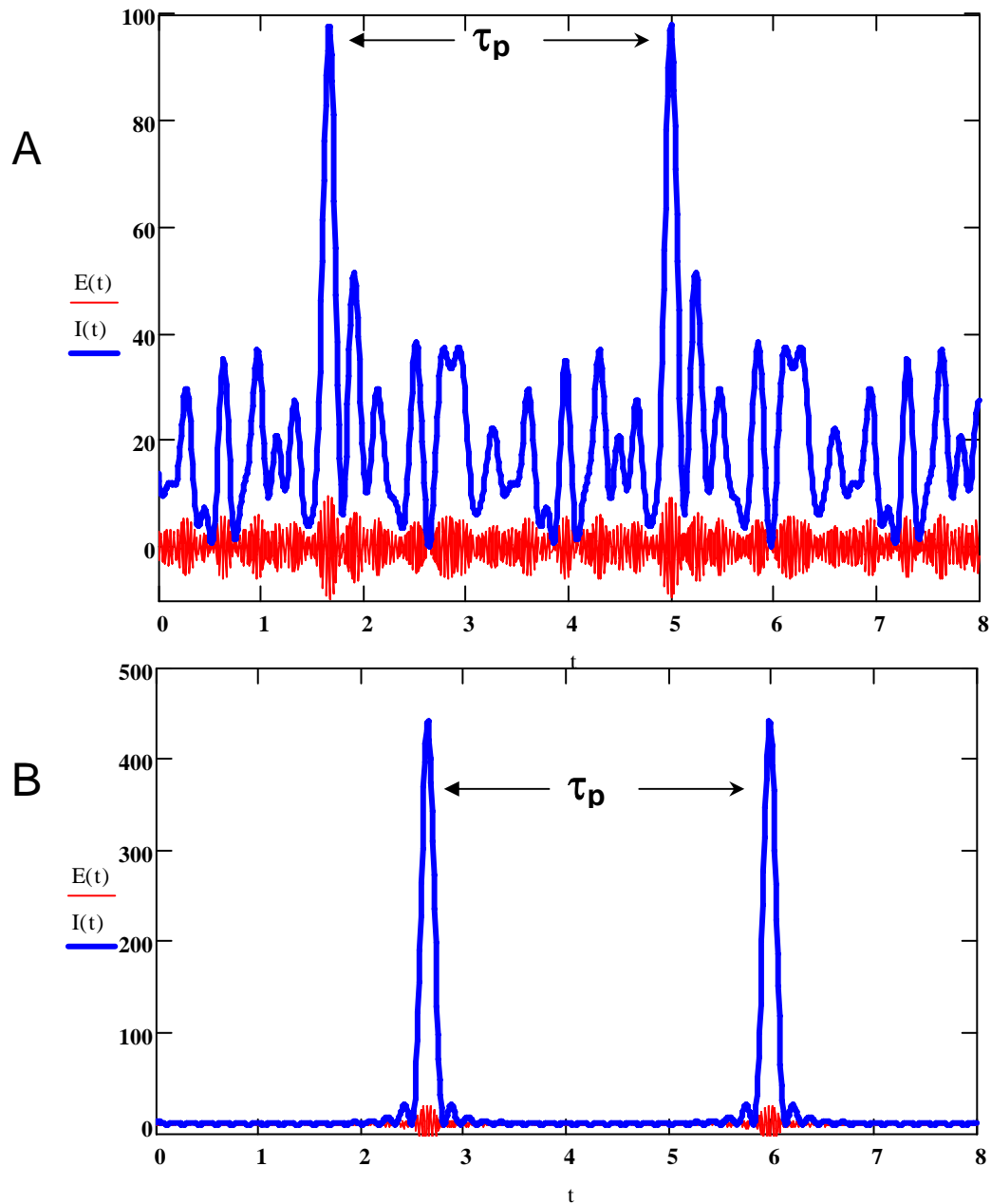
$$I(t) = \left[\sum_p E_p \cos(\omega_p t - \varphi_p) \right]^2 + \left[\sum_p E_p \sin(\omega_p t - \varphi_p) \right]^2 \quad \mathbf{E A1.8}$$

En la figura A1.3 se grafican los valores de $E(t)$ y de $I(t)$ en función del tiempo. La suma de los distintos modos longitudinales con relación aleatoria de fase da pulsaciones continuas con patrón periódico de repetición. Este lapso se conoce como periodicidad ($\tau_p = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{1}{\Delta\nu} = \frac{2d}{c}$) definida por la cavidad óptica.

El común de los láseres tienen un perfil de intensidad como el que se muestra en la figura A1.3 A), y se les conoce como láseres multimodos. En tanto que una cavidad óptica que opera en amarre de modos emite de forma pulsada con la periodicidad correspondiente. En la figura A1.3 B) se encuentran acoplados 21 modos longitudinales y es ilustrativo de la generación de un pulso cada vez que se cumple un ciclo completo en la cavidad.

En realidad un pulso generado en una cavidad con Ti:Za (cristal de zafiro dopado con cationes de Titanio) como medio de ganancia es producto de la interferencia de aproximadamente 100,000 modos longitudinales, por lo que es muchísimo más breve respecto a su periodicidad (en la escala de tiempo de la figura A1.3 B) se vería prácticamente como una línea). A continuación se describe el proceso de amarre de modos longitudinales en una cavidad óptica láser cuyo medio de amplificación es el Ti:Za.

[†] Un número complejo z cualesquiera se puede escribir de la forma $z = a(z) + ib(z)$ con $a(z) = \frac{1}{2}(z+z^*)$ y $ib(z) = \frac{1}{2}i(z-z^*)$ donde z^* es el complejo conjugado de z (ver Charles Kittel, Walter D. Knight, Malvin A. Ruderman *Mecánica: Berkeley Physics Course*, Editorial Reverté, 1968, pp 243).



Tiempo en nanosegundos

Figura A1.3 Simulación de una cavidad óptica con 21 modos longitudinales A) Gráfica del campo eléctrico $E(t)$ y la correspondiente intensidad $I(t)$ en función del tiempo con modos longitudinales consecutivos con fase aleatoria (φ_{aleat}). B) Mismo gráfico pero con los modos longitudinales consecutivos con fase constante (φ_k) entre sí (amarre de modos), la periodicidad es la duración de un ciclo completo recorrido dentro de la cavidad por la luz.

Amarre de modos utilizando un cristal Ti:Za como medio de ganancia³

El láser Ti:Za es muy utilizado para operar como modos longitudinales amarrados, ya que se generan pulsos ultracortos de intensidad muy regular y periódicos, útiles para hacer gran diversidad de experimentos. A continuación se explica su funcionamiento.

Podemos definir φ_k como la fase relativa constante entre dos modos consecutivos dentro de una cavidad óptica, en cuyo caso se conoce como amarre de modos y se define como,

$$\varphi_k \equiv \varphi_p - \varphi_{p-1} \quad \text{E A1.9}$$

Bajo estas condiciones el campo eléctrico neto se define como,

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \cos[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + p\varphi_k] \quad \text{E A1.10}$$

La ecuación anterior puede ser expresada como un número complejo en la forma de Euler,

$$E(t) = \sum_{p=-m}^m E_p \exp\{i[(\omega_0 + p\Delta\omega)t + p\varphi_k]\} \quad \text{E A1.11}$$

En la ecuación anterior $E(t)$ está compuesta por dos factores,

$$E(t) = A(t)\exp(i\omega_0 t) \quad \text{E A1.12}$$

La exponencial de A1.12 es un factor común de todos los términos de la sumatoria de A1.11. El factor $A(t)$ conjunta,

$$A(t) = \sum E_p \exp[ip(\Delta\omega t + \varphi_k)] \quad \text{E A1.13}$$

Ahora es claro que la ecuación del campo eléctrico neto es el producto de un término que oscila a la frecuencia central $\exp(i\omega_0 t)$ y $A(t)$, que define su

amplitud en función del tiempo. La intensidad $I(t)$ es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico e incluye algunas constantes adicionales,

$$I(t) = \frac{[E(t)]^2}{\mu_0 c \cdot 2} = \frac{[A(t)]^2}{\mu_0 c \cdot 2} \cdot \exp(i\omega_0 p) \cdot \exp(-i\omega_0 p) \quad \text{E A1.14}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y c la velocidad de la luz. Si simplificamos la expresión anterior,

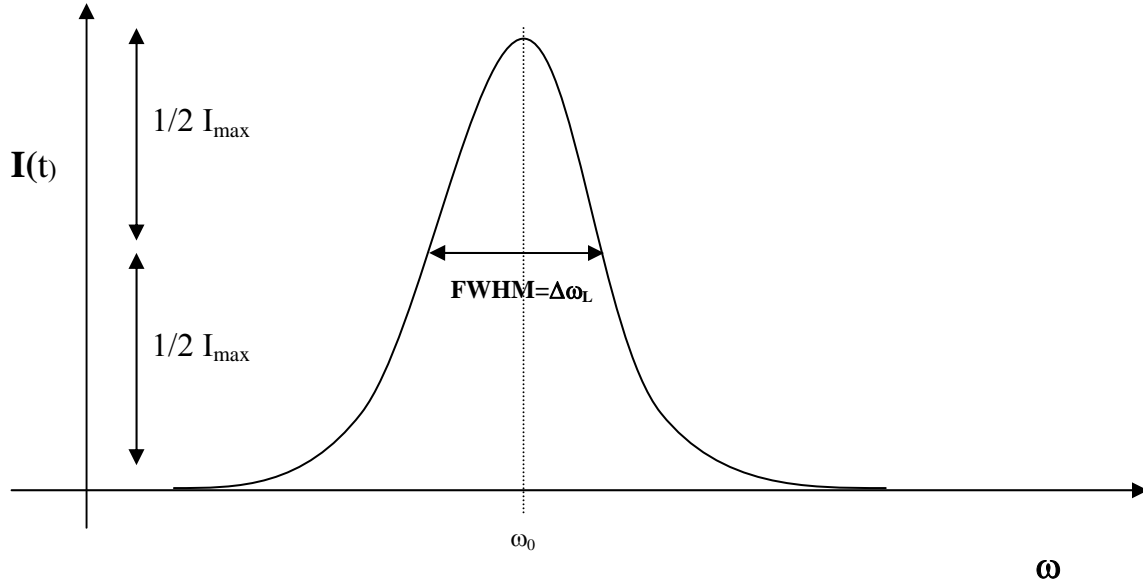
$$I(t) = \frac{[A(t)]^2}{\mu_0 c \cdot 2} \quad \text{E A1.15}$$

En la figura A1.3 B) se representa el valor del campo eléctrico $E(t)$ y la correspondiente intensidad $I(t)$ dentro de una cavidad óptica en amarre de modos (E A1.15). Cada pico en la figura A1.3 B) representa un pulso separado de otro consecutivo por la periodicidad τ_p . El valor del campo eléctrico es cero a tiempos intermedios debido a la interferencia destructiva entre los modos longitudinales que componen la emisión láser.

Ahora hemos de considerar que la distribución espectral de intensidad compuesta por los modos longitudinales es una gaussiana, dado que el cristal Ti:Za tiene, a su vez, un perfil gaussiano de emisión. El cuadrado del campo eléctrico para cada modo longitudinal p queda definido por,

$$E_p^2 = E_0^2 \exp\left\{-\left[\frac{2p\Delta\omega}{\Delta\omega_L}\right] \ln 2\right\} \quad \text{E A1.16}$$

$\Delta\omega_L$ es el ancho de banda de la distribución espectral a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés, *full width at half maximum*), el intervalo espectral alrededor de ω_0 de modos longitudinales que coexisten dentro de la cavidad óptica. (Esquema A1.1)



Esquema A1.1 Representación de la distribución espectral gaussiana de un pulso dentro de un oscilador óptico en amarre de modos. El FWHM es el ancho de la distribución a la mitad del máximo, $\Delta\omega_L$. (en el esquema $\omega = \omega_0 + p\Delta\omega$, con p enteros negativos y positivos)

De la expresión para el factor $A(t)$ (E A1.13) es posible redefinir el origen temporal, con $t' = t + \frac{\varphi_k}{\Delta\omega}$ y por lo tanto $\Delta\omega t + \varphi_k = \Delta\omega t'$. Así, podemos extender los límites de la suma,

$$A(t') = \sum_{p=-\infty}^{p=\infty} E_p \exp[ip\Delta\omega t'] \quad \text{E A1.17}$$

La suma anterior puede aproximarse mediante una integral con $\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$ que es la diferencia entre el modo p -ésimo y el modo central ω_0 ,

$$A(t') \cong \int_{-\infty}^{\infty} E_p(\Delta\omega_p) \cdot \exp\{i[\Delta\omega_p t']\} d\Delta\omega_p \quad \text{E A1.18}$$

El resultado de la integral anterior se eleva al cuadrado y es proporcional a la transformada de Fourier de $E_p(\Delta\omega_p)$,

$$I(t') \propto A^2(t) \cong \exp\left[-\left(\frac{2t}{\Delta\tau_p}\right)^2 \cdot \ln 2\right] \quad \text{E A1.19}$$

cuyo FWHM en el dominio del tiempo es,

$$\Delta\tau_p = \frac{4\ln 2}{\Delta\omega_L} = \frac{2\ln 2}{\pi\Delta\nu_L} \ddagger \quad \mathbf{E\ A1.20}$$

La forma de la función descrita por la ecuación **A1.19** es también una gaussiana pero que describe la distribución temporal de la intensidad a diferencia de la ecuación **A1.16** que describe su distribución espectral. Entonces $\Delta\tau_p$ es una medida de la duración del pulso. Existe una relación simple entre $\Delta\tau_p$ y $\Delta\omega_L$,

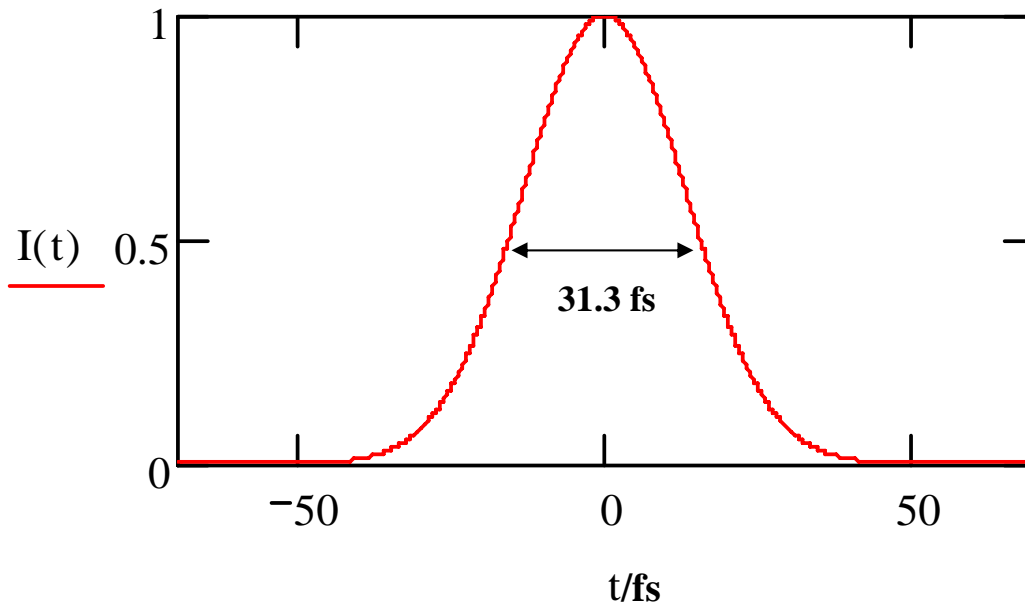
$$\Delta\tau_p = \frac{0.441}{\Delta\nu_L} \quad \mathbf{E\ A1.21}$$

La expresión anterior se cumple cuando la distribución espectral de intensidad es descrita por una gaussiana y si la diferencia de fases entre dos modos longitudinales consecutivos es una constante o incluso cero (E A1.9), condición de amarre de modos.

Cuando los pulsos obtenidos según la relación entre $\Delta\tau_p$ y $\Delta\nu_L$ siguen la condición de la E A1.21, se dicen estar limitados por transformación (*transform-limited*)².

El esquema A1.2 muestra la distribución de $I(t)$ para un pulso limitado por transformación. Para generar un pulso de 31.3 fs de duración FWHM es necesario amarrar 100,000 modos longitudinales dentro de una cavidad óptica de un metro. En la medida en que el medio de amplificación tenga un mayor ancho de banda en su espectro de emisión, se dispone de un mayor número de modos longitudinales para amarrar y generar pulsos más cortos.

[‡] $\Delta\omega_L = 2\pi\Delta\nu_L$ El ancho de banda espectral generalmente se expresa en números de onda y no en unidades de frecuencia angular.



Esquema A1.2 Intensidad en función del tiempo para un pulso limitado por transformación dentro de una cavidad de un metro ($\Delta\nu_L/\Delta\nu=93,783$ modos acoplados).

Ventajas del cristal Ti:Za⁵

El láser Titanio-Zafiro (Ti:Za) tiene la posibilidad de ser entonado en una amplia región del espectro (670-1100 nm) con un ancho de banda de emisión $\Delta\nu_L$ de 128 THz.

El medio de amplificación de Ti:Za es un medio cristalino de zafiro (Al_2O_3) con un 0.15 % en peso de Ti_2O_3 . El titanio está presente como catión Ti^{3+} hexacoordinado por oxígenos dentro de un octaedro y es entre los niveles de este catión que la emisión estimulada se puede dar. La amplitud del espectro de emisión es debida al electrón $3d^1$. Bajo la influencia de la red cristalina se desdobra de una triple degeneración en un orbital de baja energía (t_2) y de una doble degeneración de un orbital de alta energía (e). Si el electrón d^1 está en el orbital superior redunda en el estado basal 2T_2 , en tanto que si se encuentra en el orbital superior se tiene un estado excitado 2E . Es importante mencionar que

las transiciones entre los orbitales con simetría T_{2g} y E_g están prohibidas por simetría de acuerdo a la regla de Laporte, que establece que las transiciones entre dos sistemas con la misma simetría de inversión, es decir si el sistema es centrosimétrico, estarán prohibidas. Sin embargo, cada uno de estos niveles tiene distintas componentes vibracionales acopladas a las propias de la red cristalina octaédrica distorsionada que derivan en una geometría no centrosimétrica que permiten estas transiciones⁴ entre orbitales de simetría T_2 y E del catión Ti^{3+} . Esta variedad de estados hacen posible un esquema de cuatro niveles entonable entre 670 a 1100 nm. La energía entre los orbitales referidos es de $18,000\text{ cm}^{-1}$ (555 nm o 2.4 eV) la cual corresponde a la OEM de bombeo, resonante a esta transición. La absorción del fotón de 555 nm resulta en una configuración electrónica $E(v' \neq 0)$ con un exceso de energía vibracional que es liberada por el relajamiento al menor nivel $v'=0$. Acto seguido el sistema emite un fotón debido a la transición radiativa que corresponde a 800 nm. El sistema queda en una nueva configuración electrónica T_2 “caliente”, es decir con $v' \neq 0$. El sistema regresa a su estado inicial por relajación vibracional $T_2(v' \neq 0) \rightarrow T_2(v'=0)$.

Pueden numerarse cuatro etapas del sistema desde la absorción de energía hasta su regreso al estado inicial. Estas corresponden a un sistema de cuatro niveles donde se presenta la inversión de la población. Los fotones emitidos a 800 nm dan origen a la emisión estimulada ocurriendo el fenómeno láser.

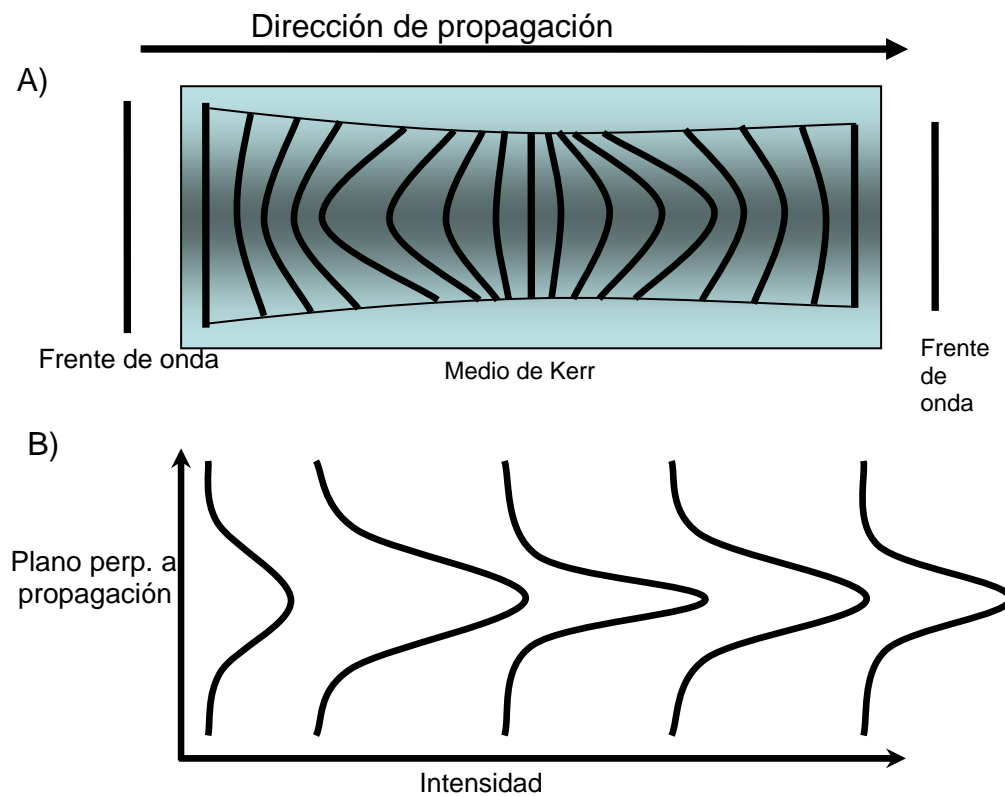
El cristal Ti:Za y el Efecto de Autoenfoco de Kerr⁵

Existe un mecanismo óptico llamado lente de Kerr que estimula que la emisión pulsada sea óptima en este material. Este efecto en el Ti:Za fue observado por primera vez por Sibbett y colaboradores en el año de 1991⁶. A continuación se explica este efecto óptico, crítico para la generación de pulsos ultracortos.

El efecto de autoenfoque de Kerr es un fenómeno de óptica no lineal con el cual es posible ajustar las fases de los modos longitudinales que conforman la emisión estimulada con el propósito de inducir que la cavidad entre en la condición de amarre de modos. La intensidad de la OEM que recorre el medio de ganancia Ti:Za provoca un cambio en el índice de refracción según la ecuación,

$$\eta = \eta_0 + \eta_2 I$$

E A1.22



Esquema

A1.2 Efecto de Kerr en un pulso láser gaussiano A) Evolución temporal de los frentes de onda al propagarse dentro de un medio de Kerr. La región gris corresponde a un índice de refracción mayor que disminuye axialmente. B) Evolución del perfil de intensidad dentro del medio con el efecto de la disminución de la cintura (en inglés, *waist*) del pulso, mayor intensidad por área.

Donde η_0 y η_2 son el índice lineal de refracción y el primer término del índice no lineal de refracción del medio, respectivamente. Los efectos no lineales dentro de un medio no son perceptibles a menos que la intensidad contrarreste el orden de magnitud de η_2 ($10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ watt}^{-1}$), es decir la intensidad de la OEM debe ser muy alta. Como se ha explicado, el modo TEM_{00} de operación del láser implica tener un pulso con perfil transversal gaussiano. Cuando un haz de luz recorre un medio susceptible al efecto de Kerr (llamado medio Kerr) el índice de refracción al centro será mayor que a las orillas, según se aprecia en el esquema A1.2. La velocidad de propagación de la luz es menor al centro del medio debido al gradiente del índice de refracción, situación que emula una lente, y por ello llamada lente de Kerr. Ver esquema A1.2a.

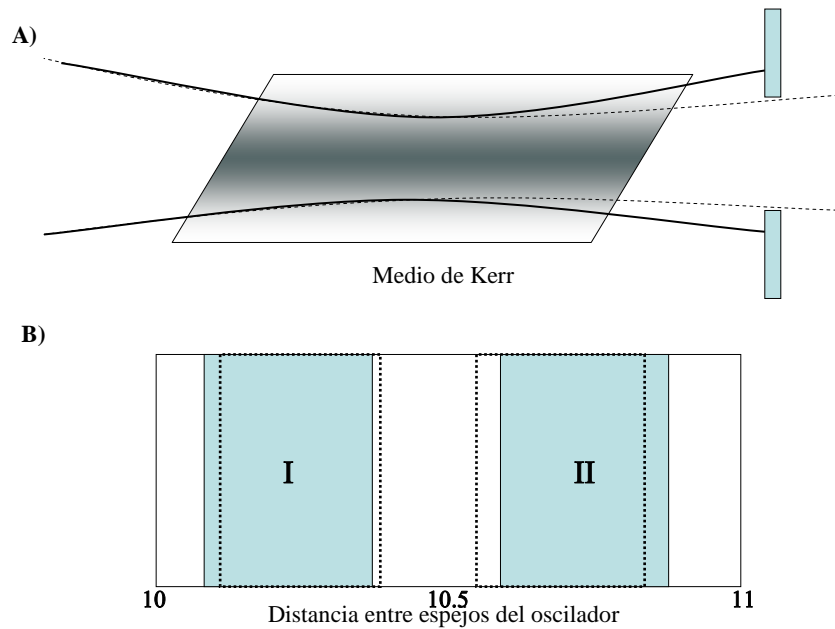
La evolución de los frentes de onda dentro del medio de Kerr induce su colapso que se traduce en la reducción del ancho del perfil de intensidad (esquema A1.2b).

La óptica no lineal sólo ocurre cuando la intensidad es lo suficientemente alta como para que el término $\eta_2 I$ en la ecuación A1.22 sea significativo. Para lograrlo en el oscilador Ti:Za, el medio de amplificación se coloca entre dos espejos cóncavos. El punto de enfoque se encuentra dentro del cristal adonde la intensidad aumenta al incrementarse la emisión estimulada. La cintura (*waist*, en inglés, perfil de radio mínimo del haz) del láser disminuye debido al autoenfoco de Kerr.

Debe recordarse que el amarre de modos implica obtener emisión pulsada, adonde la fase entre las componentes espectrales está fija (E A1.9), a diferencia de cuando la diferencia entre fases es aleatoria. Figura A1.3A y A1.3B.

Un oscilador apto para generar pulsos ultracortos consiste en una cavidad óptica de alta estabilidad cuando existe el efecto de autoenfoco de Kerr. Esto significa que en el diseño se considera una lente adicional y por lo tanto, la

cavidad funcionará óptimamente cuando se halle en condición de amarre de modos.



Esquema A1.3 A) Cavidad óptica de ranura dura. El campo eléctrico dentro de la cavidad óptica es estable cuando la relación de fases entre los modos longitudinales es fija, el autoenfoco de Kerr se activa y el campo se propaga siguiendo la línea punteada, evitando el bloqueo. No así cuando el efecto de autoenfoco de Kerr no existe, líneas continuas. **B) Cavidad óptica de ranura suave.** La distancia entre los espejos que conforman el oscilador es variable. La región sombreada representa las distancias a las cuales la cavidad es estable para emisión láser. La región delimitada por la línea punteada corresponde a las distancias entre espejos es óptima para condición de amarre de modos y emisión pulsada.

Una manera de asegurar esto es colocando una ranura dentro de la cavidad óptica para bloquear la propagación de parte del campo eléctrico de forma que sólo cuando ocurre el efecto de autoenfoco de Kerr es significativo (y la intensidad del campo eléctrico neto suficiente para tener óptica no lineal) la OEM evita el bloqueo. A los osciladores de este tipo se les llama de ranura dura (hard aperture, en inglés).

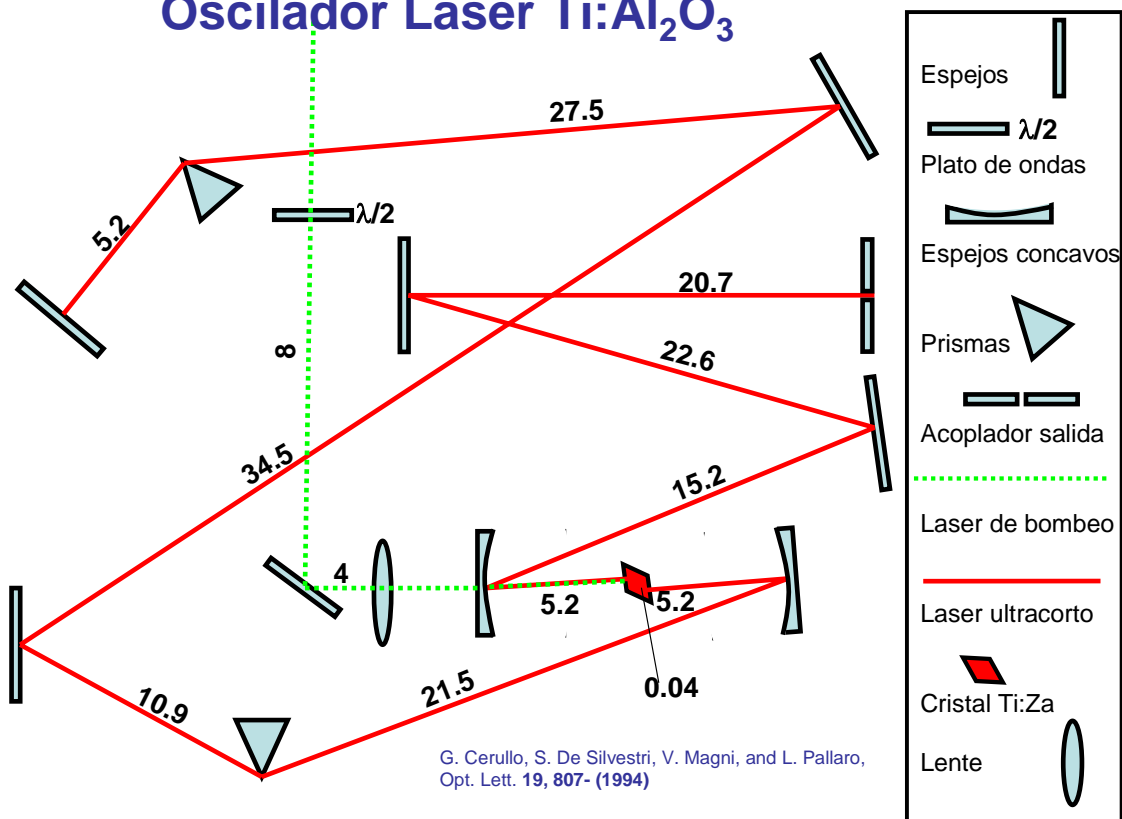
Para provocar que el medio entre en modo de amarre de fases es suficiente con perturbar la cavidad óptica con un golpecillo que haga vibrar alguno de los espejos o con mover en vaivén alguno de los prismas dentro de la

cavidad lo cual induce la relación de fases adecuada y el medio genera pulsos de gran intensidad.

Otro diseño es configurar los espejos de la cavidad óptica de tal manera que sólo en ciertas posiciones se induce el efecto óptico de Kerr dentro del medio Ti:Za. En el esquema A1.3B se observan las zonas I y II adonde es posible colocar los espejos parabólicos, cuyo foco se encuentra dentro del cristal, y permiten que la cavidad sea estable y emita láser (sombreado). Adicionalmente se denota con líneas punteadas las regiones adonde la cavidad es estable con el autoenfoco de Kerr y emite pulsos de forma óptima. A este oscilador se le conoce como de ranura suave (soft aperture, en inglés).

En el esquema A1.5 se presenta la configuración del oscilador, corazón del espectrómetro de fluorescencia con resolución de femtosegundos. El medio de ganancia de Ti:Za es un cristal cortado con el ángulo de Brewster bombeado con un laser de haz continuo (cw) con potencia de 1-5 W a 532 nm para producir la inversión de la población. La longitud del cristal es de 4 mm y se encuentra en el punto focal (5 cm) del par de espejos parabólicos colocados a sus extremos. Para compensar la dispersión temporal de los pulsos (efecto en el pulso por recorrer el medio y que se tratará enseguida) se colocan un par de prismas de sílice fundida con distancia intermedia de 60 cm. La distancia entre el espejo cóncavo más alejado al espejo retrorreflector y éste es de 180 cm aproximadamente. Así, los pulsos tienen una frecuencia de repetición de 83 MHz centrados a 800 nm (con posibilidad de ser sintonizados) y una potencia individual promedio de 5 nJ. Los pulsos ultracortos generados, al ser construidos por un gran número de componentes espectrales, tienen un desfase temporal al atravesar un medio dispersivo como son cristales, lentes, prismas y platos de onda, lo que resulta en el ensanchamiento de su distribución temporal (aumenta su duración). En el apéndice A7 se abunda sobre la dispersión de los pulsos ultracortos al propagarse por los componentes ópticos y el uso de un arreglo de prismas de sílice fundida para recuperar su brevedad.

Oscilador Láser Ti:Al₂O₃



Esquema A1.5 Dimensiones geométricas y arreglo óptico del oscilador Ti:Za utilizado en los experimentos de esta tesis. El diseño fue adecuado a nuestras necesidades basados en la literatura disponible⁷, sus partes fueron compradas por catálogo y ensambladas en el laboratorio de espectroscopía láser del Instituto de Química de la UNAM.

Referencias

¹ Hecht, E., *Óptica*, 3ra edición, Addison Wesley Iberoamericana: Madrid, 2000, Cap 13

² Siegman, A. E., *Lasers*, University Science Books: Sausalito CA, **1986**, pp 43-49

³ Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier: Amsterdam, **1995**, Cap 3

⁴ a) Carter, R.L., *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons Inc: USA, **1998** b) Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L. *Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad*, México, Harla México, Oxford University Press, **1997**

⁵ Svelto, O., *Principles of Lasers*, 4th edition, Plenum Publishing Corporation, NY, 1998, pp 344-5, 383-5

⁶ a) Spence, D. E; Kean, P. N; Sibbett, W. **1991** *Opt. Lett.*, 16, 42. b) Spence, D. E; Evans, J. M; Sleat, W. E; Sibbett, W. **1991** *Opt. Lett.*, 16, 1762

⁷ Cerullo, G.; De Silvestri S.; Magni, V.; Pallaro, L. **1994** *Opt. Lett.*, 19, 807

Apéndice 2 Teoría de anisotropía de fluorescencia^{1 2}

La anisotropía de fluorescencia puede ser explicada al considerar una sola molécula. Si se asume que los momentos dipolares de transición y para la absorción y la emisión espontánea son paralelos y que esta molécula está orientada en un ángulo θ respecto al eje z, y un ángulo ϕ respecto al eje y. Aunque las moléculas en estado base están orientadas al azar en un solvente isotrópico, el primer objetivo es calcular la anisotropía observada para esta molécula en la ausencia de difusión rotacional. Las condiciones de dipolos paralelos, inmovilidad y orientación al azar del solvente facilitan la explicación del fenómeno.

Los fluoróforos se comportan como dipolos radiantes. La intensidad de la luz emitida por el dipolo es proporcional al cuadrado del vector proyectado sobre el eje de observación. Se puede racionalizar también que la radiación está polarizada a lo largo del momento de transición. La intensidad de fluorescencia que se observa a través de un polarizador es proporcional al cuadrado de la proyección del vector eléctrico del dipolo radiante sobre el eje de transmisión del polarizador.

Estas proyecciones están dadas por,

$$I_{para}(\theta, \varphi) = \cos^2 \theta$$

$$I_{perp}(\theta, \varphi) = \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi$$

E A2.1 y A2.2

Durante un experimento la solución contiene una gran cantidad de fluoróforos orientados al azar. La anisotropía es calculada al efectuar un promedio basado en la fotoselección de excitación y la forma en que estas moléculas contribuyen a la intensidad total.

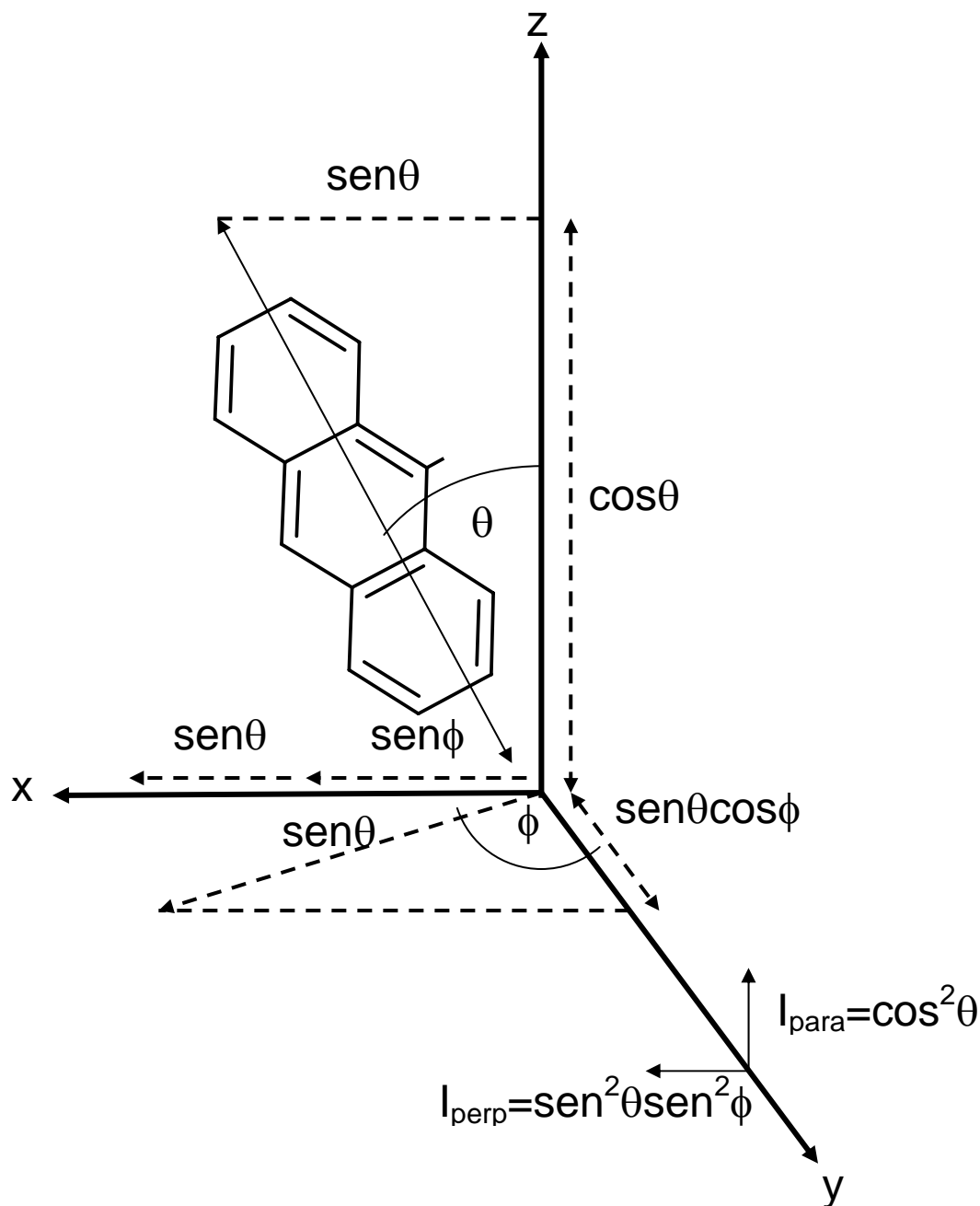


Figura A2.1 Intensidad de emisión para un fluoróforo en un sistema coordenado. El pulso de excitación se propaga sobre el eje y.

En primera instancia, se considera una excitación polarizada sobre el eje z. Esta excitación involucra a todas las moléculas que tienen un ángulo θ con respecto al eje y con igual probabilidad. Así, la población de fluoróforos excitados estará simétricamente distribuida alrededor del eje z. Cualquier

población de moléculas estarán orientadas con valores entre 0 y 2π con igual probabilidad. De esta manera podemos eliminar la dependencia de ϕ en la E de I_{perp} . El valor promedio de $\text{sen}^2\theta$ está dado por la expresión,

$$\langle \text{sen}^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \text{sen}^2\phi \cdot d\phi}{\int_0^{2\pi} d\phi} = \frac{1}{2} \quad \text{E A2.3}$$

Lo que redundará en los valores,

$$I_{\text{para}}(\theta) = \cos^2\theta \quad \text{E A2.4 y A2.5}$$

$$I_{\text{perp}}(\theta) = \frac{1}{2} \text{sen}^2\theta$$

Si se asume ahora que se observa un conjunto de fluoróforos orientados respecto al eje z con una probabilidad $f(\theta)$. La intensidad de fluorescencia medida para estas moléculas es de,

$$I_{\text{para}} = \int_0^{\pi/2} f(\theta) \cos^2\theta \cdot d\theta = k \langle \cos^2\theta \rangle \quad \text{E A2.6 y A2.7}$$

$$I_{\text{perp}} = \int_0^{\pi/2} f(\theta) \cos^2\theta \cdot d\theta = \frac{k}{2} \langle \text{sen}^2\theta \rangle$$

Donde $f(\theta) d\theta$ es la probabilidad de que el fluoróforo esté orientado entre θ y $d\theta$ y k es una constante del instrumento de medición. Si se utiliza la E A2.5 junto con la identidad $\text{sen}^2\theta = 1 - \cos^2\theta$, se llega a la expresión para la anisotropía r ,

$$r = \frac{3\langle \cos^2\theta \rangle - 1}{2} \quad \text{E A2.8}$$

De esta manera el valor de la anisotropía se determina por el valor promedio de $\cos^2\theta$, donde θ es el ángulo del dipolo de emisión relativo al eje z. Esto se debe a que la intensidad de I_{para} y de I_{perp} son proporcionales al cuadrado de la proyección del momento de transición individual sobre los ejes x y z como se muestra en la figura A2.1 El valor de r puede calcularse con una expresión utilizando I_{perp} y I_{para} experimentales,

$$r = \frac{I_{para} - I_{perp}}{I_{para} + 2I_{perp}} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$$

E A2.9

Es muy ilustrativo observar la relación entre r y θ . Para un fluoróforo orientado sobre el eje z con transiciones colineales a $\theta=0$, el valor de $r=1$. Sin embargo, no es posible obtener una población de estado excitados perfectamente orientados en una excitación óptica dentro de una solución homogénea. De esta manera, las anisotropías siempre serán inferiores a 1. El valor de anisotropía se anula cuando $\theta=54.7^\circ$, llamado ángulo mágico. Esto no significa que cada fluoróforo esté orientado a 54.7° o que rotó a 54.7° , sino que el promedio del valor de $\cos^2\theta$ es de $1/3$, donde θ es el desplazamiento angular entre los momentos de excitación y emisión. La ecuación asume que estos dos dipolos son colineales.

Ahora es necesario considerar que los momentos de transición de los fluoróforos rara vez son colineales.

La observación de fluorescencia requiere de la excitación de los fluoróforos. Cuando una muestra es iluminada con luz polarizada linealmente, las moléculas cuyos momentos de transición de absorción se encuentran sobre el mismo vector eléctrico de excitación (eje y de la figura A2.1) tienen la mayor probabilidad de absorción. El dipolo eléctrico de un fluoróforo no requiere estar alineado al eje z para absorber luz polarizada sobre el eje referido. La probabilidad de absorción es proporcional al $\cos^2\theta$, donde θ es el ángulo entre el dipolo de absorción y el eje z . Así, la excitación con luz polarizada resulta en una población de fluoróforos excitados distribuidos simétricamente alrededor del eje z . Este fenómeno es llamado fotoselección. Es de notar que la mayor parte de los estados excitados están cercanos al eje z y sólo algunos tienen sus momentos de transición orientados en el plano x - y . De las moléculas en solución

que tienen una distribución al azar en su estado base aquellas con un ángulo entre θ y $\theta+d\theta$ son proporcionales a $\sin\theta d\theta$. Esta cantidad es proporcional al área sobre la superficie de una esfera entre los ángulos θ y $\theta+d\theta$. Así, la distribución de moléculas en estado excitado por luz polarizada verticalmente dado por,

$$f(\theta) \cdot d\theta = \cos^2 \theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \quad \text{E A2.10}$$

La distribución de probabilidad mostrada en la E anterior determina el máximo de fotoselección que puede obtenerse al usar la excitación de 1 fotón en una solución isotrópica. La anisotropía es una función de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ (E A2.8) lo que permite su cálculo.

Para dipolos de absorción y emisión colineales, como son todos los mostrados en esta tesis, el valor máximo de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ está dado por,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \cdot f(\theta) \cdot d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) \cdot d\theta} \quad \text{E A2.11}$$

La sustitución de la E A2.8 en A2.11 da un valor de $\langle \cos^2 \theta \rangle = 3/5$ que con la E A2.8 nos da un valor de anisotropía de 0.4. Este es el valor teórico de anisotropía para dipolos de emisión y absorción colineales, es decir cuando no hay procesos que induzcan despolarización. Figura A2.2

El valor de I_{perp} es un tercio del valor de I_{para} ($I_{\text{para}}=3I_{\text{perp}}$). Es de notar que el valor de $r=0.4$ es considerablemente menor al valor de 1 para el fluoróforo orientado sobre el eje z. Experimentalmente E A2.8 se modifica por un valor de 2/5,

$$r = 2 \left(\frac{3(\cos^2 \beta) - 1}{2} \right) / 5 \quad \text{E A2.12}$$

Es importante señalar que el origen de luz polarizada puede ocurrir debido a reflexiones y esparcimientos ajenas a la fluorescencia. Por ejemplo en soluciones muy diluídas el valor de r es cercano a 1, lo que permite inferir que el adicional a la fluorescencia (0.4) es debido al esparcimiento del haz incidente en el solvente.

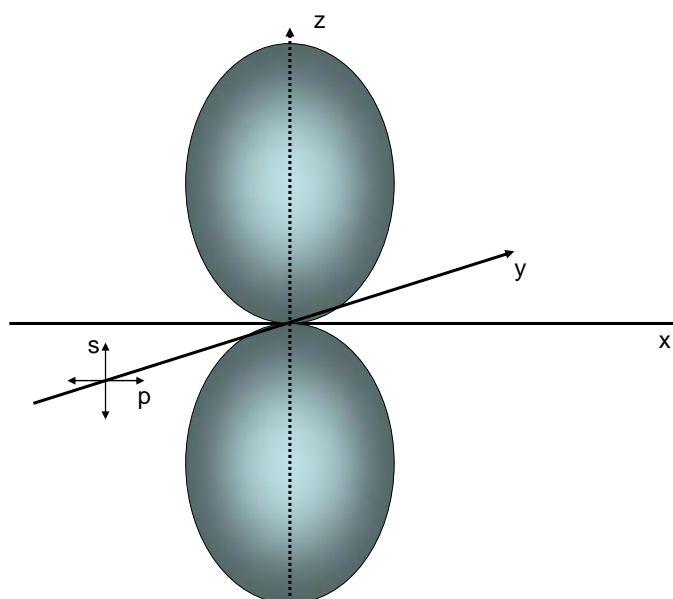


Figura A2.2 Distribución coseno cuadrado de la probabilidad de transición electrónica de las moléculas sometidas a luz polarizada sobre el eje z. Independientemente de la intensidad de la transición electrónica, la máxima probabilidad ocurre cuando el eje del momento dipolar de las moléculas están alineadas a la polarización del pulso de excitación y decae a cero siguiendo la razón $\cos^2\theta$, donde θ es el ángulo entre el plano de transición electrónica máxima (eje z) y el plano de polarización de la luz.

La anisotropía máxima de 0.4 cuando la absorción y la emisión son colineales es debido a la probabilidad de $\cos^2\theta$ respecto a la absorción molecular de la luz. Existen otros valores de anisotropía en función del ángulo β que forma el eje del momento dipolar de transición de la molécula que emite y el que absorbe mostrada en la tabla A2.1. Es de notar que el ángulo de 54.7° da una anisotropía de 0. Como ya se mencionó, este es el llamado ángulo mágico adonde se hacen mediciones de decaimiento de fluorescencia debido a que el efecto de difusión rotacional está ausente.

Tabla A.1 Valores de anisotropía a diferentes ángulos entre vector eléctrico y momento dipolar de transición de la molécula.

β (grados)	r
0	0.4
45	0.1
54.7	0
90	-0.20

¹ Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1999, 2da Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers N.Y.

² Guibault, G.G. *Practical Fluorescence*, 1990 2da Ed., CRC Press, U.S.A

Apéndice 3 Equipos utilizados en la realización de esta tesis

El Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química de la UNAM fue procurado y construido durante la realización de la presente tesis, bajo el proyecto CONACYT 42663-Q, un donativo del Consejo de la Investigación Científica de la UNAM y la donación de equipo del Dr. Ahmed Zewail del California Institute of Technology (Caltech). En este apéndice se hace una breve descripción de los componentes mecánicos y equipos instalados.

Mesa Óptica Antivibración. Marca Newport, modelo RS 1000-512-12. Soportes aislantes neumáticos ajustables modelo RL 2000-423.5. Esta mesa permite tener alta estabilidad mecánica en los sistemas ópticos, el oscilador y láser de bombeo. Las dimensiones de la mesa son 1.5 X 3.6 m y 30 cm de ancho. Peso total 1 tonelada, aproximadamente.

Láser de haz continuo de bombeo para el oscilador. Láser modelo Verdi V5 marca Coherent. Se emplea para inducir la inversión de población en el oscilador Ti:Za. Este láser es cw (*continuous wave*) con un cristal Neodimio:YVO (vanadato de itrio dopado con átomos de neodimio) como medio de ganancia que produce un modo transversal gaussiano de excelentes características. La potencia óptica es ajustable de 1 a 5 Watts y su estabilidad es de $\pm 0.2\%$. Una gran ventaja del láser es que utiliza una fuente de voltaje normal (110 volts) a diferencia de otras opciones, como el láser de Helio Argón que utiliza fuentes de alto voltaje y amperaje, siendo un poco más complicado de operar y de dar mantenimiento.

Oscilador Titanio-Zafiro.^{1 2 3} Los principios y detalles de operación del oscilador Titanio-Zafiro presentados en el apéndice A1 permitieron seleccionar el diseño, mandar manufacturar varias de sus partes y posteriormente ensamblarlo. En primer lugar el cristal Ti:Za tiene una longitud de 4 mm y dopaje de 0.15% en peso de Ti_2O_3 en Al_2O_3 , cortado en el ángulo de Brewster (ángulo de incidencia con reflejancia igual a cero con luz con polarización p). Dentro de la cavidad se hallan un par de prismas de sílice fundida cuyos ángulos de incidencia corresponden al ángulo de Brewster. Por último, el acoplador de salida tiene una transmitancia del 5% y los espejos tienen un recubrimiento dieléctrico que procura reflectancias mayores a 99.5%.

Etapa de retraso. Para definir el retraso temporal entre los pulsos de inicio y de prueba es necesario un posicionador de gran precisión. Se adquirió uno marca Newport, modelo M-IMS600CCHA con resolución de movimiento de 0.1 μm , desplazamiento total de 600 mm y rapidez de cambio de 200 $mm \cdot s^{-1}$. Para su operación, se adquirió un controlador electrónico modelo ESP6000-SYS-1.

Cristales para óptica no lineal. La generación de segundo armónico (SH), la suma de frecuencias utilizadas en la técnica de fluorescencia utilizan cristales β BBO (beta borato de Bario). Uno de estos es empleado para la generación del SH, tiene un corte de 29° (ángulo entre el eje principal del cristal y la cara del mismo). Para la suma de frecuencias se compró un cristal del mismo material con corte a 45° . Las especificaciones del corte resultan de la longitud de onda óptima del pulso del oscilador (800 nm). Todos los cristales tienen las mismas dimensiones 5 X 5 X 0.5 mm y están recubiertos con película antirreflejante

adecuada. Los cristales se compraron a Castech Inc California USA. Ver apéndice A4.

Espejos parabólicos. El par de espejos (marca Melles-Griot) utilizados para captar la fluorescencia y reenfoclarla en el cristal de suma de frecuencias, tienen foco distinto. El primero es del foco más corto posible para coleccionar la mayor cantidad de fotones emitidos espontáneamente de la muestra, $f = 10.2$ mm, modelo 02POA11. El segundo se buscó fuera de foco lo más grande posible para abatir al máximo la dispersión angular sobre el cristal β BBO, $f = 59.7$ mm, modelo 02POA017. Ambos espejos tienen un recubrimiento a base de rodio de alta reflectancia a las longitudes de onda UV-vis.

Monocromador y detector. Para aislar la señal de fluorescencia (intensidad correspondiente a fotones individuales) proveniente de la suma de frecuencias ($V_{\text{señal}}$) del ruido proveniente de múltiples fuentes de radiación, se utilizó un monocromador doble que consiste de dos monocromadores donde la ranura de entrada de uno coincide con el de salida del otro. La marca de estos es ORIEL modelo 77250 con rejillas de difracción de 1200 líneas por mm y transmisión óptima a 250 nm. La señal aislada es detectada por un tubo fotomultiplicador (PMT) marca ORIEL modelo 77341 alimentado por una fuente de poder de 0 a 2000 volts modelo 70705.

Integrador de señales⁴ (*gated integrator and averager*). La señal eléctrica (corriente en un circuito eléctrico que define un voltaje) obtenida del PMT tiene un comportamiento pulsado y por ello es necesario censar el voltaje con un integrador de señales, previo a su procesamiento. El aparato, marca Stanford

Research Systems y modelo SR250, toma el nivel de la señal del detector, lo amplifica y lo mantiene constante hasta el siguiente ciclo del experimento. La fuente de poder del equipo es de la misma marca, modelo SR820 (módulo básico para integradores “NIM mainframe and display”) contiene indicadores digitales y analógicos del voltaje amplificado.

Amplificador de señales moduladas (*Lock In*)⁵. La intensidad de la frecuencia de la señal puede ser muy pequeña con mucho ruido de diversas fuentes. Por ello es necesario recurrir a la amplificación de señales moduladas³, donde el tren de pulsos de inicio se bloquea periódicamente con un obturador alternante del haz luminoso (optical chopper, en inglés). De esta manera es posible impedir el paso de cierto número de pulsos y permitir el paso de otro tanto, registrando una señal modulada de fluorescencia, por ejemplo si se impide el paso de uno de cada tres pulsos (o un múltiplo de ellos) se obtendrá una señal modulada a 0.333 kHz. La amplificación de señales moduladas (Lock-in amplifier, en inglés) se trata brevemente en el apéndice A6.

Tarjeta de conversión analógico a digital. La señal proveniente del amplificador es digitalizada a una velocidad de 2 GHz para su almacenaje. Para ello se utiliza una tarjeta marca National Instruments, modelo 778627-01 (NI PCI 6014 Basic Multifunction I/O & NI-DAQ) programable.

Referencias

¹ Christov, I. P., Stoev, V. D., Murnane, M. M., Kapety, H. C. **1996** *Opt. Lett.*, 21, 1493

² G. Cerullo, S. De Silvestri, V. Magni, and L. Pallaro, **1994**, *Opt. Lett.* 19, 807

³ Peón, J., Hess, G.C., Pecourt, J.L., Yuzawa, T., Kohler, B., **1999** *J. Phys. Chem. A*, 103, 2460

⁴ <http://www.thinksrs.com/products/SR250.htm>

⁵ <http://www.thinksrs.com/mult/SR810830ec.htm>

Apéndice 4 Condición de ajuste de fases (*phase matching*)

Una onda electromagnética (OEM) se propaga al entrar a un cristal siguiendo la ecuación de propagación.

$$E(t,x) = A(t,x) \exp [j (\omega_0 t - \kappa x)] \quad \text{E A4.1}$$

Donde, ω_0 frecuencia angular, κ número de onda angular (módulo del vector unitario \mathbf{k} , con la dirección de propagación de la OEM), t tiempo y x distancia dentro del cristal.

Si la intensidad del campo eléctrico es suficientemente alta ($10^{12} \text{ W cm}^{-2}$) se induce una polarización en el medio. La polarización se refiere al momento dipolar por unidad de volumen, inducido por un campo eléctrico en el medio, que en este caso es oscilatorio. Las moléculas que componen el material vibran alejándose y acercándose entre sí. La polarización de las moléculas induce una radiación de disipación de la energía en todas direcciones que se propaga siguiendo una ecuación llamada ecuación de polarización,

$$P = \varepsilon_0 (\chi E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \chi^{(n)} E^n) \quad \text{E A4.2}$$

Donde, P polarización, ε_0 permitividad del vacío, E campo eléctrico inducido, $\chi^{(i)}$ susceptibilidad de orden i (dependiente de la polarizabilidad del medio).

La polarización inducida por $\chi^{(2)}$, P^{NL} , puede escribirse,

$$P^{NL} = 2\varepsilon_0 d E^2 \quad \text{E A4.3}$$

Con los términos superiores de $\chi^{(i)}$ con valor de cero. Entonces para la polarización inducida de segundo orden tenemos un factor de proporcionalidad multiplicado por el cuadrado del campo eléctrico que le da origen.

Si desarrollamos la ecuación A4.3 obtenemos,

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot (E + E^*)^2 \quad \text{E A4.4}$$

Es de observarse que el cuadrado del campo eléctrico se refiere al cuadrado del complejo conjugado. Si sustituimos la ecuación del campo eléctrico obtenemos la siguiente expresión,

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E \exp i(\omega t - kx) + E \exp -i(\omega t - kx))^2 \quad \text{E A4.5}$$

$$P_{NL} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot [E^2 \exp i(2\omega t - 2kx) + 2E^2 + E^2 \exp -i(2\omega t - 2kx)] \quad \text{E A4.6}$$

La expresión anterior implica que existirán dipolos irradiando a una frecuencia 2ω a una nueva OEM con la ecuación siguiente,

$$E_{2\omega}(t) = E_{2\omega} \exp i(2\omega t - k_{2\omega} x) \quad \text{E A4.7}$$

La onda de propagación de la polarización P_{NL} que avanza en el medio tiene un número de onda igual a $2k_\omega$, en tanto que la frecuencia 2ω de la OEM irradiada debido a esta polarización se propagará a su propio número de onda $k_{2\omega}$.

Si tomamos l como la distancia hacia dentro del cristal, la fase de la onda de polarización es igual a,

$$\varphi_{P_{NL}} = -2k_\omega \cdot l \quad \text{E A4.8}$$

En tanto que la fase de la OEM irradiada al inicio del cristal tendrá la suya,

$$\varphi_{2\omega} = -k_{2\omega} \cdot l \quad \text{E A4.9}$$

Entonces, si el factor que multiplica a l en la ecuación de polarización es diferente respecto de la OEM irradiada, esto es $2k_\omega \neq k_{2\omega}$. La OEM irradiada al inicio del cristal estará desfasada con la irradiada a la distancia l , por lo que ocurrirá una interferencia destructiva a lo largo del cristal.

Para que todas las OEM que se irradian por polarización a lo largo del cristal conserven una fase idéntica se requiere que los factores mencionados sean iguales, es decir que $2k_{\omega} = k_{2\omega}$.

Solamente cuando la igualdad se cumple habrá una interferencia constructiva en todas las OEM generadas en cualquier punto del cristal por lo que se genera una OEM neta a la frecuencia 2ω . Esto se conoce como generación del segundo armónico (SHG, *second harmonic generation* por sus siglas en inglés).

Ahora bien, dado que la condición de fases implica que $2k_{\omega} = k_{2\omega}$ por definición,

$$2\left(\frac{\omega \cdot \eta(\omega)}{c}\right) = \left(\frac{2\omega \cdot \eta(2\omega)}{c}\right) \quad \text{E A4.10}$$

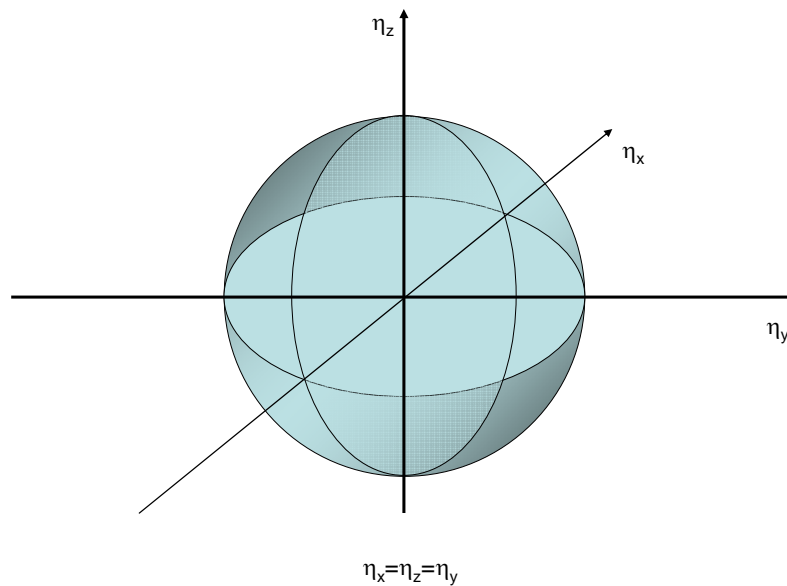
Por lo tanto se requiere de un material con índice de refracción distinto para cada longitud de onda. Esta condición no se puede alcanzar con un material isotrópico como el vidrio que tiene un índice de refracción único, sino con un material birrefringente, con dos índices de refracción según su orientación.

Un arreglo cristalino puede ser pensado como una estructura regular con un índice de polarización específico generado por la disposición intrínseca de los átomos que lo componen, llamada celda unitaria primitiva. En óptica esto se manifiesta en el índice de refracción manifestada por un haz luminoso. Bajo esta perspectiva los cristales son clasificados como isotrópicos o anisotrópicos.

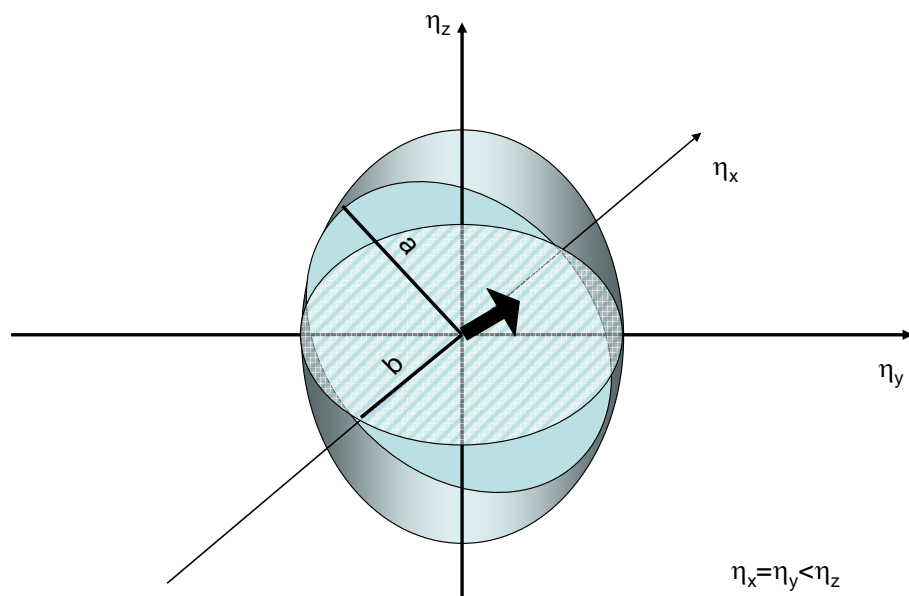
Los cristales isotrópicos tienen un índice de refracción igual para cualquier polarización de la luz. En el esquema A4.1 se representa el valor del

índice de refracción (para una λ de referencia) desde el origen en un sistema de coordenadas x,y,z , para un medio isotrópico. Si se barre el índice de refracción en cada uno de los tres planos se forma una superficie de revolución, llamado elipsoide de Fresnel, en este caso una esfera. La birrefringencia, entendida como la diferencia de refracción respecto a la polarización de la onda luminosa incidente al material, es de cero.

Los cristales isotrópicos son aquellos con estructura isométrica, como la cúbica del cloruro de sodio o tetraédrica del diamante, que presenta la misma densidad electrónica independientemente de la orientación del vector eléctrico de la luz incidente.

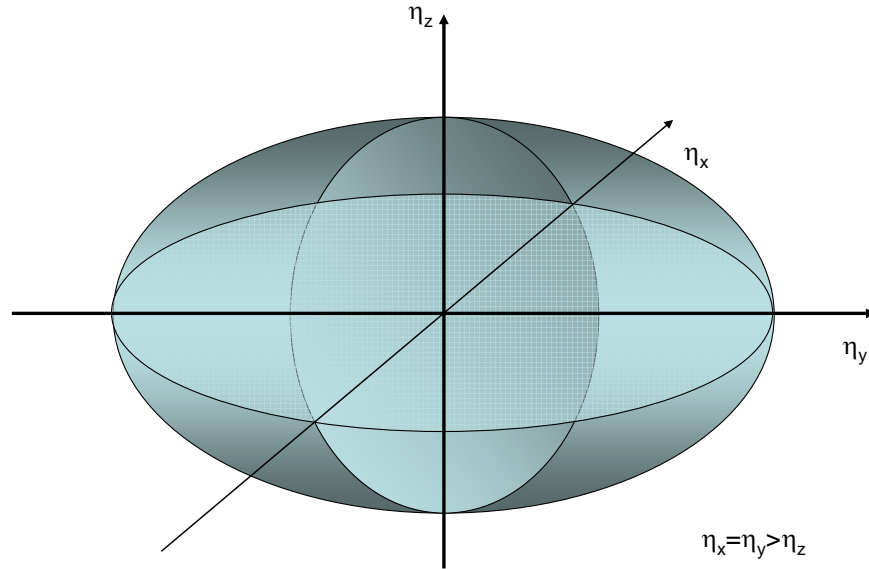


Esquema A4.1 El índice de refracción en un cristal isotrópico es descrito por una esfera. Se dice que un material de este tipo tiene birrefringencia de cero ya que un haz de luz propagándose con cualquier polarización sufre una refracción diferencial nula.



Esquema A4.2 Elipsoide de Fresnel para un cristal anisotrópico positivo. La flecha indica la dirección de propagación de un haz de luz que pasa por el origen. Las líneas a y b son los semiejes de la elipse perpendicular a la dirección de un haz de luz (denotada por una flecha) que pasa por el origen. El eje de revolución (η_z) se conoce como eje óptico.

En un cristal anisotrópico, esquema A4.2, uno de los ejes tiene un índice de refracción distinto a los otros dos, llamado eje óptico, en torno al cual se forma el elipsoide de Fresnel. A partir de un rayo de luz (flecha negra en el esquema A4.2) con una dirección arbitraria que pasa por el origen, se puede trazar una elipse cuya superficie es perpendicular a la dirección del rayo. El semieje menor **b** de la elipse trazada también se conoce como eje corto o eje rápido, ya que allí el índice de refracción es menor y el haz luminoso se propaga más aprisa que sobre el semieje mayor **a**. La birrefringencia está definida por la diferencia entre el eje extraordinario (índice distinto) y el eje ordinario (índice idéntico). Cuando la birrefringencia es positiva se dice que es un cristal positivo, y viceversa. El elipsoide de Fresnel de un cristal negativo se representa en el esquema A4.3.



Esquema A4.3 Cristal anisotrópico uniaxial negativo. El valor de η_x y η_y (η_O) es idéntico y mayor al de η_z (η_E). La birrefringencia ($\eta_E - \eta_O$) es negativa. A este tipo pertenece el cristal β BBO utilizado en el sistema de dinámica de fluorescencia.

Mezcla de frecuencias (*wave mixing*)

En forma general, a cierta posición l la OEM incidente en el cristal sufre un cambio en su número de onda dado por,

$$\kappa(\eta(l)) = \omega_0 \eta(l) c^{-1} \quad \mathbf{E A4.11}$$

La propagación de la polarización en el medio es de la forma **A4.2** donde el segundo término es diferente de cero. Para un par de OEM de nuestro interés podemos escribir la ecuación de campo eléctrico,

$$E(t) = E_1 \cdot \exp(i\omega_1 t) + E_2 \cdot \exp(i\omega_2 t) + c.c. \quad \mathbf{E A4.12}$$

Donde *c.c* se refiere complejo conjugado. El término de segundo orden de la onda de polarización en el medio será,

$$P^{(2)}(t) \propto \sum \chi^{(2)} n_0 E_1^{n_1} E_2^{n_2} \cdot \exp i(m_1 \omega_1 + m_2 \omega_2) t + c.c. \quad \mathbf{E A4.13}$$

En este caso los índices pueden tomar los siguientes valores,

$$(n_0, n_1, n_2, m_1, m_2) = (1, 2, 0, 2, 0), (1, 0, 2, 0, 2), (2, 2, 0, 0, 0), (2, 1, 1, 1, -1), (2, 1, 1, 1, 1)$$

E A4.14

Las seis combinaciones resultantes (n_y, m_x) representan al segundo armónico de E_1 , el segundo armónico de E_2 , las señales rectificadas ópticamente de E_1 y E_2 , la diferencia de frecuencias entre E_1 y E_2 , y la suma de frecuencias de E_1 y E_2 , respectivamente.

Si un cristal (u otro medio con propiedades de óptica no lineal) es bombeado sobre E_1 o E_2 , éste radiará un campo E_3 con una frecuencia angular,

$$\omega_3 = m_1\omega_1 + m_2\omega_2 \quad \textbf{E A4.15}$$

Cuyo número de onda angular a cada posición l sobre el cristal es,

$$\kappa_3 = \eta(\omega_3)\omega_3 \cdot c^{-1} \quad \textbf{E A4.16}$$

La interferencia constructiva y, por ende, el aumento de la intensidad del campo E_3 , ocurrirá sólo cuando se cumpla la relación,

$$\kappa_3 = m_1\kappa_1 + m_2\kappa_2 \quad \textbf{E A4.17}$$

La ecuación A4.17 se conoce como condición de ajuste de fases y es satisfecha según la orientación (ángulo) del eje óptico del cristal con las OEM incidentes. Por razones históricas cada OEM recibe los nombres de pump, signal e idler en orden decreciente de frecuencia,

$$\kappa_{pump} = m_1\kappa_{signal} + m_2\kappa_{idler} \quad \textbf{E A4.18}$$

Como ya se ha comentado, un cristal uniaxial negativo tiene tres ejes, dos de los cuales reciben el nombre de ordinarios (o), y un tercero extraordinario (e). Se utilizan varios esquemas para la orientación de la polarización del haz incidente sobre el medio ópticamente no lineal. Si el campo *idler* y *signal* tienen la misma polarización sobre el eje ordinario, se le llama ajuste de fases Tipo I, si, de otra manera, son perpendiculares entre sí, reciben la denominación de

tipo según la combinación o-e que corresponda. En la tabla A4.1 se muestran los esquemas de ajustes de fase según la convención referida.

Tabla A4.1 Tipos de ajuste de fase

Polarización sobre eje ordinario (o) extraordinario (e)			Ajuste de fases
Pump	Signal	Idler	
e	o	o	Tipo I
e	o	e	Tipo II
e	e	o	Tipo III
e	e	e	Tipo IV
o	o	o	Tipo V
o	o	e	Tipo VI
o	e	o	Tipo VII
o	e	e	Tipo VIII

Los cristales más comunes para óptica no lineal son uniaxiales negativos. A su vez, en estos cristales el ajuste de fases tipo I y II es el más común. En cristales uniaxiales positivos, los tipos VII y VIII son los más usados. Los tipos I y II son esencialmente equivalentes excepto que los nombres signal e idler son intercambiados cuando el primero tiene una longitud de onda mayor que la segunda. Por esta razón a veces se nombran IIA y IIB. Los esquemas V a VIII son poco comunes en comparación al I y II.

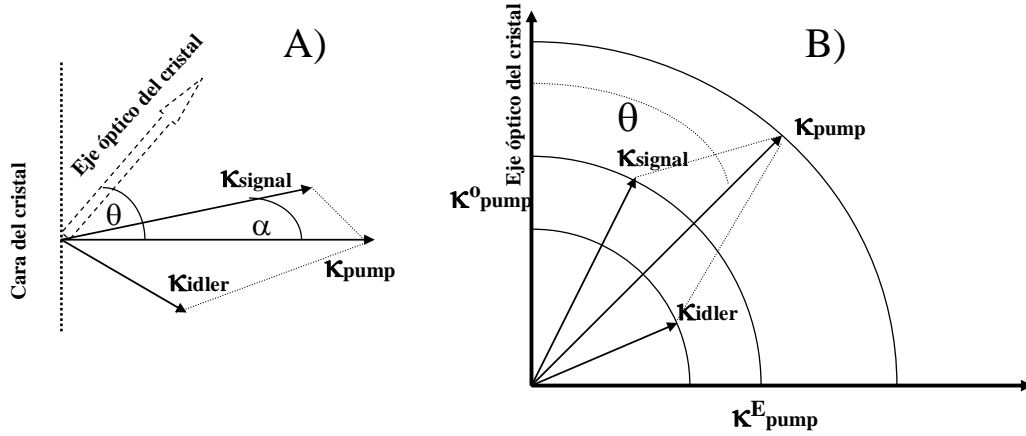
Uno de los efectos indeseables al ajustar la orientación (ángulo) del cristal es que las frecuencias involucradas no se propagan colinealmente. Esto debido al hecho de que la OEM (e) que se propaga por un medio birrefringente tiene una dirección κ (definida por el vector de Poynting) que no es paralela al vector de propagación de la polarización. Esto provoca que el haz “salga” (*walkoff*) y se limite la eficiencia de conversión de óptica no lineal. Existen dos métodos de ajuste de fases que impiden este efecto al forzar que todas las frecuencias se propaguen a 90° respecto al eje óptico del cristal. Uno de ellos es el ajuste de temperatura y el otro cuasiajuste de fases (*quasi phase matching*). Este efecto es despreciable en el ajuste de fase de las dos técnicas de óptica no lineal utilizadas en la realización de esta tesis.

El cristal β -BBO se utiliza tanto para generar el segundo armónico del pulso de inicio como generar la señal de fluorescencia por suma de frecuencias utilizando un esquema de ajuste de fases del tipo I. Los planos de polarización de los campos eléctricos de los haces *signal* y *idler* son perpendiculares al eje óptico del cristal y, por ello, la magnitud de sus vectores de propagación será independiente de la orientación del mismo. Sin embargo, la polarización del campo *pump* es paralelo al eje óptico del cristal y por ello la magnitud del vector de propagación κ_{pump} será función del ángulo θ entre el mismo vector y el eje óptico del cristal (esquema A4.4). La relación de ajuste de fases a un ángulo fijo θ es función de α , el ángulo entre el campo *signal* y *pump*.

La relación energética señala que a partir de un fotón ($h\nu_{pump}$) se generan dos. Uno de ellos con energía $h\nu_{signal}$ y otro $h\nu_{idler}$ para cumplirse,

$$V_{idler} = V_{pump} - V_{signal} \quad \mathbf{E\ A4.19}$$

Los valores de κ_{idler} y κ_{signal} se calculan obteniendo el valor del índice de refracción sobre cada eje (ordinario y extraordinario) con la ecuación de Sellmeyer¹ para el cristal β -BBO ($n(\lambda)$ con λ en μm ver E A4.20).



Esquema A4.4 A) Orientación entre la cara del cristal, su eje óptico y los vectores de propagación *pump*, *signal* e *idler* (en orden decreciente de frecuencia). B) La relación de ajuste de fases entre los tres vectores a un ángulo θ fijo. $\kappa_{\text{pump}}^{\text{O}}$ y $\kappa_{\text{pump}}^{\text{E}}$ son la proyecciones del vector κ_{pump} sobre el eje extraordinario y ordinario respectivamente.

$$\eta_0 = \left(2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2 \right)^{1/2} \quad \text{E A4.20}$$

$$\eta_E = \left(2.3753 + \frac{0.01224}{\lambda^2 - 0.01667} - 0.01516\lambda^2 \right)^{1/2}$$

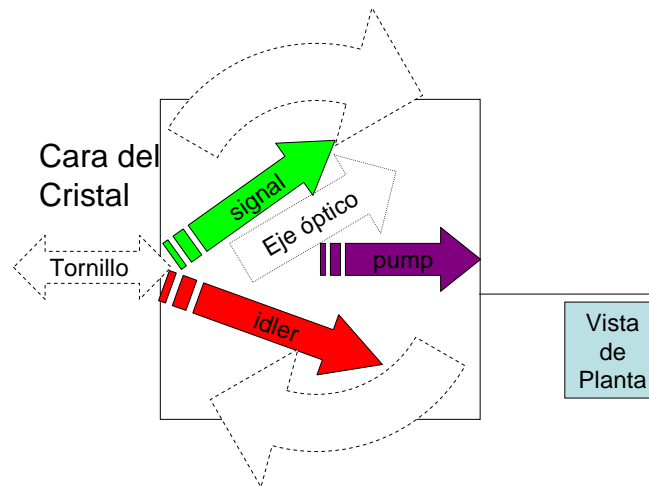
Con los valores de κ_{signal} , κ_{idler} y α es posible obtener κ_{pump} utilizando la ley de cosenos. El ángulo θ se obtiene por la expresión de la elipse $\eta_E(\theta)$ definida por κ_b que es una ecuación paramétrica (E A4.21)

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \left[\sqrt{\frac{[\kappa_b(\theta)]^2 - \kappa_O^2}{\kappa_E^2 - \kappa_O^2}} \right] = \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \left[\sqrt{\frac{[\eta_E(\theta)]^2 - \eta_O^2}{\eta_E^2 - \eta_O^2}} \right] \quad \text{E A4.21}$$

κ_O , κ_E , κ_b son las proyecciones del vector de propagación κ_{pump} sobre el eje perpendicular al eje óptico del cristal, sobre el eje óptico del cristal y sobre el plano que forman κ_{signal} y κ_{idler} , respectivamente (Esquema A4.4 B). θ también puede expresarse con los respectivos valores del índice de refracción (E A4.21).

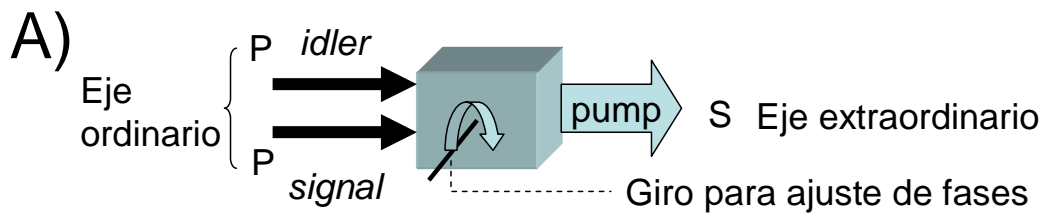
Para un ángulo α de 3.5° se cumple la condición de ajuste de fases con un valor fijo θ igual a 29° para generar el segundo armónico del fundamental en un intervalo de 750-900 nm, intervalo posible de la longitud de onda central de los pulsos provenientes del oscilador.

En el laboratorio se utiliza el cristal β -BBO (β -BaB₂O₄, beta borato de bario) para la generación del segundo armónico y generar una mezcla de frecuencias entre el pulso de compuerta y el de fluorescencia para generar la señal en la técnica de detección de Fluorescencia por Suma de Frecuencias. Ver esquema A4.5.

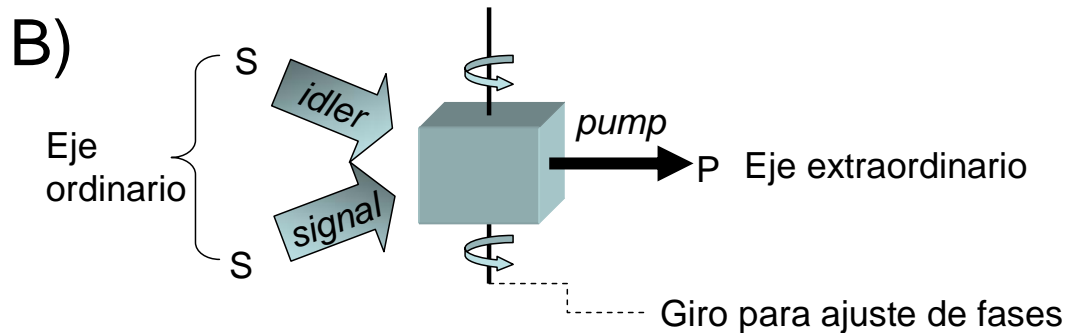


Esquema A4.5 En vista de planta, el haz *signal* y *idler* están en ángulo al entrar a la cara del cristal para generar el haz *pump* y satisfacer el ajuste de fases al variar tanto el ángulo como la posición del cristal (flechas punteadas). Así, el eje óptico del cristal es cambiado en algunos grados.

Operacionalmente, la generación del segundo armónico se representa en el esquema A4.6 A) donde la polarización del pulso fundamental es P al provenir del oscilador. En este caso, ambas OEM, idler y signal, son paralelas entre sí y de la misma frecuencia. Además inciden de forma perpendicular a la cara del cristal, el cual fue cortado a 29° para cumplimentar el ajuste de fases a la longitud de onda referida. El mismo cristal puede ser utilizado para una OEM fundamental de frecuencia distinta al variar ligeramente el ángulo de incidencia normal a la cara del cristal por medio de una montura móvil.



Generación del segundo armónico



Esquema para suma de frecuencias

Esquema A4.6 Ajuste de fases Tipo I en el cristal β BBO. A) La generación del segundo armónico (*pump*) sobre el eje extraordinario del cristal involucra que la polarización del pulso fundamental (*idler* y *signal*) corran sobre el eje óptico ordinario. El fundamental tiene polarización P, y la optimización del ajuste de fases se hace girando el cristal sobre un eje horizontal, perpendicular al eje óptico del cristal. Los tres pulsos son colineales. B) Para la suma de frecuencias la orientación del cristal se gira 90° . Ahora los pulsos *idler* y *signal*, con polarización S y que corren sobre el eje ordinario, no son colineales con objeto de separarlos posteriormente. La orientación del ajuste de fases se optimiza al girar el cristal sobre el eje vertical, cambiando el eje óptico respecto a la cara del cristal y optimizar la suma de frecuencias, *pump*, con polarización P.

En el esquema A4.6 B) el cristal está rotado 90° . Ahora los pulsos *idler* y *signal* se propagan con polarización S no colinealmente. El pulso *pump* se genera con polarización P y es separado fácilmente del resto de los otros dos pulsos para ser introducido al sistema de detección. El cristal está cortado a 42° , para generar un pulso de tercer armónico de 266 nm con *idler* y *signal* de 800 nm y 400 nm, respectivamente. La optimización del ajuste de fases se da al rotar el cristal sobre el eje vertical. Para ello el giro de la montura está graduada a mitades de grado y tiene un tornillo con décimas de milímetro de precisión para acercar y retrasar la posición del cristal, pues al variar el ángulo para satisfacer el ajuste de fases para longitudes de onda muy distintas de las que el cristal está diseñado (800 nm (*idler*) y 400 nm (*signal*)), el punto de cruce de ambos pulsos puede salir de la cara del cristal (ver esquema A4.5).

¹ Dimitriev, V.G., Gurzaydan, G.G., Mikogosyan, D.H., **1997**, *Handbook of nonlinear optical crystals*, segunda edición, Springer Verlag, Berlín.

Apéndice 5 Desconvolución de la señal de fluorescencia

La señal obtenida durante los experimentos es resultado de una convolución de varias funciones. Para obtener los parámetros es necesario hacer un ajuste sobre la señal. En primer lugar se analizará la convolución de dos funciones y su tratamiento para descomponerla. Más adelante se introducirá la función correspondiente a la Suma de Frecuencias.

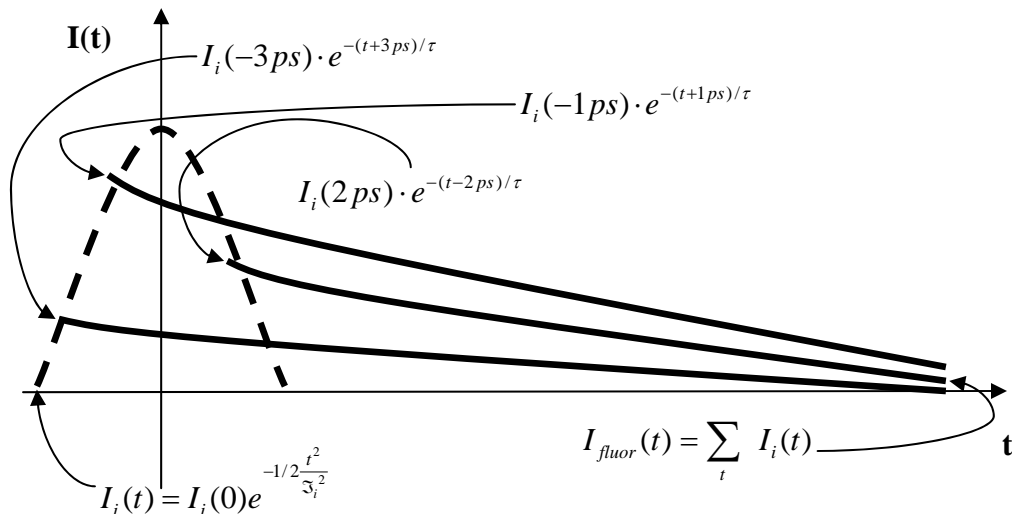
Convolución de dos funciones: $f(t)$, $g(t)$

$$(g \otimes f)(t) \equiv \int_{t'=-\infty}^{t'=\infty} f(t') \bullet g(t-t') dt' \quad \text{E A5.1}$$

Para evaluar la convolución de $g(t)$ con $f(t)$ se hacen los siguientes pasos:

1. Las funciones se expresan en términos de la variable auxiliar t'
2. La función $g(t')$ es reflejada respecto al eje de ordenadas, (se reemplaza t' por $(-t')$).
3. La función resultante en el paso 2 es desplazada la distancia t sobre el eje de las abscisas, (se reemplaza t' por $(t'-t)$).
4. Se expresa la integral sobre el tiempo.

La intensidad de la fluorescencia como función del tiempo inducida por excitación con un pulso de luz corresponde a la convolución de la función de decaimiento de la fluorescencia con la función $I_i(t)$ de intensidad del pulso de inicio.



Esquema A5.1 Descomposición del pulso de inicio en función de la fluorescencia inducida en la muestra. $2\mathfrak{S}_i^2$ como el FWHM del pulso de inicio y τ como el tiempo de decaimiento intrínseco de fluorescencia.

En el **esquema A5.1** se muestra con línea punteada al pulso de inicio que da origen a la fluorescencia de la muestra. Cada línea continua representa la fluorescencia inducida a distintos tiempos cada una con una rapidez característica. Se puede representar la suma de todos los fotones provenientes del total de estados excitados a distintos tiempos por medio de la siguiente

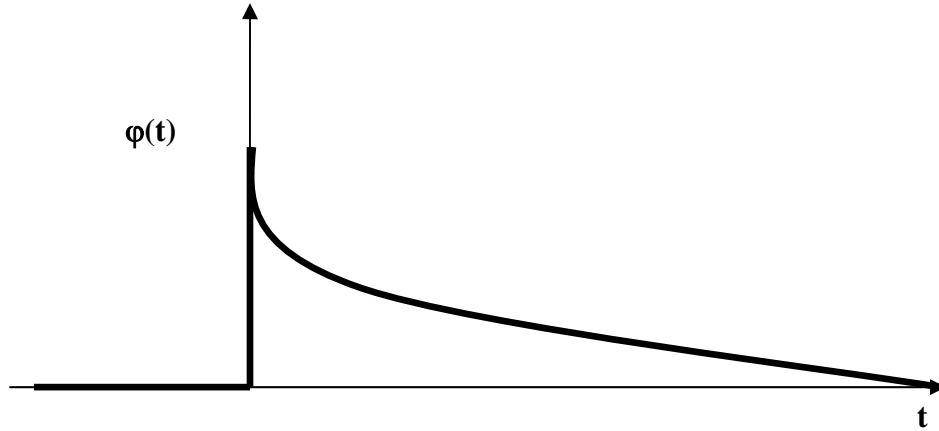
integral:
$$I(t)_{fluor} = \int_{t'=-\infty}^{\infty} I_i(t') \cdot e^{-(t-t')/\tau} dt' \quad \text{E A5.2}$$

Donde t' es una variable auxiliar.

El calcular $I_{fluor}(t)$ es equivalente a calcular la convolución de la función $I_i(t)$ con la función $\varphi(t)$ con los siguientes valores para cada rango de t :

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= e^{-t/\tau}, t \geq 0 \\ \varphi(t) &= 0, t < 0 \end{aligned} \quad \text{E A5.3}$$

La representación de la función $\varphi(t)$ se muestra en el siguiente esquema,



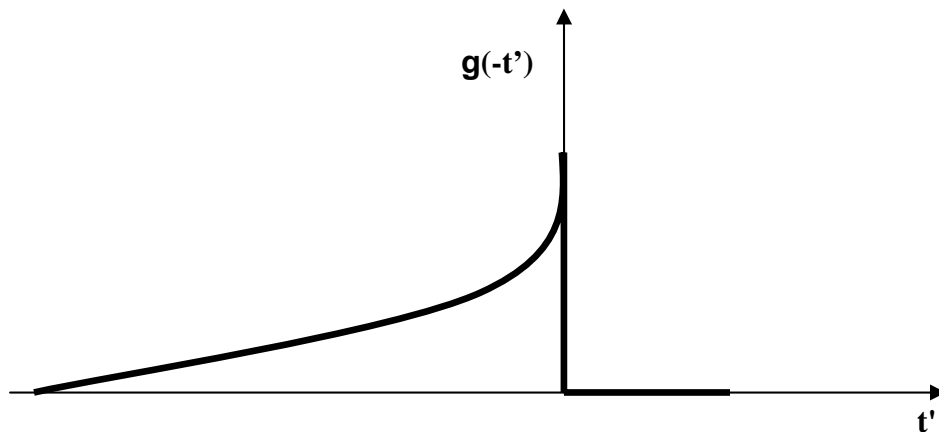
Esquema A5.2 Representación de la función $\varphi(t)$ acotada por los valores de dominio expresados en las ecuaciones A5.3.

Al efectuar los cuatro pasos de análisis de la convolución tenemos:

$$1. \quad g(t') \begin{cases} = e^{-t'/\tau}, & t' \geq 0 \\ = 0, & t' < 0 \end{cases}, \quad f(t') = e^{-(t')^2/2 \cdot 2\mathfrak{S}_i^2} \quad \text{E A5.4}$$

$$2. \quad g(t') \begin{cases} = e^{t'/\tau}, & t' \leq 0 \\ = 0, & t' > 0 \end{cases} \quad \text{E A5.5}$$

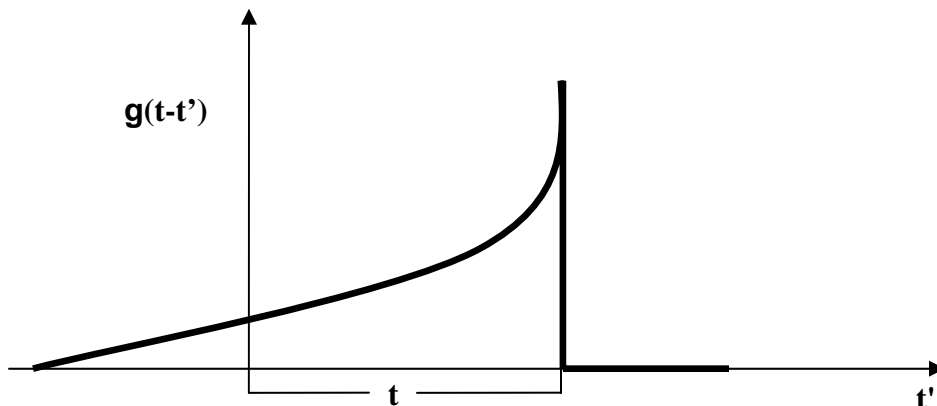
$2\mathfrak{S}_i^2$ es el FWHM del pulso de inicio. Como se muestra abajo,



Esquema A5.3 Cambio del signo de la variable de acuerdo a los dos primeros pasos en el análisis de convolución de funciones en la detección de fluorescencia.

$$3. \quad g(-(t'-t)) \equiv g(t-t') \begin{cases} = e^{(t'-t)/\tau}, & t' \leq t \\ = 0, & t' > t \end{cases} \quad \text{E A5.6}$$

Es decir la traza del gráfico se desplaza la cantidad t sobre el eje de las abscisas, como se muestra abajo.

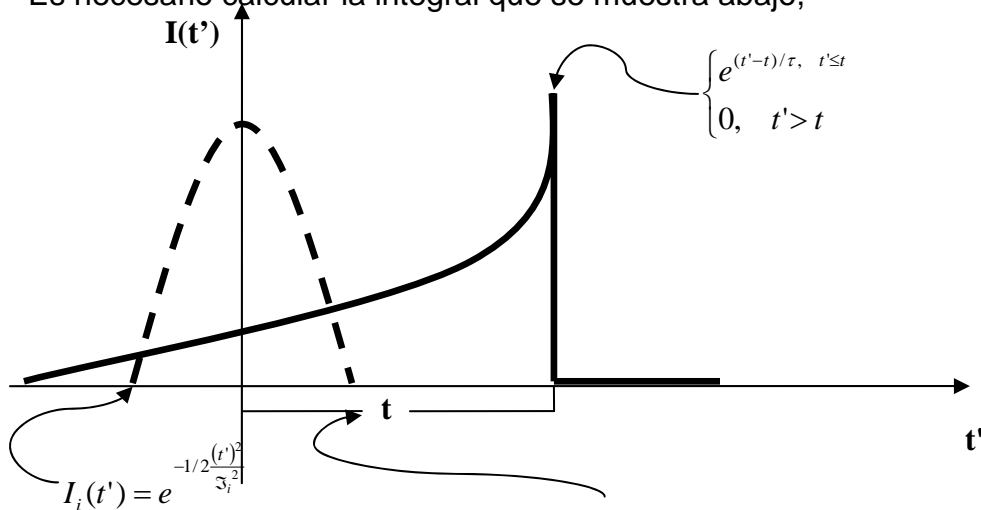


Esquema A5.4 Desplazamiento de $g(t)$ al efectuar el paso 3 en el tratamiento de la convolución de funciones de fluorescencia.

Así, para evaluar la convolución al tiempo t ,

$$I_{fluor}(t) = (\varphi \otimes I_i)(t) \quad \text{E A5.7}$$

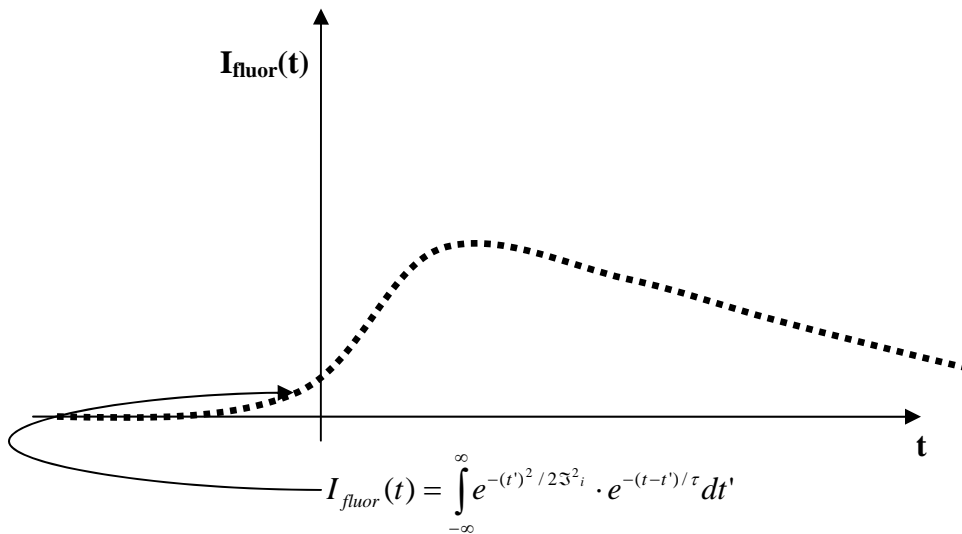
Es necesario calcular la integral que se muestra abajo,



$$I_{fluor}(t) = (\varphi \otimes I_i)(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_i(t') \cdot \varphi(t-t') dt'$$

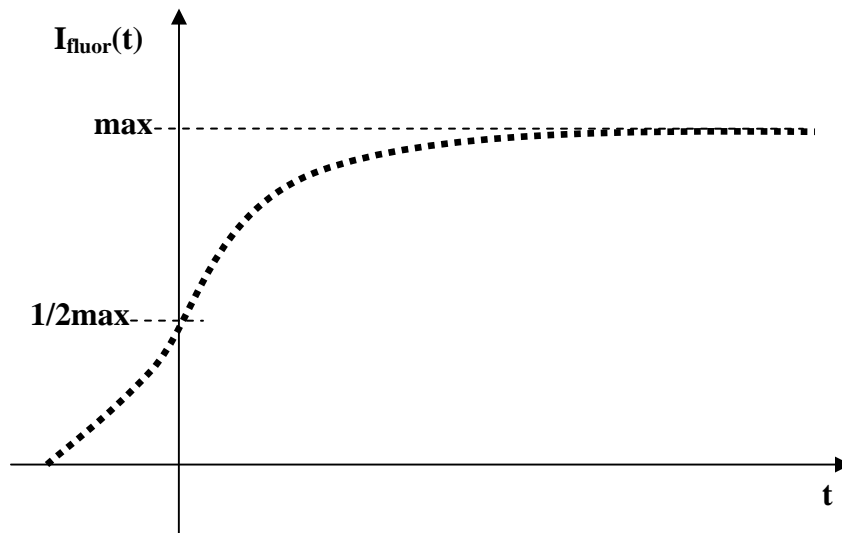
Esquema A5.5 Integral para evaluar la convolución de la función del pulso de inicio y la función de fluorescencia.

El resultado de la convolución de estas dos funciones es otra función producto de dos exponenciales, tal como se muestra abajo,



Esquema A5.6 Resultado de integrar las funciones del pulso de inicio y fluorescencia, se obtienen dos exponenciales convolucionadas.

La forma de la convolución cuando $\tau \gg \tau_i$ se muestra abajo,

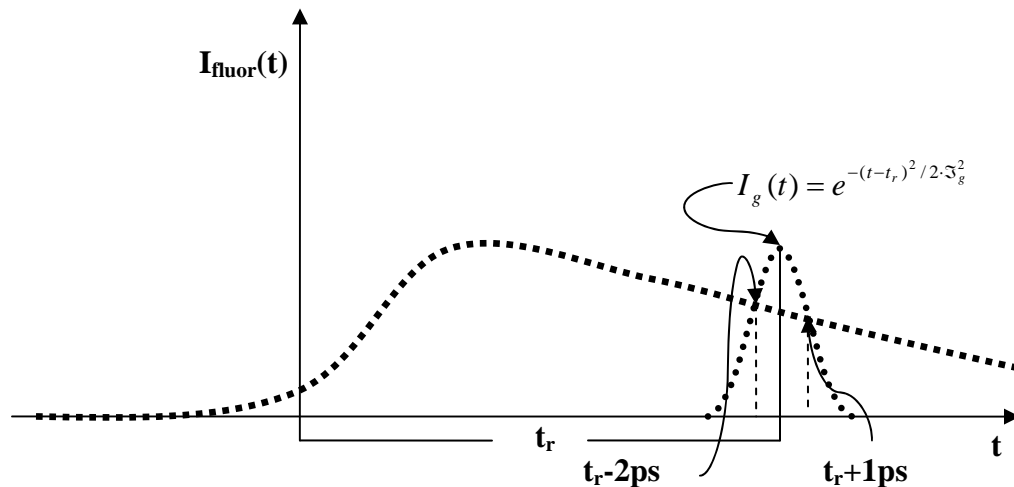


Esquema A5.7 Forma de la convolucion de funciones cuando $\tau \gg \tau_i$. Para la intensidad de fluorescencia en $t=0$, $I_{fluor}(0) = 0.5 \cdot I_{fluor}^{MAX}$, la intensidad a tiempo cero es la mitad del máximo de fluorescencia, es decir las mitad de las moléculas que fluorescerán han empezado a emitir.

Por otro lado, cabe notar que cuando $\tau \approx \mathfrak{T}_i$, $0.5 \cdot I_{fluor}^{Max}$ se recorre a tiempos menores, es decir a la izquierda (en el límite donde $\tau \approx 0$, $I_{fluor}^{Max} = I_{fluor}(0)$).

Ahora bien, en la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias, el esquema de detección involucra un segundo pulso, con $I_g(t)$, llamado de prueba o de compuerta, que tiene un retraso temporal t_r respecto al centro del pulso de inicio.

Debido a esto, en la detección de fluorescencia se involucra una convolución adicional, como se muestra en el esquema A5.8,



Esquema A5.8 La detección de fluorescencia por suma de frecuencias involucra una tercera convolución del pulso de compuerta, $I_g(t)$, con la convolución del pulso de inicio y la fluorescencia, $I_{fluor}(t)$. En el esquema el pulso de compuerta tiene un lapso de retraso t_r . Con $2 \cdot \mathfrak{T}_g$ como el FWHM del pulso de compuerta.

Esto significa que el pulso señal que se detecta y cuya intensidad total se integra en el PMT, se genera por la interacción de $I_g(t)$ con $I_{fluor}(t)$. Por ejemplo, en el **esquema A5.8** este pulso señal se genera en el lapso de interacción entre la fluorescencia y el pulso de prueba:

$$I_{señal}(t_r) = \dots I_{fluor}(t_r - 2ps) + \dots + I_{fluor}(t_r + 1ps) \cdot I_g(t_r + 1ps) \quad \mathbf{E\ A5.8}$$

La expresión matemática de la función de señal resultante queda:

$$I_{señal}(t_r) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluor}(t) \cdot I_g(t - t_r) dt = \int_{-\infty}^{\infty} I_{fluor}(t) \cdot e^{-(t-t_r)^2 / 2\sigma_g^2} dt \quad \mathbf{E\ A5.9}$$

La integral se puede reescribir,

$$\int_{-\infty}^{\infty} I_{fluor}(t) \cdot e^{-\frac{(t-t_r)^2}{2\sigma_g^2}} dt \quad \mathbf{E\ A5.10}$$

Con la siguiente relación entre los pulsos de señal y fluorescencia,

$$\begin{aligned} I_{señal}(t_r) &= I_{fluor}(t) \otimes I_g(t) \\ I_{fluor}(t) &= I_i(t) \otimes e^{-t/\tau} \end{aligned} \quad \mathbf{E\ A5.11}$$

Cuando aplicamos la ley de asociatividad y de conmutatividad sobre la operación de convolución:

$$\begin{aligned} f \otimes (g \otimes h) &= (f \otimes g) \otimes h \\ g \otimes f &= f \otimes g \end{aligned} \quad \mathbf{E\ A5.12}$$

la expresión queda,

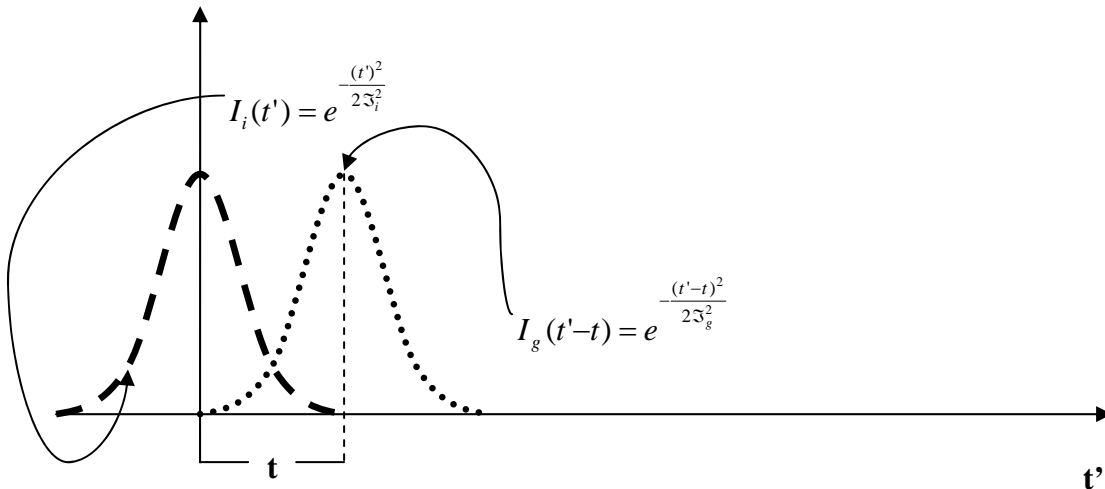
$$I_{señal}(t_r) = I_i(t) \otimes I_g(t) \otimes e^{-t/\tau} \quad \mathbf{E\ A5.13}$$

Al sustituir obtenemos,

$$I_{señal}(t_r) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} I_i(t') \cdot I_g(t - t') dt' \right\} \cdot e^{-\frac{(t-t_r)}{\tau}} dt \quad \mathbf{E\ A5.14}$$

La integral entre corchetes corresponde a la señal de correlación cruzada del pulso de inicio con el pulso de prueba, en donde el pulso de prueba tiene un retraso t respecto al pulso de inicio.

La representación gráfica de la correlación se muestra en el esquema A 5.9.



Esquema A5.9 La correlación cruzada entre el pulso de inicio (curva de líneas truncas) y el pulso de compuerta (curva de línea punteada), sin fluorescencia, induce la generación del tercer armónico, el pulso de señal (no mostrado en el esquema).

$$I_{\text{correlación cruzada}}(t) = I_{cc}(t) = \int e^{-\frac{(t')^2}{2\mathfrak{T}_i^2}} \cdot e^{-\frac{(t'-t)^2}{2\mathfrak{T}_g^2}} dt \quad \text{E A5.15}$$

Obsérvese que el resultado de la integral interna es otra “gaussiana”, es decir,

$$I_{cc}(t) \propto e^{-\frac{(t)^2}{2\mathfrak{T}_{cc}^2}} \quad \text{E A5.16}$$

Si sustituímos A5.16 en A5.9, la expresión para $I_{\text{señal}}$ queda,

$$I_{\text{señal}}(t_r) = \int_{t=-\infty}^{\infty} I_{cc}(t) \cdot e^{-\frac{-(t-t_r)}{\tau}} dt \quad \text{E A5.17}$$

Esto es, la convolución de una “gaussiana” centrada en $t=0$ con un decaimiento exponencial de la señal. Donde $I_{cc}(t)$ en la ecuación A5.16 está determinada por:

$$\mathfrak{T}_{cc} = \frac{(FWHM_{cc})}{2.35} \quad \text{E A5.18}$$

El valor de $FWHM_{cc}$ puede obtenerse en el experimentalmente al generar el tercer armónico (ver apéndice A4).

En la figura A5.1 se muestra el trazo de $I_{\text{señal}}(t_r)$ para varias relaciones entre FWHM_{cc} y τ , el decaimiento intrínseco de fluorescencia.

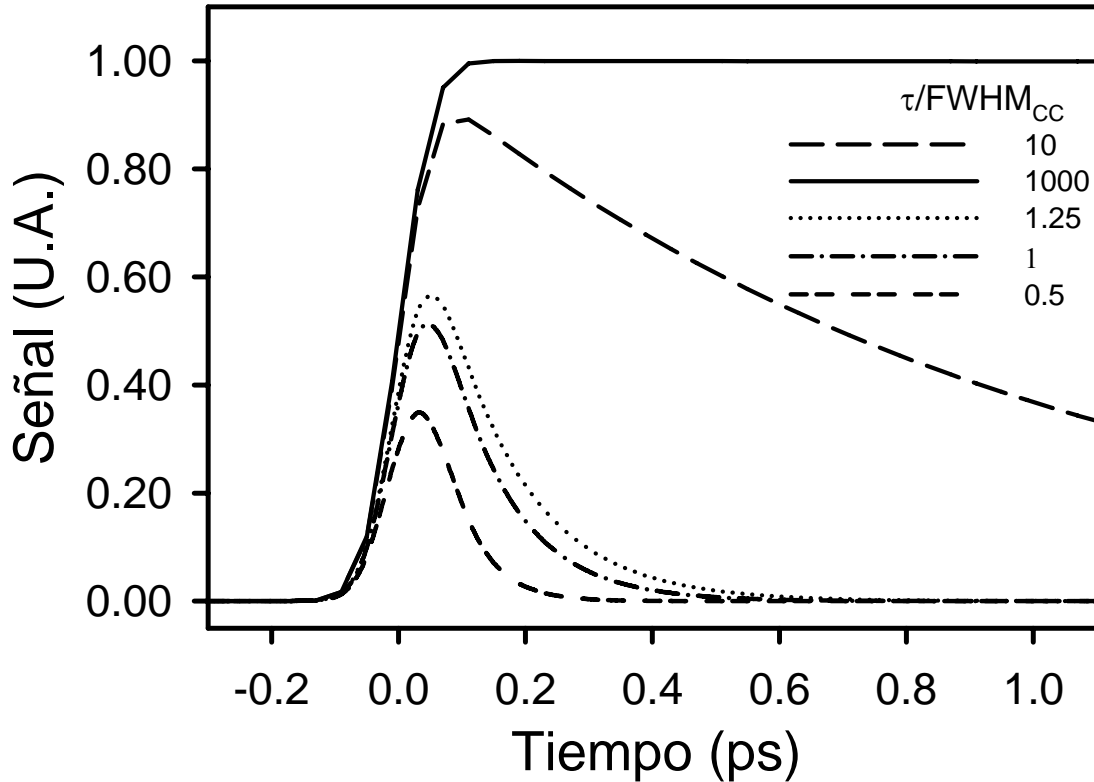


Figura A5.1 Convolución $I_{\text{señal}}(t_r)$ (ver ecuación A5.17) de decaimientos exponenciales de señal $e^{(t/\tau)}$ ($\tau=1000, 1, 0.125, 0.1$ y 0.05) con “gaussianas” de correlación cruzada con valor fijo de $\text{FWHM}_{\text{cc}}=0.1$ ps. La amplitud de la función exponencial, y de la “gaussiana”, es de 1 en todos los casos.

Para analizar la señal de los experimentos de detección de fluorescencia por suma de frecuencias es necesario extraer τ de la función $I_{\text{señal}}(t_r)$ después de realizar los ajustes correspondientes de los datos experimentales (fijar el valor de cero a de la señal igual a cero a tiempos negativos).

La integral $I_{\text{señal}}(t_r)$ tiene una forma analítica que facilita su integración. Podemos tomar los siguientes parámetros para obtener τ ,

$$I_{\text{señal}}(t_r) = 1/2 \cdot c \cdot \left[2 - \text{erfcc}\left(t_r \cdot \sqrt{\ln 16}\right) / \Delta t - \Delta t \cdot b / \left(2 \cdot \sqrt{\ln 16}\right) \right] * e^{\frac{\Delta t^2 \cdot b^2}{4 \cdot \ln 16}} * e^{-b \cdot t_r}$$

$$\Delta t \equiv FWHM_{CC}$$

$$b \equiv 1/\tau$$

$$c \equiv \text{amplitud decaimiento exponencial, } c \text{ en } c \cdot e^{-t/\tau}$$

$$t_r = t_r'(\text{datos experimentales}) - t_0(\text{parámetro que define } t = 0)$$

$$\text{erfc}(z) \equiv \text{función de error complementaria} \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-x} dx$$

La función de error complementaria *erfc* se aproxima mediante un polinomio con un programa de ajustes desarrollado en el laboratorio de espectroscopía láser del Instituto de Química de la UNAM.

Con este programa es posible hacer un ajuste de la curva $I_{\text{señal}}(t_r)$ sobre los datos experimentales y definir los valores que se conocen con antelación, por ejemplo $FWHM_{CC}$ medido experimentalmente por correlación cruzada al interaccionar el pulso de inicio y el de compuerta. (Figura A5.2)

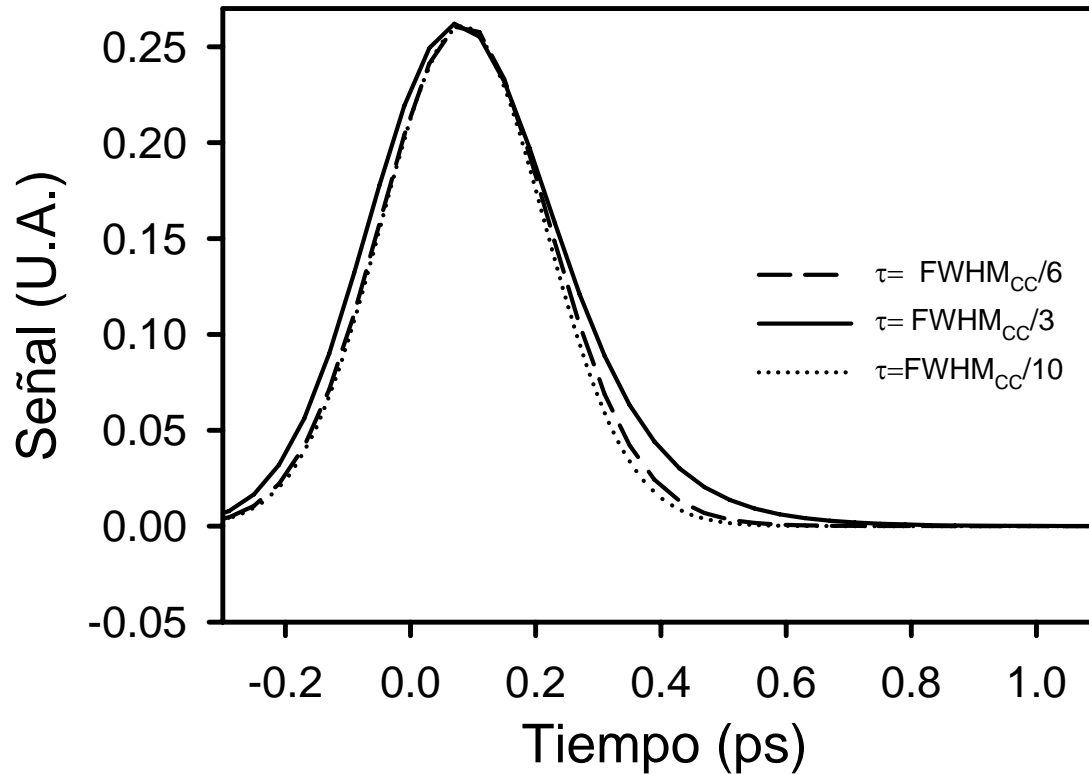


Figura A5.2 Decaimientos monoexponenciales simulados para diferentes relaciones entre τ y FWHM_{CC} . Las curvas fueron escaladas al multiplicarlas por un factor y recorridas en tiempo para hacer coincidir el máximo. El FWHM_{CC} para todos los casos es de 0.3 ps.

Como puede observarse las aparentes “gaussianas” son en realidad una convolución de funciones cuyos parámetros τ , pueden ser obtenidos utilizando el valor de FWHM_{CC} . Si la relación señal/ruido es muy grande, la incertidumbre en la obtención del valor de τ disminuye, ver sección 2.5 de la tesis.

Apéndice 6 Amplificación de señales moduladas fijas

El amplificador *lock-in* o de señales moduladas fijas se utiliza para detectar y medir voltajes de corriente alterna muy pequeñas, del orden de nanovolts. El proceso permite discriminar una señal muy pequeña de niveles de ruido muy superiores. Utiliza una técnica conocida como detección sensible a la fase, PSD (*phase-sensitive detection*, en inglés), para obtener la señal a una frecuencia de referencia y fase específica. Las contribuciones a frecuencias y fases diferentes son omitidas.

La técnica de PSD se puede usar en detección de señal de fluorescencia por suma de frecuencias al modular el tren de pulsos de inicio a una frecuencia de referencia. Esta modulación se hace con un bloqueador alternante del rayo (*optical chopper*) que tiene una frecuencia de bloqueo-desbloqueo ajustable. La modulación se utiliza en combinación con la técnica de PSD para incrementar la sensibilidad del equipo en varios órdenes de magnitud.

A continuación se describe la técnica de PSD con un ejemplo: supongamos que la señal a medir es una onda sinusoidal de amplitud de 10 nV que oscila a 83 MHz de frecuencia. Las mediciones con el amplificador PDS requieren un voltaje alternante (tipo TTL) de referencia a la misma frecuencia de la señal que se desea medir. Para ello se modula el pulso de inicio con el bloqueador alternante a 200 Hz. En la figura A6.1, la señal de referencia se muestra como una onda cuadrada a una frecuencia ω_r . La corriente proveniente del PMT se transforma a voltaje colocando un elemento de alta impedancia en el circuito (1 M Ω), que induce una evolución “lenta” de los picos de voltaje (respecto a los 200 Hz). La señal es $V_{señal} \sin(\omega_r t + \theta_{señal})$ donde $V_{señal}$ es la amplitud de la señal.

El amplificador *lock-in* usa la señal de referencia para generar su propia onda tipo seno. Así, la señal de referencia es $V_L \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref})$.

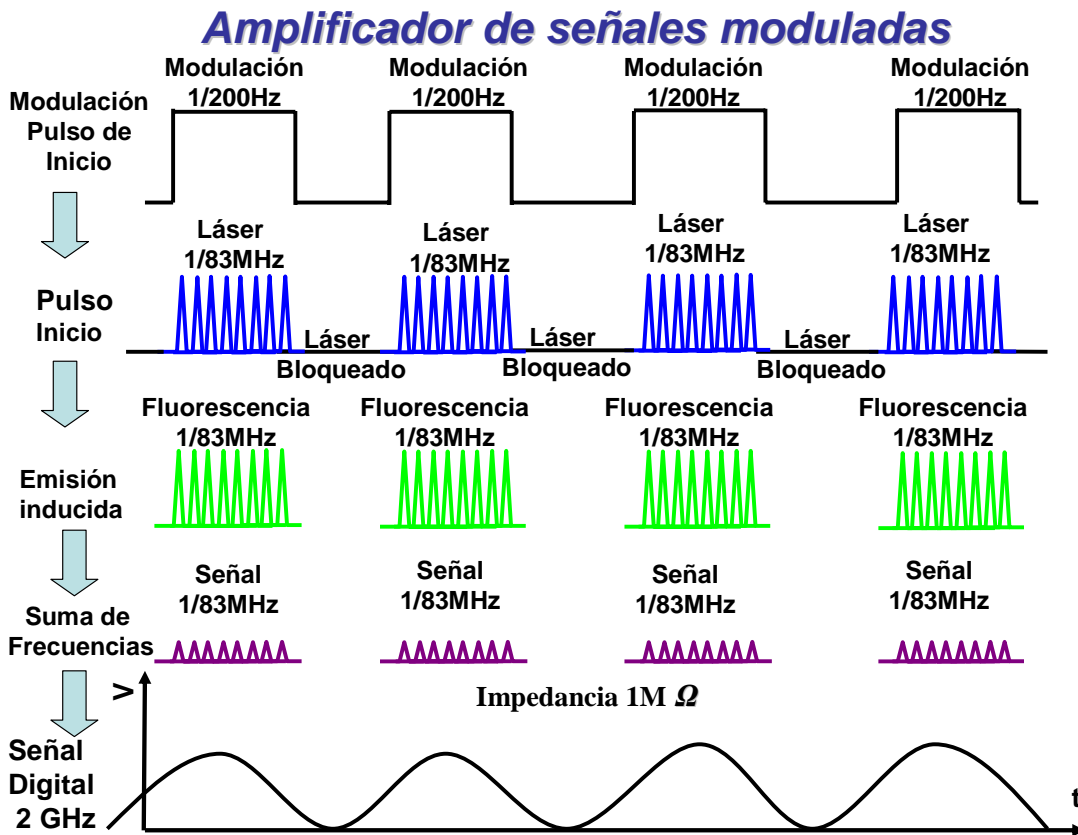


Figura A6.1 Proceso de amplificación de señales moduladas. Un obturador (*chopper*) modula la frecuencia y fase del pulso de inicio. La fluorescencia es inducida con esa fase y frecuencia y la suma de frecuencias también. Por último, la señal de suma de frecuencias es convertida a voltaje al colocar una impedancia de 1 M Ω , se digitaliza a una velocidad de 2GHz y se procesa con un ordenador para discriminar el ruido de la señal.

El amplificador *Lock-In* digitaliza ambas señales a 2 GHz de velocidad y calcula el producto, mismo que se puede expresar por diferencia de cosenos,

$$\begin{aligned} V_{psd} &= V_{señal} V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{señal}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{señal} - \theta_{ref}) - \\ &\quad \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{señal} + \theta_{ref}) \end{aligned}$$

Si hacemos que la frecuencia angular ω_r sea igual a ω_L , la diferencia en la componente de frecuencia será una señal de corriente directa (DC). La señal digital V_{psd} pasa a través de un filtro numérico donde las señales AC de alta frecuencia son removidas.

$$\begin{aligned} V_{psd} &= V_{señal} V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{señal}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{señal} - \theta_{ref}) - \\ &\quad \cancel{\frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{señal} + \theta_{ref})} \end{aligned}$$

En este caso, la señal de salida filtrada del amplificador será,

$$V_{psd} = \frac{1}{2} V_{señal} V_L \cos(\theta_{señal} - \theta_{ref})$$

Que es una señal DC proporcional a la amplitud de la señal. Utilizando este procedimiento es posible discriminar un fotón por cada 10^6 pulsos, lo que equivale a solamente 83 fotones por segundo.

Apéndice 7 GDD y dispersión temporal de pulsos ultracortos

Los pulsos ultracortos formados dentro del oscilador pueden sufrir una dispersión temporal debido a que las componentes espectrales tienen una refracción ligeramente distinta al pasar por componentes ópticos. Esto provoca que se retrasen unas frecuencias más que otras y la brevedad del pulso aumenta. Afortunadamente existe un método muy sencillo para compensar este efecto. A continuación se presentan los principios en los que se basa el método.

Dispersión de retardo de grupo GDD (*Group Delay Dispersion*)

Como se ha mencionado en el apéndice A1, el campo eléctrico de un pulso limitado por transformación es la suma de muchos modos longitudinales que se pueden expresar como una integral,

$$E(t) = \int E(\omega) \exp[i(\omega t + \varphi(\omega))] d\omega \quad \text{E A7.1}$$

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

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

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad \text{E A7.2}$$

Donde φ'_{ω_0} , φ''_{ω_0} , φ'''_{ω_0} son la primera, segunda y tercera derivadas de la fase espectral, respectivamente, evaluadas en ω_0 . Al sustituir $\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$ en la ecuación A7.2 y en la ecuación A7.1, la ecuación del campo eléctrico queda,

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

E A7.3

Es de notar que el término $\exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))]$ puede factorizarse y sacarse de la integral. Los términos φ''_{ω_0} , φ'''_{ω_0} y las derivadas de orden superior pueden

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

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp[i\Delta\omega_p(t + \varphi'_{\omega_0})] d\omega \quad \mathbf{E\ A7.4}$$

El origen temporal del pulso se define con $(t' + \varphi'_{\omega_0})$, lo que implica que el valor absoluto de la derivada $|\varphi'_{\omega_0}|$ es el retraso de grupo (*group delay*, en inglés), es decir el tiempo τ_g de llegada de un pulso del origen a cierta posición fija x , así,

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| \quad \mathbf{E\ A7.5}$$

Si consideramos a un pulso que recorre una distancia L a través de un material ópticamente activo, la fase espectral $\varphi(\omega)$ es,

$$\varphi(\omega) = -\kappa(\omega)L \quad \mathbf{E\ A7.6}$$

Así el retraso de grupo τ_g en función de $\kappa(\omega)$ se escribe,

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| = \kappa'_{\omega_0} L = \frac{dk(\omega_0)}{d\omega} L \quad \mathbf{E\ A7.7}$$

Al despejar κ'_{ω_0} se observa que tiene unidades de tiempo sobre distancia, lo que implica que $(\kappa'_{\omega_0})^{-1}$ tenga unidades de velocidad. Se define entonces la velocidad de grupo V_g como,

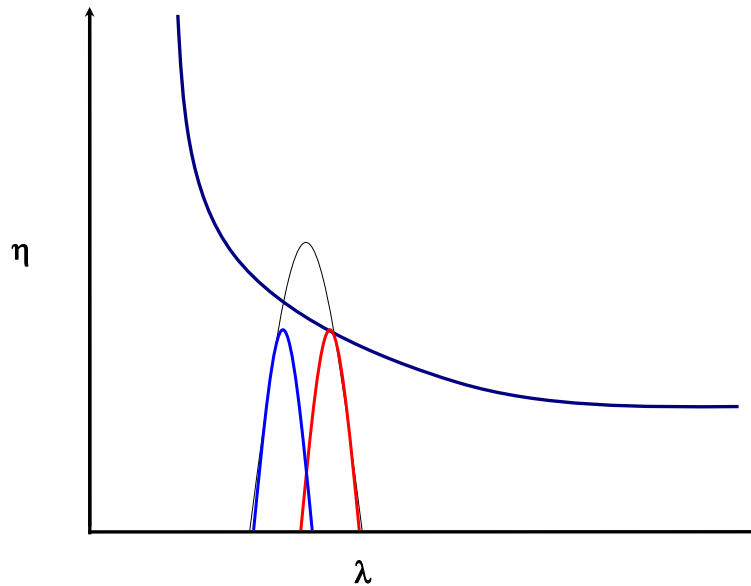
$$V_g = (\kappa'_{\omega_0}(\omega))^{-1} = \frac{c}{\eta(\omega_0)} \left(1 + \frac{\omega}{\eta(\omega)} \frac{d\eta(\omega_0)}{d\omega} \right) \quad \mathbf{E\ A7.8}$$

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

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp\left[i\Delta\omega_p \left(t + \varphi'_{\omega_0} + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p \right) \right] d\omega \quad \mathbf{E\ A7.9}$$

Lo que significa que la *fase de grupo* ahora no es independiente de la frecuencia ω , sino que cada componente espectral tiene un retraso que depende de su frecuencia debido al término $\frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p$. La segunda derivada de la fase

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



Esquema A7.6 El origen de la dispersión temporal de un pulso limitado por transformación. El índice de refracción del medio de propagación (e.g. cristales, lentes, prismas) para cada uno de los componentes espectrales es distinto. En la imagen se representan en azul los componentes espectrales de menor longitud de onda (mayor frecuencia) y en rojo aquellos de mayor longitud de onda (menor frecuencia).

Para ilustrarlo hemos de considerar dos pulsos con distintas frecuencias centrales ω_1 y ω_2 que viajan simultáneamente dentro de un medio de propagación (Esquema A7.6). El retardo de grupo para cada pulso luego de atravesar el medio se denota con,

$$\tau_g^1 = |\varphi'_{\omega_1}| \text{ y } \tau_g^2 = |\varphi'_{\omega_2}| \quad \text{E A7.10}$$

Estos pulsos estarán separados por un retraso temporal relativo igual a,

$$\Delta\tau_g = \tau_g^1 - \tau_g^2 = \varphi'_{\omega_1} - \varphi'_{\omega_2} \quad \text{E A7.11}$$

Que puede aproximarse como,

$$\Delta\tau_g = \varphi''_{\omega_0}(\omega_2 - \omega_1)$$

E A7.12

Si se considera que cada uno de los pulsos mencionados representa un grupo distinto de componentes espectrales dentro de un mismo pulso con ω_1 y ω_2 como frecuencias a los extremos, $\Delta\tau_0$ mide la diferencia del retraso de los dos grupos de componentes espectrales y es una medida de la dispersión temporal de retardo de grupo (*GDD*).

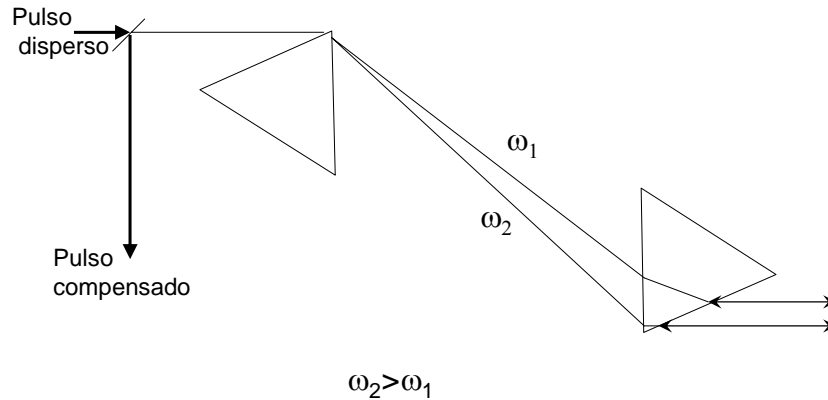
Las unidades de *GDD* son tiempo sobre frecuencia, por lo que tienen unidades de tiempo al cuadrado (por ejemplo fs^2 , ps^2 , ns^2). Cuando el valor de φ es muy significativo la duración del pulso puede aumentar extraordinariamente. Este valor de *GDD* es positivo, por lo que se dice que el pulso se ha dispersado positivamente. Para contrarrestar este efecto es necesario inducir en el pulso una *GDD* negativa. Un compresor de prismas es capaz de lograrlo.

Recompresión del pulso utilizando un compresor de prismas

El compresor de prismas es un arreglo óptico que brinda una forma práctica, simple y barata de restituir la brevedad del pulso^{1, 2}. Este método es ampliamente utilizado para compensar la dispersión temporal de pulsos ultracortos dentro o afuera de una cavidad óptica. El material de los prismas debe ser transparente al intervalo de longitudes de onda del que se compone nuestro pulso, tal como el material BK7, que además mantiene su índice de refracción casi constante dentro del FWHM de decenas de nanómetros, ancho de banda semejante del que generalmente está compuesto nuestro pulso.

En el esquema A7.7 se muestra el principio de operación del compresor de prismas. El pulso es dispersado por el primer prisma, siendo ω_2 mayor (más azul) que ω_1 (más roja) y recorren distancias distintas hacia el segundo prisma. En el segundo prisma la distancia recorrida es igualmente distinta con la gran diferencia que se propagan en un medio con un índice de refracción mucho mayor al del aire, por lo que longitudes de onda más largas se propagan más rápidamente que las cortas, pero por un tramo mucho mayor. El efecto neto es que las componentes de longitud de onda más largas se atrasan. Por último

recorren una distancia más hacia un espejo retrorreflector (*folding*, doblado en inglés) que repite el proceso óptico. El pulso compensado de esta manera, se introduce al sistema listo para ser usado.



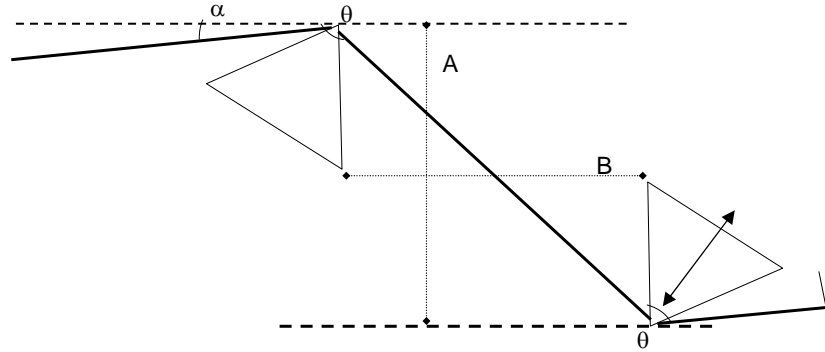
Esquema A7.7 Compresor de prismas. Un pulso dispersado temporalmente (GDD positiva) es posible comprimirlo (introducir GDD negativa) mediante un arreglo de prismas encontrados, forzando a que cada componente espectral recorra distancias ligeramente distintas, compensando la dispersión.

Existen algunos parámetros críticos que deben de considerarse en el diseño de un compresor de prismas. El ángulo de incidencia α , y las distancias A y B entre los prismas (ver esquema A7.7). Como puede verse, la disposición de los prismas obliga a que los componentes de mayor frecuencia ω_2 del pulso recorran una mayor distancia, aumentando la *GDD* positiva. Esto es compensado colocando de forma adecuada el segundo prisma.

En teoría el ángulo α puede ser cualquiera, sin embargo se elige el de desviación mínima para que el rayo incidente y refractado tengan el mismo ángulo de la longitud de onda central del pulso a comprimir, lo que facilita la alineación.

La utilización de un compresor de prismas permite retrasar las componentes espectrales hasta en algunos cientos de micras. Aunque pueden lograrse diferencias de milímetros al utilizar material con altos índices de refracción, los pulsos ultracortos tienen intensidad muy alta e inducen dispersión de alto orden, entre otros efectos ópticos, lo que distorsiona la fase del pulso y

hacen necesario colocar el espejo retrorreflector en ángulo o incluso deformarlo, para compensar el hecho de que el rayo no retorna colineal al incidente, es decir divergen. Un método para corregirlo fue desarrollado por Dantus³.



Esquema A7.8 Parámetros geométricos a considerar para el funcionamiento del compresor de prismas. α se refiere al ángulo de incidencia, el cual debe ser el de desviación mínima. Los vértices de los prismas (θ) son de 60° , o isósceles. El punto óptimo de compensación se obtiene moviendo hacia delante y hacia atrás el segundo prisma sobre su bisectriz, lo cual cambia las distancias A y B.

La expresión analítica del GDD neto usando el compresor de prismas es,

$$GDD_{net} = 4L_{sep} \frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2} \left(\frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_0} GDD(-) \quad \text{E A1.13}$$

$$+ L_{mat} \frac{\lambda_0^3}{2\pi c^2} \left(\frac{d^2 \eta}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_0} GDD(+)$$

Donde L_{sep} es la separación entre prismas, λ_0 la longitud de onda de referencia y L_{mat} la distancia recorrida dentro del prisma. Cada término introduce GDD positivo o negativo en el pulso y, con la alineación apropiada, el GDD neto es negativo lo que compensa el positivo al atravesar el material de los prismas y de la óptica del sistema para recuperar una dispersión temporal nula.

Referencias

¹ Duarte, F. J.; Piper, J. A., **1982** *Opt. Commun.* 43, 303-307

² Fork, R. L.; Martinez, O. E.; Gordon, J. P., **1984**, *Optics Letters*, 9(5), 150-152.

³ Lozovoy, V. V.; Pastirk, I. ; Dantus, M. **2004** *Optics Letters* 29, 775-777

ARTICLES

Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion

Rodrigo Morales-Cueto, Mariana Esquivelzeta-Rabell, Jimena Saucedo-Zugazagoitia, and Jorge Peon*

Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., México

Received: August 18, 2006; In Final Form: November 7, 2006

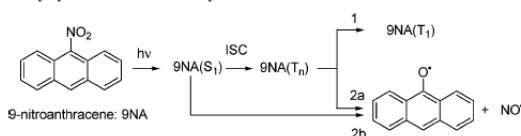
Understanding the dynamics of the electronically excited states of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) is of great importance since photochemical reactions determine the atmospheric stability of these toxic pollutants. From previous studies, it is known that electronically excited NPAHs evolve through two parallel pathways: The formation of the first triplet state and the dissociation of nitrogen (II) oxide. In this contribution, we present the first time-resolved emission measurements of the singlet excited states which are the precursors in the aforementioned photoprocesses. We analyzed 1-nitronaphthalene, 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysene, and 3-nitrofluoranthene in solution samples. Although these compounds are considered nonfluorescent, with the frequency up-conversion method it was possible to detect the emission from the S_1 states despite their femtosecond and picosecond lifetimes. Except for 1-nitronaphthalene, where a single exponential is observed, for the rest of the compounds, the emission shows double-exponential decays indicating ultrafast structural changes in the excited states. From anisotropy measurements, we conclude that no significant internal conversion occurs in the singlet manifold after excitation in the first absorption band. In accord with El-Sayed rules and with previous calculations, the highly efficient intersystem crossing implied by the large triplet yields and the ultrafast S_1 decays is accounted by the $\pi-\pi^*$ nature of the S_1 and T_1 states together with the existence of higher triplet configurations which act as receiver states. Our measurements show that NPAHs have the largest intersystem crossing rates observed to date in an organic molecule.

Introduction

Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are important environmental pollutants formed directly during fuel combustion and indirectly by atmospheric nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons.^{1–3} Many of them are mutagenic or carcinogenic agents and represent a potential human health risk.^{4,5} The photochemistry and the photophysics of NPAHs are of great interest since their most important decay process in the atmosphere is photodegradation.^{6–9} In addition, these compounds have been proposed as light-triggered $\text{NO}\cdot$ donors with potential applications in photodynamic therapies.¹⁰ Finally, the evolution of the electronically excited states of nitroarenes has attracted a lot of interest due to their special nonradiative processes.^{11–15} NPAHs are considered to be nonfluorescent. As we show here, this is due to the extremely short lifetime of their first singlet excited states. In the following paragraphs, we make a brief review of the current understanding about primary light-induced processes in these molecules. We then present and discuss the results of our femtosecond fluorescence up-conversion measurements on several NPAHs.

The primary photochemical pathways in NPAHs are summarized in Scheme 1 where 9-nitroanthracene (9NA) is taken

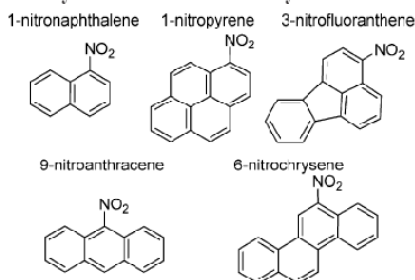
SCHEME 1: Primary Photoprocesses in Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



as an example.^{16,17} Following light absorption, NPAH molecules are known to evolve through two simultaneous pathways: The first channel is intersystem crossing (ISC) leading to the phosphorescent triplet state T_1 . The second channel corresponds to a photoinduced dissociation reaction which generates nitrogen (II) oxide ($\text{NO}\cdot$) and the corresponding aryloxy radical ($\text{Ar}\cdot\text{O}\cdot$). The $\text{NO}\cdot$ release has been proposed to occur through rearrangement to an oxaziridine type ring and/or a nitrite intermediary.^{18–20} Scheme 1 considers that, in principle, the $\text{NO}\cdot$ dissociation can occur from unrelaxed states in the triplet manifold (pathway 2a) or directly from the excited singlet formed by light absorption (pathway 2b).^{16,20}

The radical intermediaries can generate final products like anthraquinone, 10,10'-bianthrone, and anthrol depending on the conditions.^{16,18} On the other hand, the NPAH triplets may undergo secondary intermolecular reactions like electron transfer or hydrogen abstraction.^{21–23} The radical intermediaries of the

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: jpeon@servidor.unam.mx.

CHART 1: Molecular Structures of the Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons of This Study

photodissociation channel of several NPAHs have been detected by ESR and transient absorption spectroscopy,^{10,16,17,19} and the triplet states have been detected by phosphorescence, transient absorption, and Raman spectroscopy.^{11–16,23–25}

Through a series of laser photolysis studies,^{13,14,16,17,26} Hamanoue and co-workers have established that, for 9NA and other meso-substituted nitroanthracenes, the products of both channels (the anthryloxy radical and the triplet state) appear from a common precursor and that no conversion between them takes place. This has been observed both in low-temperature matrices and in room-temperature solutions.¹⁶ In particular, in their nanosecond and picosecond transient absorption studies, they observed that the T₁ state and the anthryloxy radical are formed within their time resolution. In a latter subpicosecond transient absorption study of 9-benzoyl-10-nitroanthracene, Hamanoue et al. detected that the populations of both primary channels are established within a few picoseconds.²⁰

From the triplet formation and the photoreaction yields available in the literature, it appears that ISC is the dominant primary channel for many NPAHs. For 9NA, only the photoreaction yield is known: $\Phi_{\text{react}} = 0.07$,¹⁶ suggesting that the triplet yield could be as high as 0.93. For 1-nitronaphthalene (1NN), no direct photochemical products have been detected in several solution photolysis experiments where the only intermediary state is T₁.^{11,12,23,27} For this compound, the ISC yield has been estimated at 0.63 ± 0.10 , indicating that the singlet state formed by light absorption evolves mainly through nonradiative processes to the lowest energy triplet and probably through rapid internal conversion to the electronic ground state.^{21,28} In the case of 1-nitropyrene (1NP), the triplet yield is $\Phi_T = 0.6$.²⁹ For this compound, the precise photoreaction yield is unknown but the main product in a solution photolysis study (1-hydroxypyrene, 88%) is consistent with the NO \cdot photodissociation channel.³⁰

In this contribution, we report the first femtosecond resolved fluorescence measurements on several nitrated polyaromatics. Knowledge of the excited-state lifetimes of NPAHs is a relevant contribution toward a detailed description of their photochemical processes and an understanding of the factors which determine their photoreactivity.

Experimental Methods

Substances used in this study were of the highest purity available from Aldrich. The NPAHs in Chart 1 were recrystallized twice and kept isolated from light before the experiments. Solvents methanol and 1-butanol were high-performance liquid chromatography (HPLC) quality and used as received. UV-vis absorption spectra were taken in a 1 cm quartz cell with a Cary-50 spectrophotometer (Varian).

Our femtosecond fluorescence up-conversion setup is based on a Ti:Sapphire oscillator pumped by a 5 W, Verdi V5 laser (Coherent Inc.). The oscillator is tunable from 750 to 890 nm and produces sub 50 fs laser pulses at a repetition rate of 83 MHz. The femtosecond pulse train was passed through a fused silica prism compressor before it was frequency doubled in a 0.5 mm type I BBO crystal. The second harmonic was then separated from the remaining fundamental using a long-wavelength pass dichroic beamsplitter (CVT). The polarization of the second harmonic beam was adjusted with a half wave plate before it was focused into a 1 mm path length flow cell containing the NPAH solutions. The average power at the sample was 5 mW, and the focused spot was about 0.1 mm in diameter. The fluorescence from the sample was collected with a 2.5 cm focal length parabolic mirror, passed through a long wavelength pass filter to eliminate the unabsorbed pump light and refocused with a second parabolic mirror of 5 cm focal length. At the focal point, the fluorescence was crossed at an 8° angle with a focused and temporally delayed gate pulse from the remaining fundamental in another 0.5 mm BBO crystal ($\theta_{\text{cut}} = 44^\circ$). The polarization of the gate beam was adjusted to be vertical with a half wave plate, and the up-conversion crystal acceptance axis for the type I nonlinear optical interaction was adjusted to also be vertical. The resulting sum frequency mixing signal in the UV with horizontal polarization was then focused to the entrance slit of a 10 cm focal length double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube connected to a lock-in amplifier referenced to a 200 Hz optical chopper in the path of the pump beam. The instrument response function for our apparatus was determined to be Gaussian with a 200 ± 10 fs full width at half maximum (fwhm), through a cross-correlation measurement between the gate pulses and the Raman scattering of the pump pulses in methanol.

We verified that this instrument function was consistent with the signal risetime at the blue side of the emission spectrum from a solution of anthracene in CH₂Cl₂. Small changes in the width of this function had no major effects on the time constants reported here. Signals were modeled as single- or double-exponential decays analytically convoluted with the instrument function. The 2 σ errors in the exponential time constants are approximately 25% for the sub 100 fs components and approximately 15% otherwise. The NPAH concentration was adjusted to have an optical density of between 0.8 and 1.5 at the excitation wavelength. The solutions under study were frequently refreshed and repeatedly checked to verify the absence of photodegradation through UV-vis absorption spectra. Successive experiments with the same sample gave reproducible signals, indicating that photodegradation does not influence our measurements. Through runs with the solvent only and a study of the dependence of the signal with the NPAH concentration, we verified that the signals are not contaminated with up-conversion of the Raman scattering by the solvent. All experiments were performed at room temperature (20 ± 1 °C) under aerated conditions.

Results

Several studies have catalogued NPAHs as nonfluorescent compounds.^{24,25} However, with the frequency up-conversion scheme, it is actually possible to detect emission during the extremely brief lifetime of the first singlet excited state as it decays through ISC and possibly to some extent directly through the dissociation channel (pathway 2b in Scheme 1). Figures 1 and 2 show the results from our femtosecond-resolved fluores-

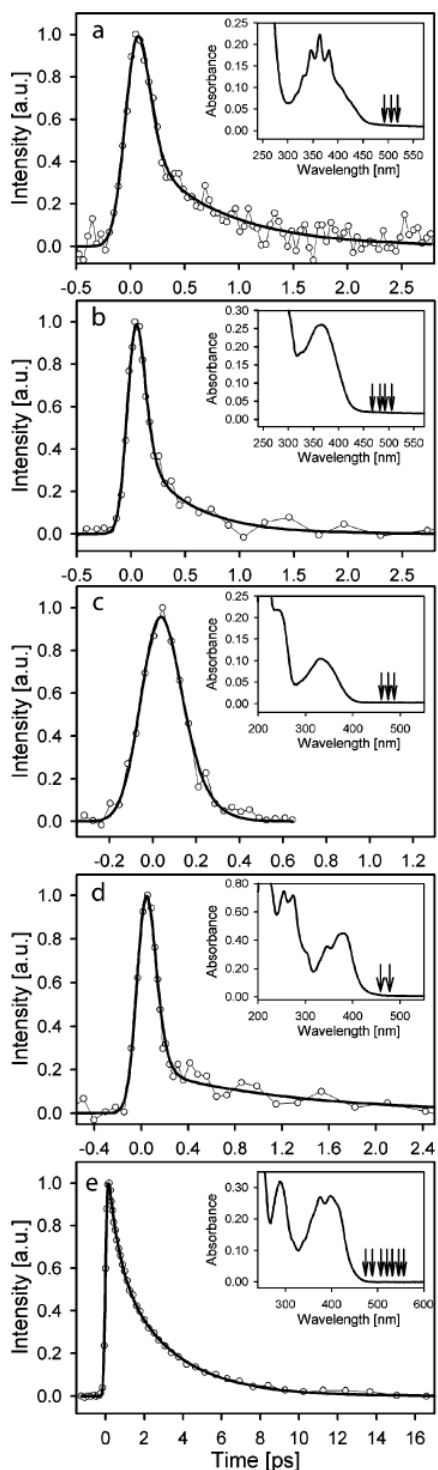


Figure 1. Femtosecond resolved fluorescence of nitro polycyclic aromatic compounds in methanol solution: (a) 9-nitroanthracene (9NA, $\lambda_{\text{fluor}} = 505$ nm), (b) 6-nitrochrysene (6NC, $\lambda_{\text{fluor}} = 465$ nm), (c) 1-nitronaphthalene (1NN, $\lambda_{\text{fluor}} = 480$ nm), (d) 3-nitrofluoranthene (3NF, $\lambda_{\text{fluor}} = 480$ nm), and (e) 1-nitropyrene (1NP, $\lambda_{\text{fluor}} = 520$ nm). In all cases, an excitation wavelength of 385 nm was used with the magic angle configuration. Solid lines are fits to the experimental data. In the insets, absorption spectra of the corresponding compound are shown where the vertical arrows are placed at the wavelengths of the fluorescence up-conversion measurements.

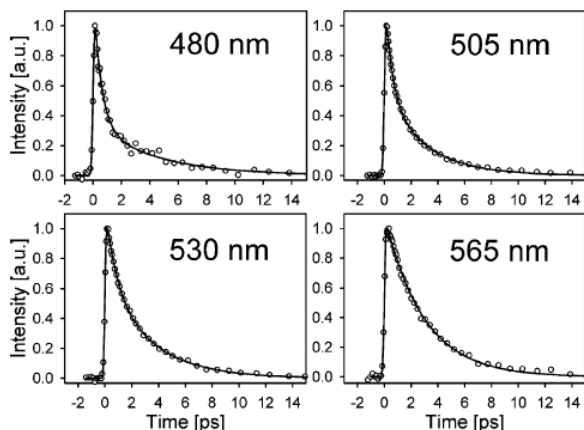


Figure 2. Fluorescence up-conversion experiments at the magic angle for 1-nitropyrene in methanol at a series of fluorescence wavelengths with an excitation wavelength of 385 nm. Solid lines are fits to the experimental data.

TABLE 1: Fluorescence Decay Times of the NPAHs Included in This Study

nitro-PAH ^a	fluorescence wavelength (nm)	τ_1 (fs)	τ_2 (ps)
1-nitronaphthalene (1NN)	480	70 (100%)	
9-nitroanthracene (9NA)	505	60 (86%)	0.73 (14%)
6-nitrochrysene (6NC)	465	50 (88%)	0.48 (12%)
3-nitrofluoranthene (3NF)	480	50 (95%)	1.3 (5%)
1-nitropyrene (1NP)	480	540 (73%)	4.4 (27%)
1-nitropyrene	505	550 (55%)	3.0 (45%)
1-nitropyrene	520	730 (48%)	3.2 (52%)
1-nitropyrene ^b	520	680 (55%)	3.2 (45%)
1-nitropyrene	530	820 (41%)	3.4 (59%)
1-nitropyrene	565	2.9 (100%)	
1-nitropyrene ^c	480	200 (74%)	5.8 (26%)
1-nitropyrene ^c	550	350 (40%)	9.0 (60%)

^a Unless indicated otherwise, the excitation wavelength was 385 nm and the solvent was methanol. In parentheses, we include the percent-contribution of each exponential term. ^b Excitation wavelength: 435 nm. ^c Solvent: 1-butanol. n/a = not applicable.

cence measurements where the polarization of the 385 nm pump beam was adjusted to the magic angle (54.7°) with respect to the acceptance axis of the up-conversion crystal to avoid rotational diffusion effects. The signals decay on timescales from sub 100 fs to a few picoseconds depending on the NPAH. In Figure 1, the insets show the corresponding ground-state absorption spectra and the vertical arrows indicate wavelengths where emission signals were detected. In the case of 9NA, for the fluorescence measured at 505 nm, the signal was adjusted to a biexponential function: $I(t) = \alpha \cdot \exp(-t/\tau_1) + (1 - \alpha) \cdot \exp(-t/\tau_2)$ with $\tau_1 = 60$ fs (86%), and $\tau_2 = 730$ fs (14%). For 6-nitrochrysene (6NC) at 465 nm, we observed $\tau_1 = 50$ fs (88%), and $\tau_2 = 480$ fs (12%). For 3-nitrofluoranthene (3NF) at 480 nm, we measured $\tau_1 = 50$ fs (95%), and $\tau_2 = 1.3$ ps (5%). For 1NN, we did not observe a second decay term in any region of the spectrum, and the traces were fitted to a single decay of $\tau = 70$ fs. The fluorescence decay data is summarized in Table 1. For 9NA, 6NC, 3NF, and 1NN, we did not observe significant deviations from these numbers at other emission wavelengths. However, for 1NP where the decays are biexponential and overall slower, there is a clear trend across the emission spectrum; this is shown in detail in Figure 2. For 1NP at 480 nm, we measured: $\tau_1 = 540$ fs (73%) and $\tau_2 = 4.4$ ps (27%); while at 505 nm the decay times are $\tau_1 = 550$ fs (55%),

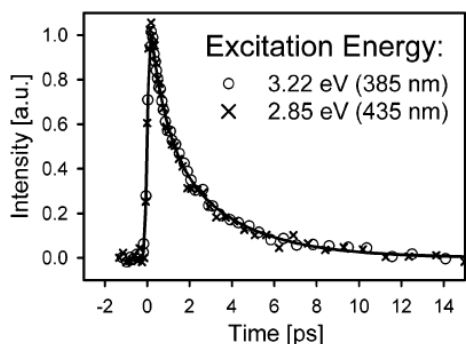


Figure 3. Femtosecond resolved fluorescence for 1-nitropyrene in methanol taken at a wavelength of 520 nm. The open circles correspond to an experiment with an excitation wavelength of 385 nm and the crosses to an excitation wavelength of 435 nm. The solid line corresponds to a biexponential fit of the 385 nm excitation data.

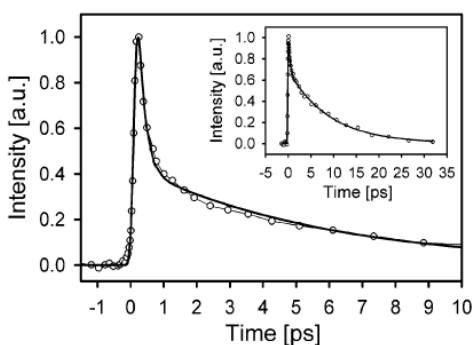


Figure 4. Femtosecond resolved fluorescence for 1-nitropyrene in butanol taken at the magic angle configuration after excitation with 385 nm pulses. Fluorescence wavelengths are 480 nm (main graph) and 550 nm (inset).

and $\tau_2 = 3.0$ ps (45%). At the red side of the emission spectrum, the data can be fitted to a single-exponential decay of 2.9 ps at 565 nm. In summary, for 1NP, we observed the presence of a fast (subpicosecond) component in the decay whose amplitude decreases at the red side of the spectrum. Such a component is essentially absent at the longest wavelength detected (565 nm). To test whether such a trend in 1NP is related to the excess vibrational energy placed in the molecule by the pump pulse, we measured the emission decay at 520 nm using two different excitation wavelengths: 385 nm (3.22 eV) and 435 nm (2.85 eV). As can be seen in Figure 3, there is no effect from changing the pump photon energy as the two decay traces overlap at all delay times. The parameters obtained from biexponential fits are included in Table 1. Both experiments give decay times and amplitudes which are within the uncertainty of each other.

We also tested the effect of using a longer linear alcohol as the solvent in the 1NP experiments. In Figure 4, we show the up-conversion measurements of 1NP in 1-butanol at two fluorescence wavelengths. In both cases, the data shows biexponential behavior. For $\lambda_{\text{fluor}} = 480$ nm, we observed $\tau_1 = 200$ fs (74%) and $\tau_2 = 5.8$ ps (26%), and for $\lambda_{\text{fluor}} = 550$ nm (inset), we observed $\tau_1 = 350$ fs (40%) and $\tau_2 = 9.0$ ps (60%). Similar to the experiments in methanol, the contribution of the fast component gets smaller at the longer fluorescence wavelengths. However, here the fast components are shorter while the picosecond decay time constants are longer in comparison with the methanol case.

We now turn to the fluorescence anisotropy experiments made at selected emission wavelengths for 1NN, 9NA, and 1NP. For these measurements, the polarization of the pump beam was adjusted to determine the fluorescence's parallel and perpendicular components with respect to the excitation axis. Ultrafast anisotropy measurements are useful to determine the relative orientation of the transition dipoles involved in the excitation and fluorescence events. The results are presented in Figure 5 where for all cases an excitation wavelength of 385 nm was used and the solvent was methanol. In the figure, we show two emission wavelengths for 1NP and single ones for 9NA and 1NN. As can be seen, there is no difference in the shape of the traces taken with parallel or perpendicular excitation/detection configurations for any of the three compounds. Furthermore, the anisotropy values near $t = 0$ are between 0.3 and 0.4 as expected when the singlet excited state formed in the initial transition is the emitting state for a solution sample. For 1NP where the fluorescence signal is a bit longer lived, a slow anisotropy decay was detected. This feature was attributed to rotational diffusion with an exponential decay time constant of 13.5 ps. In 1NN, the $r(t)$ values have larger fluctuations due to the low signal-to-noise ratio and the short lifetimes, however, in all cases, the $r(t \approx 0)$ values are consistent with nearly parallel transition dipole vectors.

Discussion

In summary, we have detected the ultrafast emission from the singlet excited states of several NPAHs. The rapid decays should be due mainly to an extremely fast ISC process although it is likely that the direct reactive channel also contributes to deplete the excited singlet population in some of the compounds (pathway 2b in Scheme 1). We first examine the case of 1NN where the signal is single exponential and where no direct decomposition has been observed in previous studies. The spectroscopic assignment of 1NN absorption and phosphorescence spectra has been performed by Mikula et al. through comparisons of spectroscopic data to molecular orbital calculations at the CNDO-CI level.²⁷ The authors determined that the first two excited singlets in 1NN are similar to naphthalene's first two excited $\pi-\pi^*$ singlets, ${}^1B_{3u}$ and ${}^1B_{2u}$, with some ring to nitro group charge-transfer character added in. Also, in agreement with an analysis of the phosphorescence's vibronic structure,³¹ and with more recent triplet-triplet energy transfer studies,²¹ it was concluded that the lowest energy triplet has $\pi-\pi^*$ character and is similar to naphthalene's T_1 state: ${}^3B_{2u}$. With their CNDO-CI calculation, the authors localized several upper triplet states one of which is nearly isoenergetic with the lowest excited singlet (T_4 in Mikula's study). This upper triplet was calculated to have 50% $\sigma-\pi^*$ character and was considered the most probable receiver state in the ISC according to El-Sayed's rules.³² The present study shows that the depletion of the emitting state in 1NN occurs with a total rate of about $1.4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, and the anisotropy measurements show that no significant internal conversion between singlets of different transition moment orientations takes place. Our excitation wavelength of 385 nm is at the red edge of the first absorption band of 1NN whose maximum is 333 nm in methanol. Mikula's calculations locate the short axis polarized ${}^1B_{2u}$ type state as the lowest energy singlet below the ${}^1B_{3u}$ type state (CNDO-CI energies: 4.12 and 4.19 eV, respectively). The latter state was also calculated to have a much smaller oscillator strength. Although a confirmation of the assignment of the first absorption band of 1NN and of the upper triplets responsible for the rapid ISC requires a new analysis using today's higher level com-

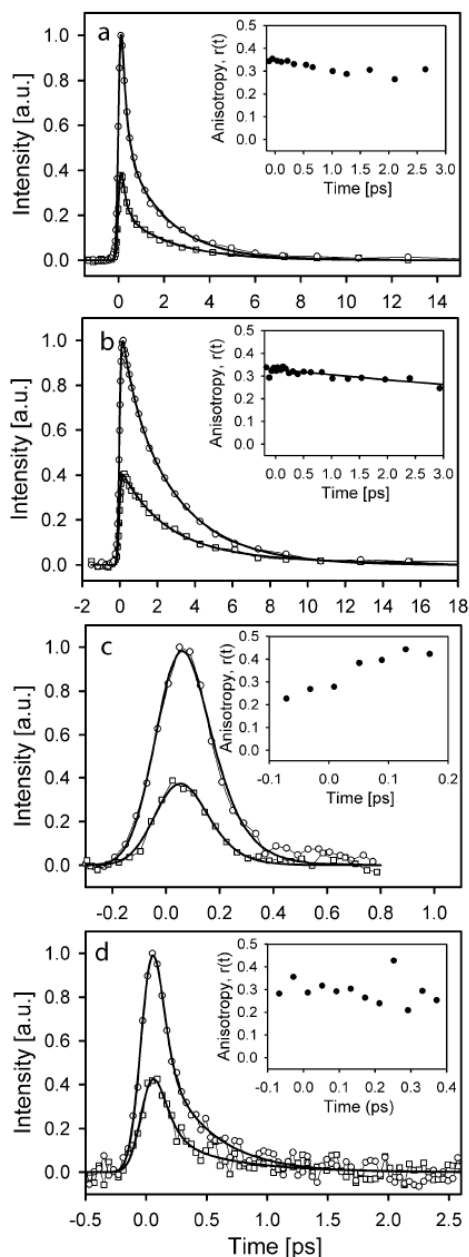


Figure 5. Ultrafast anisotropy measurements of nitropolycyclic aromatic compounds in methanol after 385 nm excitation: (a) 1-nitropyrene ($\lambda_{\text{fluor}} = 480$ nm), (b) 1-nitropyrene ($\lambda_{\text{fluor}} = 550$ nm), (c) 1-nitronaphthalene ($\lambda_{\text{fluor}} = 480$ nm), and (d) 9-nitroanthracene ($\lambda_{\text{fluor}} = 505$ nm). Circles denote experiments where the fluorescence component parallel to the excitation polarization is detected, and squares, to the component perpendicular to the excitation pulses. The insets show the anisotropy values calculated from the two experimental traces. In the inset of Figure 5b, we include a single-exponential fit to the anisotropy decay (decay time: 13.5 ps, solid line).

putational methods, our results clearly show that the emitting state is formed directly in the vertical excitation and that this state undergoes sub 100 fs ISC to the triplet manifold of 1NN.

Likewise, our anisotropy measurements for 9NA and for 1NP indicate that there is negligible internal conversion in the singlet manifold during the fluorescence decay. From the first studies by Chapman et al.,¹⁸ and from the spectroscopic studies of Hamanoune et al.,¹⁶ it has been established that the lowest energy triplet and singlet states of 9NA are also $\pi-\pi^*$ character and that an upper $n-\pi^*$ triplet state should be involved in the photophysics. 9NA is more photolabile than 1NN. However, the T_1 detection in previous studies and the sub 10% photoreaction yield indicate that ISC is the predominant primary channel of 9NA.¹⁶

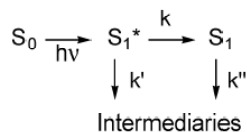
With the exception of 1NN, the nitroaromatics of our study have double-exponential decays. This indicates that some kind of molecular rearrangement takes place so that at early times the total decay of the excited singlet is faster and it slows down after this first period. It should be noted that for 1NP the relative contribution of the fast component of the decay (subpicosecond) becomes smaller at longer fluorescence wavelengths with a concomitant reshaping and red shifting of the spectrum. On the other hand, for 9NA, 6NC, and 3NF, the time constants and the relative contributions of the two exponentials are within our uncertainty for all the detected wavelengths. Subpicosecond components in an emission spectrum are frequently assigned to relaxation processes like internal conversion, vibrational redistribution, cooling, and solvation.^{33,34} From our anisotropy measurements, we can conclude that internal conversion between the two lowest excited singlets (of perpendicular transition dipole moments) does not occur during the fluorescence decay. Also, in our experiments on 1NP, we observed that a change of 0.38 eV in the excitation energy has no effect on the biexponential decay at 520 nm, showing that the fast component is not due to a simple vibrational redistribution and cooling in S_1 .

Comparing the measurements of 1NP in methanol and 1-butanol, we can see that the solvent does play a role in determining the fluorescence decay rates. Such an effect could be due to an influence of the solvent's polarity on the relative energies of S_1 and the triplet manifold, which would change the degree of spin orbit coupling and the Frank Condon factors. Also, the solvent response times (solvation times) could have an effect on the rate in which the potential energy surface of the system is explored and therefore on the S_1 decay times.³³ Both of these aspects should result in the differences observed in methanol vs 1-butanol. To underline this idea, we note that the solvent response times of methanol are overall faster than those in 1-butanol. However, the subpicosecond component in 1-butanol is actually faster (about 300 vs 550 fs), indicating that the solvent reorganization dynamics alone do not determine the observed decays.

In the nitroaromatic *p*-nitroaniline, subpicosecond decays in the stimulated emission spectrum have been associated with changes in the NO_2 group orientation to form an intramolecular charge-transfer state.³⁵ Since the S_1 states of our nitroaromatics also have significant charge-transfer character,²⁷ we believe that the fast time constants (τ_1) in our study could be related to a rapid equilibration of the orientation of the nitro group which occurs simultaneously with the decay of the fluorescent state. The orientation of the nitro group in NPAHs has been found to be rotated out of the aromatic ring plane due to a balance between π -bonding and steric interactions with adjacent H atoms.^{36,37} It is expected that such a balance will be altered upon electronic excitation, inducing therefore a new NO_2 equilibrium orientation.

The changes in the fluorescence decay rate before and after this type of rearrangement can be modeled with the kinetic

SCHEME 2: Kinetic Scheme for the First Singlet Excited State of Nitrated Polycyclic Aromatics with Biexponential Emission Decay



sequence of Scheme 2 where S_1^* and S_1 represent the fluorescent state before and after molecular relaxation, k is the rate of this rearrangement, and k' and k'' are the respective singlet decay rates.

In principle, the rates k' and k'' can include terms due to ISC and terms associated with the $\text{NO}\cdot$ release channel. Solution of the kinetic equations predicts the following time dependence of the populations

$$S_1^*(t) = S_1^*(t_0) e^{-(k+k')t} \quad (1)$$

$$S_1(t) = \frac{S_1^*(t_0)k}{k' - k' - k} (e^{-(k+k')t} - e^{-k''t}) \quad (2)$$

which are similar to the case of consecutive unimolecular reactions and where $S_1^*(t_0)$ is the initial excited-state population. Considering that at any wavelength the emission from both S_1^* and S_1 is detected, the scheme predicts biexponential fluorescence decays with $(k+k')^{-1}$ as the fast time constant and $(k'')^{-1}$ as the slower time constant. It should be noticed that the absence of rise components is consistent with an overlap (at least partially) of the emission spectra of both populations.

Conclusions

Measurements of the transient fluorescence from several NPAHs yielded important new information about their excited-state dynamics. The decay of the S_1 states occurs on time scales as short as a few tens of femtoseconds. The results support an ultrafast ISC to an upper triplet state as the main channel for S_1 . Such a process represents one of the fastest nonradiative singlet-triplet transitions measured to date in a molecule. In fact, the only sub 50 fs ISC times we know of correspond to metallic complexes.³⁸ The rapid depletion of the fluorescent state should play a determinant role on the photochemistry of all NPAHs. As has been pointed out before,²⁷ the $\pi-\pi^*$ nature of the S_1 and T_1 states together with the presence of upper $n-\pi^*$ triplet states nearly isoenergetic to S_1 appears to be a common feature in NPAHs. At this point, it is uncertain whether rearrangement and $\text{NO}\cdot$ dissociation occurs exclusively from S_1 or to some extent from the T_n states. If this transformation occurs exclusively from the S_1 state, then it is precisely a competition between the photochemical and the ISC channel from S_1 that determines the degree of photoreactivity of the NPAHs. Our studies represent an important case-study of molecules with very large spin orbit coupling, leading to ISC rates which are large enough to compete with vibrational motion and fast molecular rearrangements.

Acknowledgment. We are thankful to Professor Ahmed H. Zewail and the California Institute of Technology for the donation of some of the equipment used in this study. For financial support, we are thankful to Consejo Nacional de

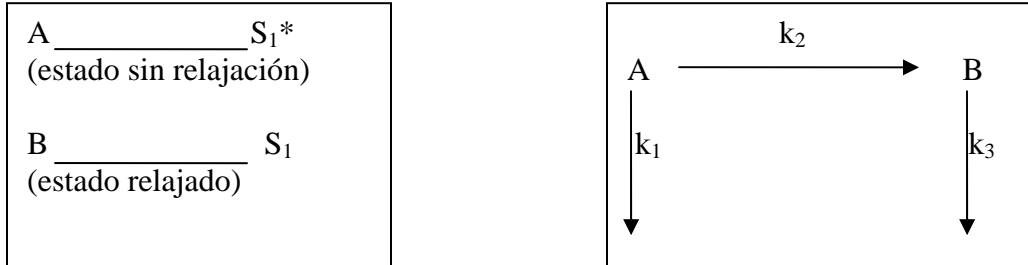
Ciencia y Tecnología (CONACyT, Grant 42663Q) and to Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM, direct funding from the University Rector office).

References and Notes

- MacCrehan, W. A.; May, W. E.; Yang, S. D.; Benner, B. A., Jr. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 194.
- Paputa-Peck, M. C.; Marano, R. S.; Schuetzle, D.; Riley, T. L.; Hampton, C. V.; Prater, T. J.; Skewes, L. M.; Jensen, T. E.; Ruchle, P. H.; Bosch, L. C.; Duncan, W. P. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 1946.
- Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D.; Chen, S.; Vartiainen, M. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623.
- Ohgaki, H.; Negishi, C.; Wakabayashi, K.; Kusama, K.; Sato, S.; Sugimura, T. *Carcinogenesis* **1984**, *5*, 583.
- Tokiwa, H.; Ohnishi, Y. *Crit. Rev. Toxicol.* **1986**, *17*, 23.
- Gerasimov, G. Y. *High Energy Chem.* **2004**, *38*, 161.
- Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171.
- Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358.
- Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207.
- Fukuhara, K.; Kurihara, M.; Miyata, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8662.
- Anderson, R. W., Jr.; Hochstrasser, R. M.; Lutz, H.; Scott, G. W. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 153.
- Capellos, C.; Porter, G. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, *70*, 1159.
- Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *Chem. Lett.* **1980**, 407.
- Hamanoue, K.; Hirayama, S.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2074.
- Ohtani, H.; Kobayashi, T.; Suzuki, K.; Nagakura, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 43.
- Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S.; Ushida, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3145.
- Hamanoue, K.; Amano, M.; Kimoto, M.; Kajiwara, Y.; Nakayama, T.; Teranishi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5993.
- Chapman, O. L.; Heckert, D. C.; Reasoner, J. W.; Thackaberry, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5550.
- Ioki, Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, *10*, 1240.
- Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Amijima, Y.; Ibuki, K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 165.
- Hurley, R.; Testa, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1949.
- Goerner, H. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, *10*, 1778.
- Fournier, T.; Tavender, S. M.; Parker, A. W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5320.
- Rusakowicz, R.; Testa, A. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **1971**, *27*, 787.
- Wolfbeis, O. S.; Posch, W.; Gübitz, G.; Tritthart, P. *Anal. Chim. Acta* **1983**, *147*, 405.
- Hamanoue, K.; Nakayama, T.; Ushida, K.; Kajiwara, K.; Yamanaka, S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 3365.
- Mikula, J. J.; Anderson, R. W.; Harris, L. E.; Stuebing, E. W. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42*, 350.
- The triplet yield in 1-nitronaphthalene was measured by an energy-transfer technique using *cis*-piperylene (ref 21). It has been mentioned before by Anderson et al. (ref 11) that a small reduction in the value considered as the fraction of piperylene triplets which produce the trans isomer would make the 1-nitronaphthalene triplet yield close to unity.
- Scheerer, R.; Henglein, A. *Ber. Bunsen Ges.* **1977**, *81*, 1234.
- Van den Braken-Van Leersum, A. M.; Tintel, C.; Van 't Zelfde, M.; Cornelisse, J.; Lugtenburg, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 120.
- Lim, E. C.; Stanislaus, J. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 195.
- El-Sayed, M. A. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834. Lower, S. K.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- Stratt, R. M.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12981.
- Kasajima, T.; Akimoto, S.; Sato, S.; Yamazaki, I. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3268.
- Kovalenko, S. A.; Schanz, R.; Farztdinov, V. M.; Henning, H.; Ernsting, N. P. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 312.
- Li, Y. S.; Fu, P. P.; Chuich, J. S. *J. Mol. Struct.* **2000**, *217*, 550-551.
- Onchoke, K. K.; Hadad, C. M.; Dutta, P. K. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2004**, *24*, 37.
- Cannizzo, A.; van Mourik, F.; Gawelda, W.; Zgrabcic, G.; Bressler, C.; Cheigui, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3174.
- Druzhinin, S. I.; Ernsting, N. P.; Kovalenko, S. A.; Lustres, L. P.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2955.

Apéndice 9 Solución al esquema cinético del decaimiento de fluorescencia

Sea A el estado excitado que desaparece con una rapidez k_1 , sea B el estado excitado derivado de A con una rapidez de formación k_2 que desaparece con una constante cinética k_3 ,



Esquema A9.1 La especie A es el estado excitado fluorescente inicial, la especie B es fluorescente también, pero derivada de la especie A.

La variación con el tiempo de la concentración de A se da por,

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2)A \quad \text{E A9.1}$$

Al despejar A obtenemos,

$$A = A_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad \text{E A9.2}$$

Para B podemos escribir una ecuación similar,

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= k_2 \cdot A - k_3 \cdot B \\ &= k_2 \cdot A_0 e^{-(k_1 + k_2)t} - k_3 B \end{aligned} \quad \text{E A9.3}$$

Al despejar dB,

$$dB = (k_2 A_0 e^{-(k_1 + k_2)t} - k_3 B) dt \quad \text{E A9.4}$$

e igualando a cero,

$$dB - (k_2 A_0 e^{-(k_1 + k_2)t} - k_3 B) dt = 0 \quad \text{E A9.5}$$

Ahora se multiplica por $e^{k_3 t}$ para obtener una diferencial exacta:

$$e^{k_3 t} \cdot dB - (k_2 A_0 e^{-(k_1+k_2)t} e^{k_3 t} - k_3 e^{-k_3 t} \cdot B) dt = 0$$

$$\underbrace{e^{k_3 t}}_M \cdot dB - \underbrace{(k_2 A_0 e^{(k_3-k_1-k_2)t} - k_3 e^{-k_3 t} \cdot B)}_N dt = 0 \quad \text{E A9.6}$$

Para comprobar que dz es una diferencial exacta, la ecuación presenta la forma:

$$dz = f(x,y)dx + g(x,y)dy = 0 \quad \text{E A9.7}$$

Realizamos las operaciones correspondientes valiéndonos de las variables auxiliares N y M,

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dN}{dB}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{de^{k_3 t}}{dt} = k_3 e^{k_3 t} \quad \text{E A9.8}$$

$$\frac{dN}{dB} = \frac{-k_2 A_0 e^{(k_3-k_1-k_2)t} + k_3 e^{k_3 t} \cdot B}{dB}$$

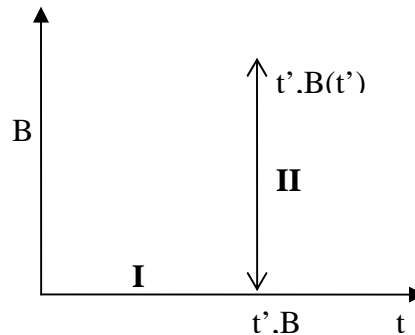
$$= k_3 e^{k_3 t}$$

$$\therefore \frac{dM}{dt} = \frac{dN}{dB} \quad \text{E A9.9}$$

Así, dz es una diferencial exacta por lo que podemos escribir,

$$dz = e^{k_3 t} dB - (k_2 A_0 e^{(k_3-k_1-k_2)t} - k_3 e^{k_3 t} \cdot B) dt \quad \text{E A9.10}$$

Si se considera una integral de trayectoria con $\Delta z = 0$:



Esquema A9.1 Representación de la integral de trayectoria con $\Delta z = 0$. La trayectoria se divide en dos parte I y II.

Al seguir el camino de integración I, $B = 0$ y $dB = 0$

∴

$$\Delta z_I = 0 = \int - (k_2 A_0 e^{(k_3 - k_1 - k_2)t} - \underbrace{k_1 e^{k_3 t} \cdot B}_{B=0}) dt$$

$$\Delta z_I = 0 = \int -k_2 A_0 e^{(k_3 - k_1 - k_2)t} dt \quad \text{E A9.10}$$

$$= \left[-\frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} e^{(k_3 - k_1 - k_2)t} \right]_{t=0}^{t'}$$

$$= -\frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} (e^{(k_3 - k_1 - k_2)t'} - 1)$$

Para el camino de integración II donde $dt=0$ y $t=t'$

$$\Delta z_{II} = 0 = \int_0^{B(t')} e^{k_3 t'} dB$$

$$= \left[e^{k_3 t'} \cdot B \right]_{B=0}^{B=B(t')} \quad \text{E A9.11}$$

$$= e^{k_3 t'} \cdot B(t')$$

Si se suma el camino I de integración con el II,

$$\Delta z_I + \Delta z_{II} = 0$$

$$0 = e^{k_3 t'} \cdot B(t') - \frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} (e^{(k_3 - k_1 - k_2)t'} - 1) \quad \text{E A9.12}$$

Al multiplicar por $e^{-k_3 t'}$

$$0 = B(t') - \frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} (e^{(k_3 - k_1 - k_2)t'} - 1) e^{-k_3 t'}$$

$$= B(t') - \frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} (e^{-(k_1 + k_2)t'} - e^{-k_3 t'}) \quad \text{E A9.13}$$

Se obtiene entonces,

$$B(t') = \frac{k_2 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} (e^{-(k_1 + k_2)t'} - e^{-k_3 t'}) \quad \text{E A9.14}$$

Al sumar las expresiones correspondientes,

$$\begin{aligned}
& A(t) + B(t) \\
&= A_0 e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2 A_0}{\underbrace{k_3 - k_1 - k_2}_{-\frac{k_2 A_0}{k_1+k_2-k_3}}} e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t} \\
&= \left(A_0 - \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2 - k_3} \right) e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2 A_0}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t}
\end{aligned}$$

E A9.15

Esta expresión matemática da origen a un decaimiento biexponencial de la función que representa la señal a cierto tiempo t ,

$$\text{Señal}_{fluor}(t) = f \left(\underbrace{\gamma_{S_1^*} \cdot A_0 e^{-(k_1+k_2)t}}_{[S_1^*]} + \underbrace{\gamma_{S_1} \cdot \frac{k_2 A_0}{(k_1 + k_2) - k_3} (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t})}_{[S_1]} \right)$$

E A9.16

Señal_{fluor}(t): Fotones detectados por unidad de tiempo

f : sensibilidad de detección de fotones

$\gamma_{S_1^*}$: constante radiativa de S_1^*

γ_{S_1} : constante radiativa de S_1

En E A9.16 se presenta la expresión a partir de la cual es posible obtener un modelo para representar los resultados experimentales. Este modelo puede obtenerse si dividimos E A9.16 por una de las constantes radiativas y rearrreglamos para agrupar términos exponenciales,

$$\begin{aligned}
\frac{I(t)}{\gamma_{S_1^*}} &= f \left[\underbrace{\frac{\gamma_{S_1^*}}{\gamma_{S_1^*}}}_1 \cdot A_0 e^{-(k_1+k_2)t} - \underbrace{\frac{\gamma_{S_1}}{\gamma_{S_1^*}}}_P \cdot \frac{A_0 k_2}{(k_1 + k_2) - k_3} \cdot (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t}) \right] \\
I(t) &= \gamma_{S_1^*} f A_0 \left[\left(1 - \frac{P k_2}{(k_1 + k_2) - k_3} \right) \cdot e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{P k_2}{(k_1 + k_2) - k_3} \cdot e^{-k_3 t} \right]
\end{aligned}$$

E A9.17

La señal de fluorescencia es debida a la suma de dos decaimientos exponenciales multiplicados por los factores C_1 y C_2 (los cuales suman 1 por su condición de normalización), y por factores de proporcionalidad que en este momento podemos ignorar,

$$I(t) = C_1 e^{-(k_1+k_2)t} + C_2 e^{-k_3 t}$$

$$C_1 + C_2 = 1$$

E A9.18

Los valores de C_1 , C_2 , k_3 y (k_1+k_2) se obtienen de los ajustes en los resultados experimentales. A partir de estos parámetros es posible obtener los valores de k_1 y k_2 . El resultado experimental límite es el decaimiento monoexponencial en la emisión de menor energía de emisión del 1-NP, donde $k_1=k_3$ lo cual elimina el primer término con $C_1=0$.

Además, el modelo predice que, cuando la suma (k_1+k_2) es menor a k_3 , y el valor k_1 es menor a k_2 , la señal generada sería debida únicamente por las moléculas en estado S_1 derivadas del relajamiento de S_1^* . Esto significa que con un mayor poder de resolución de nuestro sistema a longitudes más largas sería posible observar el incremento, máximo y decaimiento de la población molecular S_1 .

Apéndice 10 Población del estado excitado S₁ y decaimiento de Fluorescencia.

En una molécula modelo, el estado excitado S₁ es poblado por moléculas que se encuentran en ese estado energético, originadas por la perturbación del estado S₀ al interaccionar con una onda electromagnética (OEM) que cumple los requisitos de frecuencia resonante a la transición.

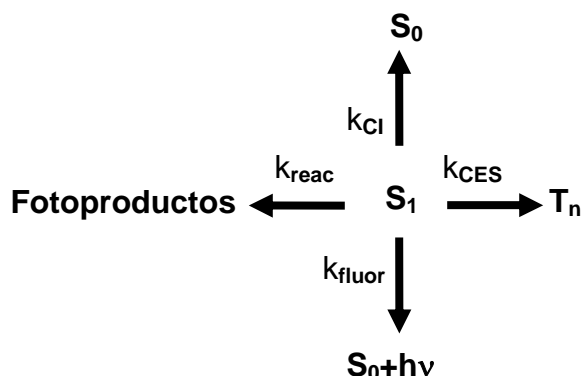
El decaimiento de las moléculas en estado S₁ puede ocurrir por procesos fotofísicos, por ejemplo, entre cruce de sistemas (CES), conversión interna (CI), y fluorescencia, como rutas principales, y fotoquímicos, por ejemplo fotodisociación. Cada uno de estos procesos tiene una constante de rapidez específica k_i, cuya rapidez se expresa,

$$r_i = -k_i \cdot [S_1] \quad \text{E A10.1}$$

Como la población molecular del estado S₁ da origen a todos los procesos fotofísicos y, en su caso, fotoquímicos posteriores (Esquema A10.1), podemos escribir la siguiente ecuación cinética,

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -k_{Fluor} \cdot [S_1] - k_{reac} \cdot [S_1] - k_{CI} \cdot [S_1] - k_{CES} \cdot [S_1] = -k_T \cdot [S_1]$$

Ecuación A10.2



Esquema A10.1 El estado S₁ da origen a todos los procesos fotofísicos y fotoquímicos primarios de una molécula orgánica excitada.

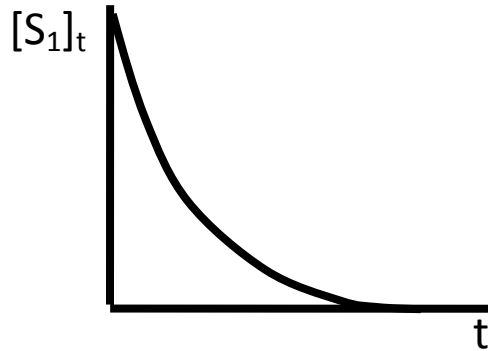
Donde k_T es la suma de todas las constantes k_i de los procesos involucrados en el consumo de moléculas en el estado S_1 .

Comúnmente el estado excitado decae de forma exponencial por lo cual la concentración de moléculas en estado S_1 a un tiempo dado se obtiene mediante la siguiente expresión,

$$[S_1]_t = [S_1]_0 e^{-k_T t} \quad \text{E A10.3}$$

Donde $[S_1]_0$ es la concentración inicial de moléculas en el estado S_1 .

El decaimiento exponencial del estado S_1 con una rapidez k_T se representa en el esquema A10.2.



Esquema A10.2 Decaimiento exponencial del estado S_1 .

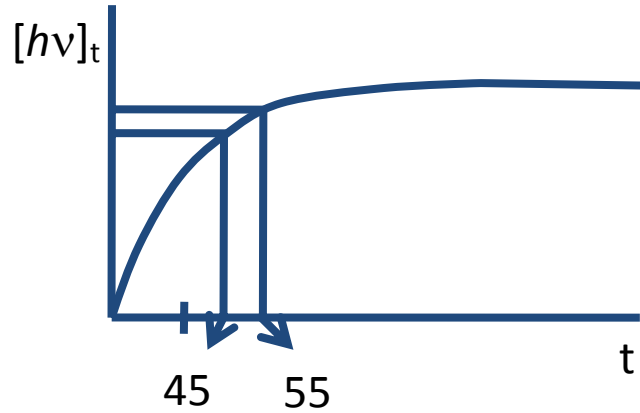
Por otro lado, la rapidez total en que los fotones son emitidos desde el estado S_1 puede expresarse,

$$\frac{d[h\nu]}{dt} = k_{fluor} \cdot [S_1] \quad \text{E A10.4}$$

Por lo que el número de fotones a cierto tiempo t puede calcularse con la siguiente expresión,

$$[h\nu]_t = [S_1]_0 \cdot \frac{k_{fluor}}{k_T} (1 - e^{-k_T t}) \quad \text{E A10.5}$$

Los fotones no son emitidos de forma constante por el estado S_1 hasta decaer por completo, sino que, como se ha visto, siguen un decaimiento exponencial. Podemos construir el esquema A10.3 donde se representa el total de fotones acumulados emitidos a cierto instante t .



Esquema A10.3 Acumulación de número de fotones contra tiempo. Entre 45 y 55 unidades de tiempo hay un cierto número del total de fotones que se emiten. La cinética de emisión no es lineal respecto al tiempo, sino exponencial por lo que a tiempos iniciales la densidad de fotones por unidad de tiempo es mayor que a tiempos finales de emisión.

De la ecuación A10.4 podemos despejar un diferencial de fotones emitidos en cierto intervalo de tiempo,

$$d[h\nu] = k_{fluor}[S_1]dt \quad \text{E A10.6}$$

La intensidad de la señal de fluorescencia por suma de frecuencias es directamente proporcional al número de fotones emitidos desde el estado S_1 ,

$$I_{señal} \propto d[h\nu] \quad \text{E A10.7}$$

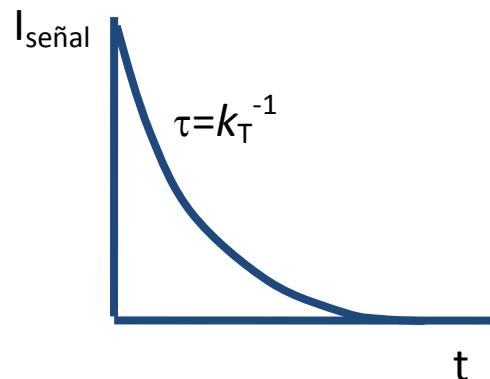
Además, la señal de fluorescencia a cierto tiempo t , será directamente proporcional a la rapidez de fluorescencia a ese mismo tiempo t ,

$$I_{señal} \propto k_{fluor}[S_1]_0 \cdot e^{-k_{rt}} \quad \text{E A10.8}$$

En el intervalo temporal entre 45 y 55 del esquema A10.3 hay un cierto número de fotones de fluorescencia susceptibles de generar señal por suma de frecuencias,

$$\Delta I_{señal} \propto [h\nu]_{55} - [h\nu]_{45} = k_{fluor} [S_1]_0 e^{-k_T t} (55 - 45) \quad \text{E A10.9}$$

Si repetimos el proceso para todo el intervalo temporal de fluorescencia obtenemos un perfil de decaimiento (con constante τ) idéntico al de la dinámica de fluorescencia, como se muestra en el esquema A10.4, y que es directamente proporcional a la población de moléculas en el estado S_1 . La constante τ es el recíproco de la constante cinética k_T .



Esquema A10.4 La diferencial de intensidad de la señal por suma de frecuencias tomada a distintos tiempos da cuenta de la dinámica de desactivación del estado S_1 . La constante τ de decaimiento es el recíproco de la constante cinética k_T .