

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Departamento de Óptica



**ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN EL
TIEMPO DEL INDOL Y SUS DERIVADOS**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Eduardo Martínez Murciano

Bajo la dirección del doctor

José Luis Escudero Soto

Madrid, 2002

ISBN: 978-84-669-0869-6

©Eduardo Martínez Murciano, 1994

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

DEPARTAMENTO DE OPTICA

ESTUDIO DE LA ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN EL TIEMPO DEL
INDOL Y SUS DERIVADOS

Memoria que presenta D. Eduardo Martínez
Murciano para aspirar al grado de Doctor
en Ciencias Físicas.

Madrid 1994

A TILO Y NEI

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi sincero agradecimiento al Dr. José Luis Escudero Soto, director de esta tesis, no sólo por su dirección y ayuda, sino también, y para mí más importante, por haber confiado desde el primer momento en la conclusión satisfactoria de este trabajo.

La Dra. Teresa Montoro Ordoñez ha sido parte esencial, e interesada, en la realización de esta tesis. Por eso, y por los muchos años de amistad, mi agradecimiento.

Al Dr. Antonio López Campillo debo agradecerle las discusiones y sugerencias entorno a este trabajo; su invitación al laboratorio de Photophysique Moleculaire (U. Paris-sud), donde se hicieron las primeras medidas experimentales de esta tesis, y por supuesto, su amistad y apoyo durante estos años.

La parte más importante de las medidas aquí presentadas se realizaron en el laboratorio de Física de la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo. Al Dr. Hans Lami le debo agradecer mi estancia en dicho centro.

Al Dr. Eusebio Bernabéu, Catedrático y Director del Departamento de Óptica de esta Universidad, debo agradecer que me haya permitido la realización de este trabajo en dicho departamento, así como la utilización de material y servicios del mismo.

INDICE

INTRODUCCION	1
1. TECNICAS EXPERIMENTALES	
1.1. INTRODUCCION	5
1.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS	5
1.3. ESPECTROSCOPIA DE EXCITACION CONTINUA	7
1.4. ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN EL TIEMPO	11
1.4.1. Descripción del Dispositivo Experimental .	12
1.4.2. Obtención de los Decaimientos	14
1.4.3. Análisis de las Curvas de Decaimiento	15
1.5. OBTENCION DE LOS ESPECTROS RESUELTOS	17
2. ESPECTROSCOPIA EN DISOLUCIONES BINARIAS	
2.1. INTRODUCCION	19
2.2. MODELOS TEORICOS	20
2.2.1. Interacciones Moleculares en Disolución...	20
2.2.2. Campo de Reacción	23
2.2.3. Modelo de Amos y Burrows	26
2.2.4. Aplicación a Disoluciones Binarias	30
2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES'	35
2.3.1. Espectroscopía en Disolventes Puros	35
2.3.2. Espectroscopía en Mezclas	37
2.4. ENRIQUECIMIENTO DIELECTRICO	43
2.5. DISCUSION Y CONCLUSIONES	49

3. DINAMICA DE LA SOLVATACION	
3.1. INTRODUCCION	52
3.2. MODELO FOTOCINETICO	55
3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	63
3.3.1. Introducción	63
3.3.2. Medida del Decaimiento de la Fluorescencia	65
3.3.3. Dinámica del Enriquecimiento Dieléctrico	70
3.4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	72
4. FLUORESCENCIA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA	
4.1. INTRODUCCION	75
4.2. DESPLAZAMIENTO ESPECTRAL Y TEMPERATURA	76
4.2.1. Campo de Reacción Dependiente del Tiempo	76
4.2.2. Desplazamiento Espectral	80
4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	83
4.3.1. Disoluciones no Polares	84
4.3.2. Disoluciones Polares	88
4.4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS	92
5. RESOLUCION TEMPORAL Y TEMPERATURA	
5.1. INTRODUCCION	95
5.2. MODELO DUAL	96
5.2.1. Análisis de la Cinética	96
5.2.2. Relación entre $C(t)$ y k_R	98
5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	101
5.3.1. NMI-pentano	102
5.3.2. NMI-butanol	105
5.3.3. Obtención de $C(t)$	114
5.4. DISCUSION	117
CONCLUSIONES	122

APENDICE A	124
APENDICE B	128
APENDICE C1	131
APENDICE C2	132
BIBLIOGRAFIA	137

INTRODUCCION

Cuando una molécula es excitada a un estado electrónico superior, los valores del momento dipolar permanente y de la polarizabilidad de la molécula pueden sufrir cambios significativos respecto de sus valores en el estado fundamental. Si la molécula excitada se halla en disolución, estos cambios en sus propiedades eléctricas se manifiestan a través de variaciones en los máximos de los espectros de absorción y fluorescencia, respecto de sus valores en fase gaseosa. La magnitud de estos cambios depende del tipo de molécula excitada, de la naturaleza del disolvente y de la temperatura de la disolución. Si ésta tiene carácter polar, las variaciones en los espectros se pueden referir a sus valores en disoluciones no polares.

Así, una molécula fluorescente puede ser usada como sonda de su entorno local. En una solución llevada a una configuración de no equilibrio, por ejemplo por medio de excitación óptica de una molécula sonda cuyo momento dipolar dependa del estado electrónico en que se encuentre, las variaciones temporales de los cambios espectrales de dicha molécula sonda, reflejarán la relajación del disolvente en su entorno próximo.

De lo anterior se derivan interesantes aplicaciones teóricas. Recientes trabajos en este área [BaCha91] sugieren que la dinámica de la solvatación microscópica juega un papel central en las reacciones por transferencia de carga en disolución. Paralelamente, se pueden prever aplicaciones técnicas relacionando, por ejemplo, polaridad y

Introducción

degradación por el uso, en líquidos de interés industrial [HerEs92] [HerEs94].

Independientemente de su utilización como molécula *testigo*, el estudio del indol y sus derivados tiene importancia en sí mismo. En efecto, su fotofísica ha sido y es objeto de intensa investigación. Su comportamiento espectroscópico en disolución puede considerarse anómalo, dado que los espectros de absorción experimentan muy poca variación con la polaridad del disolvente, mientras que el de emisión se muestra particularmente sensible a los cambios de polaridad de la disolución.

En disoluciones no polares el espectro de fluorescencia está muy estructurado y presenta un pequeño desplazamiento de Stokes; por el contrario, en disolución polar a temperatura ambiente, exhibe un gran desplazamiento de Stokes sin estructura aparente.

La molécula de indol, así como la del triptófano, aminoácido del cual es el cromóforo, pertenecen al grupo de simetría puntual C_s , que sólo tiene un plano de simetría. y por tanto, todas las transiciones electrónico-vibracionales están permitidas y parece plausible asumir que la principal razón de la ausencia de estructura en la fluorescencia de estas moléculas en disoluciones de carácter polar, es la fuerte tendencia a interactuar con su entorno en el estado excitado.

Para tratar de explicar este comportamiento han sido desarrollados diferentes modelos fotofísicos.

De acuerdo con el tipo de interacción propuesta, podemos hacer una primera clasificación en interacciones no específicas, en particular las de tipo dipolar entre el cromóforo y las moléculas del disolvente, e interacciones específicas como la formación de puentes de hidrógeno y de exciplex.

Inicialmente Walker, Lumry y col. [WalBed67], [LaFei77] han propuesto la formación de exciplex con el disolvente polar como explicación del progresivo desplazamiento hacia el rojo del espectro

Introducción

de emisión del indol al aumentar la concentración de alcohol en una mezcla de disolventes. Esta línea de argumentación ha sido posteriormente utilizada por otros autores [SuKle89].

Por el contrario Kawski y col. [KawKa73] han atribuido a efectos dieléctricos el comportamiento de estas moléculas en disolución. Los desplazamientos son atribuidos a la reorientación de las moléculas que rodean el soluto, durante el tiempo que éste permanece excitado.

Mataga y col. [MaTo64] proponen un mecanismo similar, pero sugieren que el segundo singlete excitado, 1L_a , es el estado fluorescente en medio polar, puesto que es más fuertemente estabilizado por la relajación soluto-disolvente que el estado S_1 (1L_b). En medio no polar, el estado 1L_b del indol y sus derivados está en general, unos cientos de números de onda (cm^{-1}) por debajo del 1L_a dependiendo el salto de energías de la naturaleza y posición de los sustituyentes [SuFu77].

Lami ha sugerido que la emisión en medio polar tiene lugar desde un estado Rydberg solvatado y posteriormente, también ha encontrado inversión de niveles [LaGla86].

Meech y col. [MePhi83] proponen la existencia de un nuevo estado $^1L_a/CT$ (un estado 1L_a con marcado carácter de transferencia de carga), desde el cual emiten el n-metil-indol y el 3-metil-indol.

Por su parte Skalski y col. [SkaRa80] observan la formación de complejos en el estado fundamental entre n-metil-indol y butanol, y les atribuyen el corrimiento al rojo en la emisión.

Como se puede observar del breve resumen anterior, se han propuesto modelos muy diferentes para tratar de explicar este comportamiento anómalo, pero los resultados convincentes en favor de uno u otro son escasos y a menudo contradictorios. Así y por citar un ejemplo, los valores estimados del momento dipolar en el primer estado excitado, dato claramente determinante para comprender el solvatocromismo de estas moléculas, van desde 3.2 D hasta 7.6 D.

Introducción

Las razones de esta confusa situación son múltiples: uso de diferentes modelos teóricos; mezcla de datos de la absorción y de la emisión a la hora de analizarlos; utilización de referencias diferentes para medir los desplazamientos; la asunción *a priori* de la inversión de niveles excitados; comparación de mezclas de disolventes con concentraciones del medio polar muy diferentes....

El trabajo que aquí se presenta, continuación de otros anteriores [MarEs86], [MarMon90] pretende contribuir a aclarar esta situación centrándose en la molécula de *n*-metil-indol. Este derivado metilado del indol ofrece ventajas para la interpretación de los resultados, ya que no puede formar complejos por puente de hidrógeno.

El estudio se ha abordado desde una doble perspectiva: a) comportamiento, a temperatura ambiente, en disoluciones mixtas de disolvente polar y no polar y, b) en función de la temperatura.

El capítulo 1 se dedica a la exposición de las técnicas experimentales utilizadas, así como los métodos numéricos empleados en la reconstrucción de los espectros resueltos en el tiempo.

Los capítulos 2 y 3 se centran en la espectroscopía, a temperatura ambiente, del *n*-metil-indol en disoluciones mixtas o binarias. En el primero de ellos se recoge la fluorescencia integrada, y en el capítulo 3 se hace un estudio de la dinámica de la capa de solvatación.

En los capítulos 4 y 5 se repite el planteamiento anterior, siendo ahora la temperatura, en vez de la función dieléctrica, el parámetro externo que juega un papel relevante en la fotofísica de la molécula.

CAPITULO 1

TECNICAS EXPERIMENTALES

1.1. INTRODUCCION

Presentamos en este Capítulo los métodos experimentales que hemos utilizado para el estudio espectroscópico de las disoluciones de N-metil-indol. Se expone inicialmente el procedimiento seguido en la preparación de las muestras. A continuación, se describen los dispositivos y métodos utilizados en los estudios espectroscópicos de absorción y fluorescencia en excitación continua. Seguidamente se dedica un apartado a la espectroscopía resuelta en el tiempo, con la descripción del dispositivo experimental utilizado para la obtención y registro de las curvas de decaimiento de la fluorescencia. El método de análisis de las mismas y el procedimiento numérico que nos ha permitido construir los espectros de fluorescencia resuelta en el tiempo a partir de dichas curvas de decaimiento, se exponen en el último apartado del presente capítulo.

1.2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

El N-metil-indol, (NMI), empleado es de la marca FLUKA A.G., calidad *purum* (figura 1.1). Como es un compuesto que se oxida con

C.1. Técnicas Experimentales

facilidad en el aire, antes de ser utilizado, lo hemos purificado por destilación fraccionada.

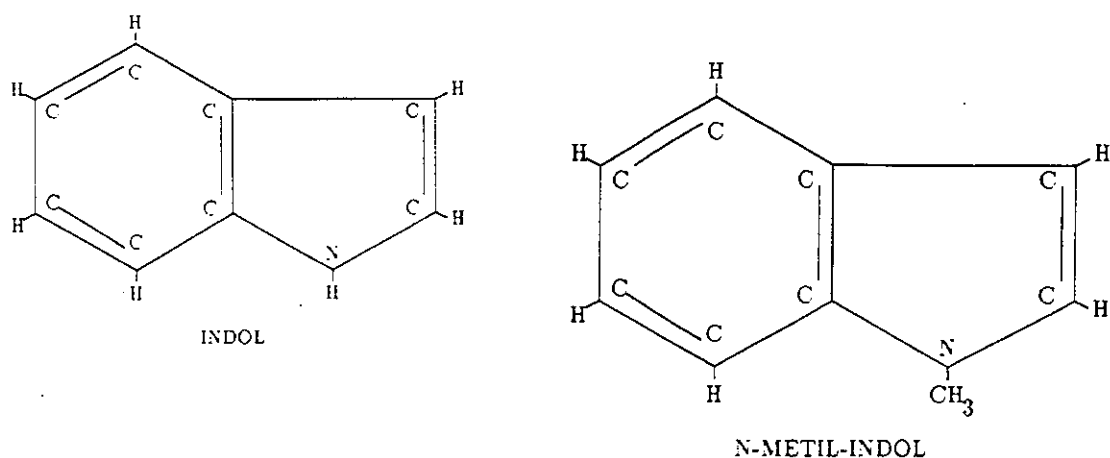


FIGURA 1.1. Estructura molecular del indol y del n-metil-indol.

Los disolventes utilizados en este trabajo han sido: ciclohexano, 3-metil-pentano, pentano y n-butanol (butanol en adelante), de las marcas FLUKA A.G. y MERKS de calidad espectroscópica. En todos los casos se comprobó que los disolventes eran espectroscópicamente puros, es decir, que al excitarlos en idénticas condiciones experimentales que las disoluciones, no dieron lugar a emisiones parásitas en la región espectral de emisión del NMI.

Las concentraciones que hemos utilizado han sido siempre inferiores a 10^{-4} M/l con el fin de asegurar que no se formasen dímeros ni cristales de soluto durante el enfriamiento de las muestras [A173]. De esta manera también se elimina prácticamente la autoabsorción, que en otro caso podría perturbar la zona de mayor energía de los espectros de fluorescencia.

Todas las disoluciones fueron desgasadas para evitar el amortiguamiento o *quenching* de la fluorescencia debido a la presencia

C.1. Técnicas Experimentales

de oxígeno en las mismas. Dicho proceso se efectuó mediante un sistema convencional de vacío en el que se realizan varios ciclos de "congelación-bombeo-calentamiento" de la disolución.

Para contener las disoluciones se utilizaron células prismáticas de base cuadrada, de 1 cm de lado, de cuarzo *suprasil*, y modificadas adecuadamente para sellarlas, una vez desgasadas las disoluciones.

1.3. ESPECTROSCOPIA DE EXCITACION CONTINUA

o Espectros de absorción

En espectroscopía de absorción, la magnitud medida experimentalmente es la *densidad óptica* $DO(\nu)$, o *absorbancia* $A(\nu)$ [Lum78]. Cuando un haz de luz incide sobre una muestra, la relación entre la intensidad incidente (I_0) y la transmitida (I) se establece según la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 \exp(-k(\nu)[c']L) \quad (1.1)$$

donde $k(\nu)$ es la sección eficaz de absorción de una molécula, expresada en cm^2 ; $[c']$ el número de moléculas por cm^3 y L la longitud de la muestra en cm. Si, por conveniencia, tomamos logaritmos decimales en la expresión (1) obtenemos

$$\log_{10}(I_0/I) = \epsilon(\nu)[c]L \quad (1.2)$$

donde $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de extinción molecular, relacionado con $k(\nu)$ a través del número de Avogadro N

$$k(\nu) = 2.3\epsilon(\nu)/N \quad (1.3)$$

C.1. Técnicas Experimentales

y $[c]$ se expresa ahora en moles por litro. La cantidad $\log_{10}(I_0/I)$ es lo que se denomina densidad óptica o absorbancia. La representación de $A(\nu)$, o de $\epsilon(\nu)$, frente a la longitud de onda o la frecuencia, constituyen los espectros de absorción.

Para obtener los espectros de absorción se ha utilizado un espectrofotómetro CARY 219, de 1 nm. de resolución espectral.

o Espectros de fluorescencia

La distribución de fotones, o de energía, por intervalo de longitud de onda o de frecuencia emitidos por una muestra fluorescente se denomina espectro de fluorescencia. Para intensidades de excitación no muy elevadas, se puede considerar que toda la emisión se produce desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado, y su intensidad es proporcional a la probabilidad de emisión espontánea de ese nivel cero a todos los niveles vibracionales del estado fundamental.

Todos los espectros de fluorescencia en estado estacionario que se pueden encontrar en esta memoria están corregidos de la función instrumental del espectrofluorímetro. El aparato utilizado ha sido un espectrofluorímetro PERKIN-ELMER, MPF-66 (2 nm. de resolución).

Para enfriar las muestras hemos utilizado un criostato DN 1704 de Oxford Instrument, alimentado con nitrógeno líquido. Este criostato es operacional hasta los 77 K y permite regular la velocidad de enfriamiento fijando la temperatura final de la muestra con una precisión de ± 0.5 K. Este mismo criostato se utilizó para variar la temperatura en las experiencias referentes a la espectroscopia resuelta en el tiempo.

o Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de la fluorescencia ϕ_f se define como el cociente entre el número de fotones emitidos y absorbidos por la

C.1. Técnicas Experimentales

muestra.

El área bajo la curva del espectro de emisión será proporcional a la cantidad total de fluorescencia (Q) emitida a todas las longitudes de onda, o todas las frecuencias, medida en quanta por unidad de tiempo. Y, de acuerdo con la definición de rendimiento cuántico, Q es el producto de la luz absorbida por la muestra, I_A , en quanta por segundo, por el rendimiento cuántico de la fluorescencia, ϕ_f , es decir:

$$Q = I_A \phi_f = (I_0 - I) \phi_f \quad (1.4)$$

y, de acuerdo con (1.1)

$$Q = I_0 (1 - \exp(-k[c']L)) \phi_f \quad (1.5)$$

La expresión anterior se puede desarrollar en serie de potencias y, si la densidad óptica es pequeña, podemos quedarnos con el primer término del desarrollo, obteniendo

$$Q = I_0 (2.3cL) \phi_f \quad (1.6)$$

El error cometido con esta aproximación depende, por tanto, de la densidad óptica de las muestras utilizadas. En nuestro caso, para las medidas de rendimientos, se ha trabajado con densidades ópticas de 0.1 como máximo, lo que se traduce en un error de un 10% en la determinación de dichos rendimientos cuánticos.

Para la determinación práctica de los rendimientos de las diferentes disoluciones empleadas, se utilizó un método de comparación con un estándar. Como tal se utilizó la disolución de NMI en butanol a 293 K ($\phi_f = 0.31$) [MePhi83].

Como las áreas bajo los espectros de fluorescencia son proporcionales a Q, si éstos son obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales y misma intensidad excitadora, I_0 , para un par de

C.1. Técnicas Experimentales

sustancias, la relación entre las superficies S_1 y S_2 vendrá dada por

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{I_0 \varepsilon_2 [c_2] L \phi_2}{I_0 \varepsilon_1 [c_1] L \phi_1} = \frac{DO_2}{DO_1} \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right) \quad (1.7)$$

Es decir, si el rendimiento cuántico de una de las sustancias es conocido, (ϕ_1), se puede evaluar el de la otra, (ϕ_2), conocidas sus densidades ópticas.

Si los disolventes varían o las condiciones experimentales cambian, habrá que modificar adecuadamente la relación (1.7). En nuestro caso, hay que tener en cuenta dos correcciones posibles: a) la variación del índice de refracción, tanto en disoluciones mixtas como en función de la temperatura, y b) la variación de la densidad del disolvente con la temperatura, que afecta a la densidad óptica de la muestra.

Al incluir la variación de índices en (1.7) queda

$$\frac{n_2^2 S_2}{n_1^2 S_1} = \frac{DO_2}{DO_1} \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right) \quad (1.8)$$

Esta corrección de índices ha sido discutida en [Chen81] donde se concluye, a partir de comprobaciones experimentales, que no es necesaria. Nosotros presentaremos nuestros resultados con y sin corrección.

Para el cálculo del rendimiento cuántico del NMI+butanol, en función de la temperatura, debe incluirse también en la relación (1.7) la variación aparente de la densidad óptica producida por la variación de la densidad de disolvente con la temperatura. En efecto, la DO es proporcional a la concentración [c] medida en moles/l. Si partimos de una disolución inicial con una [c] dada, al ser el volumen función de la temperatura, al variar ésta variará la concentración y, por tanto,

C.1. Técnicas Experimentales

también la densidad óptica.

Como $DO = 2.3\epsilon[c]L$ y la relación entre concentraciones es equivalente a la relación entre densidades, la relación entre absorbancias o densidades ópticas se puede poner como

$$\frac{DO(T_1)}{DO(T_2)} = \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \quad (1.9)$$

Y teniendo en cuenta ambas correcciones, podemos escribir finalmente

$$\frac{n^2(T_1)S(T_1)}{n^2(T_2)S(T_2)} = \frac{\rho(T_1)}{\rho(T_2)} \frac{\phi(T_1)}{\phi(T_2)} \quad (1.10)$$

que nos permite calcular el rendimiento cuántico desconocido $\phi(T_2)$.

1.4. ESPECTROSCOPIA RESUELTA EN EL TIEMPO

Para obtener experimentalmente las curvas del decaimiento de la fluorescencia se utilizó el método de recuento de fotones (*time-correlated single photon counting*) [War83] y [PhiDra85], cuyo dispositivo operacional se esquematiza en la figura 1.2. A partir de dichas curvas de decaimiento se construyeron los espectros de la fluorescencia resuelta en el tiempo mediante un tratamiento numérico que describimos más adelante.

C.1. Técnicas Experimentales

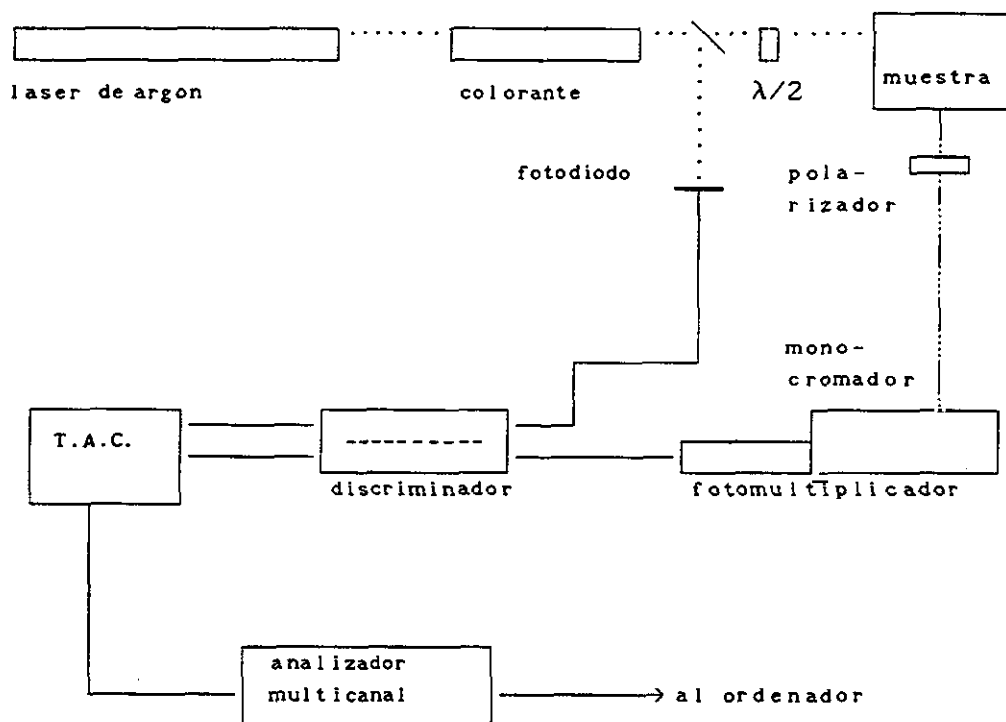


FIGURA 1.2. Esquema del dispositivo experimental utilizado para la obtención de los espectros resueltos en el tiempo.

1.4.1. Descripción del Dispositivo Experimental

a) Fuente excitadora

Las muestras colocadas en el criostato se excitaron haciendo uso de la salida, doblada en frecuencias, de un laser sintonizable de colorante (rhodamina 6G), marca SPECTRA PHYSICS, equipado con una *cavity dumper*, que a su vez era bombeado síncronamente con un laser de iones de argón de 15 W (modelo 171). El pulso excitador tiene una anchura temporal de 30 ps con una repetición de 80 kHz. La longitud de onda de excitación es 292 nm.

C.1 Técnicas experimentales

b) Detección óptica

La observación de la fluorescencia se efectuó, como es habitual, en dirección perpendicular a la de excitación. La luz, recogida con un sistema óptico convencional de cuarzo *suprasil*, se dispersa con un monocromador JOVIN YVON, modelo H10, de anchura de banda 8 nm y se envía sobre un fotomultiplicador PHILIPS XP2020Q. Para evitar que la luz difundida alcance el monocromador se ha utilizado un filtro Schott WG 320.

Puesto que las curvas de decaimiento de la fluorescencia se ven afectadas por la despolarización de la misma (ver apéndice A), se introdujo una lámina polarizadora, Polaroid HNP'B, orientada a 54.7° respecto a la dirección de polarización de la luz que incide sobre la muestra (condición de ángulo mágico).

c) Cadena electrónica

La fluorescencia producida por la muestra, atraviesa una cadena electrónica, lo que permite registrar las curvas de decaimiento mediante la técnica del recuento de fotones.

La señal analógica producida por el fotomultiplicador (PM) se transforma en señal digital con un discriminador (ORTEC 473A). Esta señal lógica (stop), pasa posteriormente al convertidor tiempo-amplitud (ORTEC 467), al cual se envía también una señal de referencia que proviene de la propia luz de excitación (start).

El convertidor tiempo-amplitud (TAC) determina el intervalo temporal transcurrido entre las dos señales y lo convierte en un pulso de salida cuya amplitud es proporcional a dicho intervalo temporal. Esta operación se ilustra en la figura 1.3.

El TAC es, en esencia, un alto voltaje en rampa creado por un capacitor de carga. La señal "start" inicializa la rampa a cero y la señal "stop" produce la salida del pulso con un voltaje proporcional al intervalo temporal transcurrido entre el "start" y el "stop".

Dado que el método se basa en la correlación temporal entre un fotón proveniente de la muestra y la señal de referencia del pulso

C.1. Técnicas Experimentales

laser, es necesario que solo un fotón emitido por la muestra sea detectado por el fotomultiplicador por cada impulsión laser. Si la tasa de recuento de la fluorescencia excede del 1% o 2% de la de repetición del laser, se producen fenómenos de apilamiento en la señal de salida del TAC.

Esta señal, convenientemente amplificada, da un valor numérico en un convertidor analógico-digital y una cuenta o suceso es almacenada, en un analizador multicanal trabajando en modo multiescala.

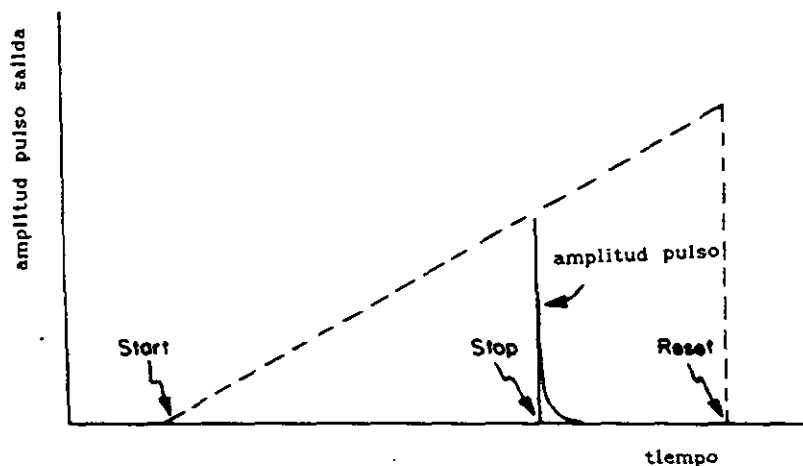


FIGURA 1.3. Principio de funcionamiento del TAC.

1.4.2. Obtención de los Decaimientos

En cada canal del analizador se acumulan sólo las señales de una cierta amplitud, que corresponden a un cierto retraso temporal entre la excitación laser y la fluorescencia. Excitación de la muestra y almacenamiento de datos se repiten así sucesivamente, construyendo la curva de decaimiento de la fluorescencia.

C.1. Técnicas Experimentales

En nuestro caso, para obtener una buena estadística, se repitió el proceso hasta obtener aproximadamente 10^4 cuentas en el canal más lleno, que corresponde al máximo de la curva de decaimiento. El tiempo de acumulación oscila entre los 15 y los 20 minutos para cada curva. Como la duración de vida de las moléculas estudiadas está en torno a los 4 ns y la frecuencia de repetición de los pulsos del laser excitador es de 80 kHz, el porcentaje del recuento de fotones de la emisión es del orden del 0.5%, dentro de lo permitido por el método utilizado.

La acumulación se realiza sobre 520 canales; al ser la resolución temporal del multicanal utilizado 108 ps, las curvas obtenidas recubren un intervalo temporal de 56 ns desde del inicio del pulso laser.

1.4.3. Análisis de las Curvas de Decaimiento

Las curvas de decaimiento así obtenidas están distorsionadas, y no representan el verdadero decaimiento de la fluorescencia. La distorsión tiene varias causas: a) la anchura finita del pulso laser, b) la respuesta temporal del fotomultiplicador, c) el retardo temporal de la electrónica. Todos estos factores determinan la resolución del método y hacen que cada dispositivo experimental esté caracterizado por una función respuesta instrumental $R_i(t, \lambda)$ que altera el verdadero decaimiento.

Por lo tanto, los decaimientos registrados experimentalmente, $F(t, \lambda)$, son en realidad la convolución de la verdadera función de decaimiento $f(t, \lambda)$, y la función instrumental del dispositivo experimental $R(t, \lambda)$:

$$F(t, \lambda) = \int_0^t R(t, \lambda) f(t-t', \lambda) dt' \quad (1.11)$$

C.1. Técnicas Experimentales

Las funciones $f(t,\lambda)$ se eligen con una determinada forma funcional con p_j parámetros variables y son convolucionadas con $R(t,\lambda)$ de acuerdo con (1.11) y la curva resultante $G(t,\lambda)$ se compara con los valores experimentales $F(t,\lambda)$. Para ello hemos utilizado un método de ajuste iterativo por mínimos cuadrados no lineales. La bondad del ajuste fue evaluada por el estadístico chi cuadrado reducido χ_r^2 y la función de autocorrelación de los residuos.

La función instrumental $R(t,\lambda)$ de nuestro dispositivo experimental se obtuvo sustituyendo la muestra por una solución de p-terfenil en una mezcla de ciclohexano y CCl_4 . La presencia de CCl_4 en la disolución disminuye drásticamente el rendimiento cuántico del fenil, cuya duración de vida en estas condiciones (<30 ps), es muy inferior al tiempo global de respuesta de todo el sistema experimental (600 ps).

Por otra parte, el rango espectral de esta solución es muy semejante al de las muestras de NMI estudiadas, (figura 1.4), lo que nos permitió obtener la función instrumental para las diversas longitudes de onda en las que se registraron las curvas de decaimiento de las mismas.

La figura 1.5 muestra, como ejemplo, el resultado de un típico análisis por mínimos cuadrados no lineales de una curva de decaimiento $F(t,\lambda)$ para una longitud de onda de observación de 360 nm de NMI en butanol, así como la función respuesta medida a esa longitud de onda con la solución de p-terfenil antes indicada.

Tanto el método de ajuste como el dispositivo experimental utilizados fueron comprobados, [MonCha88], para una disolución de p-terfenil en ciclohexano obteniéndose valores para la duración de vida, ($\tau \approx 1$ ns), de acuerdo con los existentes en la literatura.

C.1. Técnicas experimentales

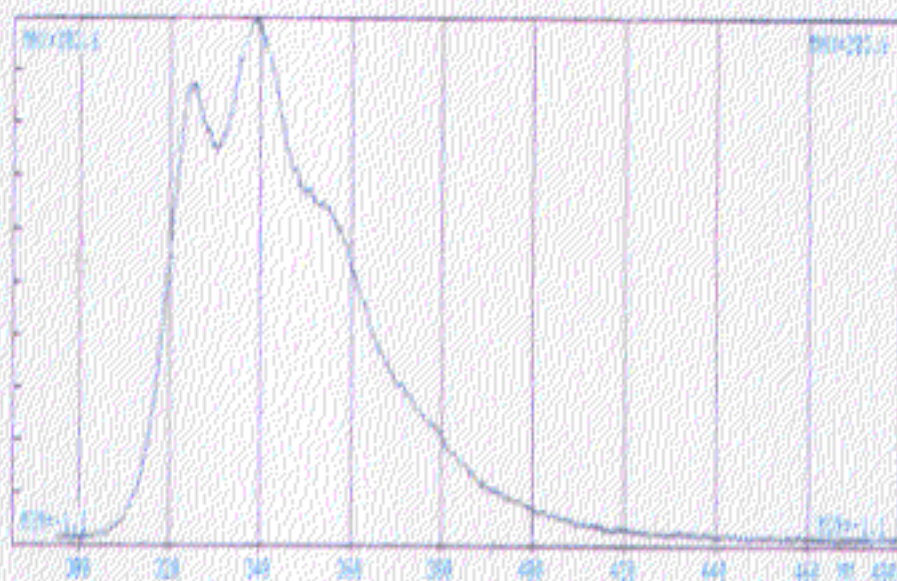


FIGURA 1.4. Espectro de fluorescencia del p-terfenil en ciclohexano. Longitud de onda de excitación: 292 nm.

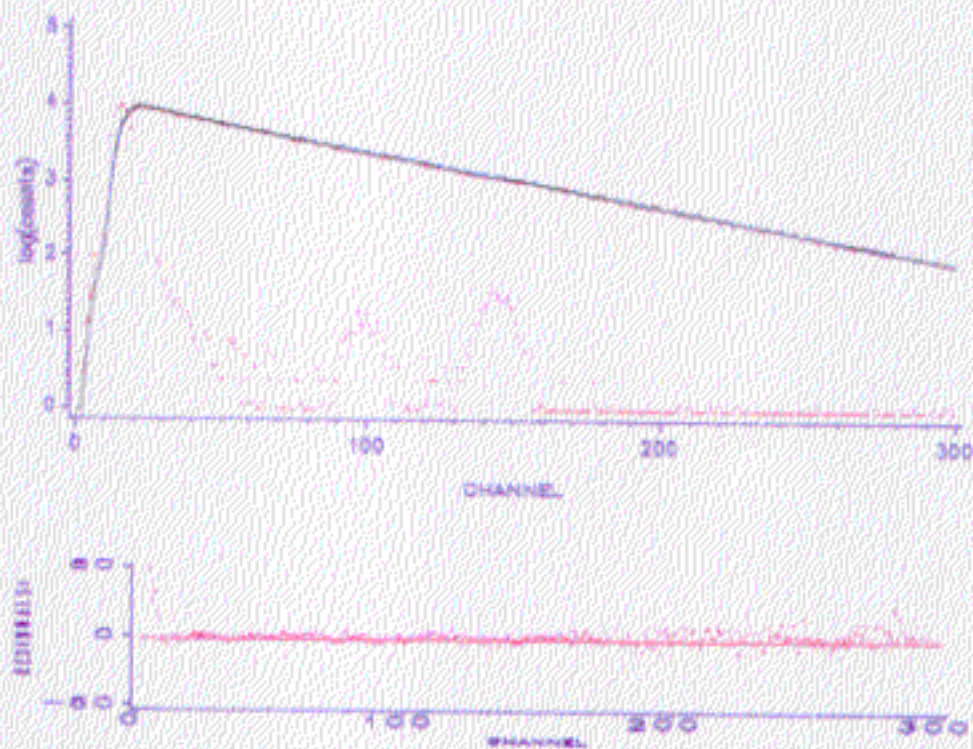


FIGURA 1.5. Decaimiento experimental de la fluorescencia de NMI en pentano y función instrumental. Observación a 360 nm.

1.5. OBTENCIÓN DE LOS ESPECTROS RESUELTOS EN EL TIEMPO

Entendemos por espectros de fluorescencia resuelta en el tiempo, la distribución espectral de la intensidad emitida en una ventana temporal posterior a la excitación laser.

El proceso de obtención de los espectros de la fluorescencia resuelta en el tiempo conlleva tres fases:

- En primer lugar se registraron las curvas del decaimiento de la fluorescencia para diversas longitudes de onda en el rango espectral de la muestra. En nuestro caso estas curvas de decaimiento se obtuvieron con intervalos de 10 nm.

- La familia de curvas $F(t,\lambda)$ así obtenidas, se ajustaron a decaimientos de tipo exponencial mediante el proceso descrito anteriormente.

- Cada una de las funciones $f(t,\lambda)$ obtenidas se normalizaron utilizando el espectro de emisión integrado en el tiempo, $f(\lambda)$, obtenido en las mismas condiciones que las curvas de decaimiento:

$$f'(t,\lambda)=h(\lambda)f(t,\lambda) \quad \text{con} \quad h(\lambda)=\frac{f(\lambda)}{\int f(t,\lambda)dt} \quad (1.12)$$

La anchura espectral de la banda de observación era de 8 nm para cada longitud de onda de observación. Para evaluar la evolución del contorno espectral, las superficies de los espectros fueron finalmente normalizadas a la unidad.

Mediante este método se reconstruyeron los espectros punto a punto, para cada λ de observación, en un instante t cualquiera después de la excitación. La resolución espectral viene determinada por el número de longitudes de onda para las cuales se obtuvo el espectro y la resolución temporal por la anchura temporal de cada canal (108 ps).

CAPITULO 2

ESPECTROSCOPIA EN DISOLUCIONES BINARIAS

2.1.INTRODUCCION

Se inicia en este capítulo el estudio de la espectroscopía integrada en el tiempo de la molécula de NMI. El objetivo es analizar la formación y desarrollo de la capa de solvatación que rodea a las moléculas polares en disoluciones mixtas o binarias. De un modo más general, este análisis se enmarca dentro del estudio de las interacciones soluto-disolvente.

En disolución, la interacción entre el soluto y el disolvente depende tanto del estado en que se encuentre la molécula de soluto, como de la naturaleza del disolvente. Consecuentemente, las bandas electrónicas de absorción y de emisión de una sustancia en disolución se desplazan con respecto al estado vapor. En algunos casos, este desplazamiento va acompañado de un cambio en el perfil general del espectro. Para el NMI, estas variaciones son conocidas, y en gran medida interpretadas, [MePhi83],[LaGla85], en diversos disolventes.

En este estudio, vamos a basarnos en estas modificaciones en disolventes puros, para analizar el comportamiento del NMI en disoluciones mixtas.

Como ya se indicó en la introducción de este trabajo, la molécula de NMI está metilada y no puede formar complejos por puente

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

de hidrógeno, como quedó confirmado por los estudios realizados en *jet* supersónico por Soep y Montoro [MonJou83].

En este capítulo, pues, se analiza el entorno de la molécula de NMI en disoluciones mixtas a temperatura ambiente. Tiene su continuación en el siguiente capítulo, donde se estudia la evolución temporal de la capa de solvatación, utilizando técnicas de espectroscopía resuelta en el tiempo.

Antes de presentar nuestros resultados experimentales, haremos una breve exposición de los principios teóricos utilizados y del formalismo adoptado.

2.2. MODELOS TEORICOS

2.2.1. Interacciones Moleculares en Disolución

Consideremos una molécula aislada de la sustancia objeto de estudio que inicialmente puede estar en el estado fundamental (g) o en uno excitado (e), (con energías E_g y E_e y momentos dipolares $\bar{\mu}_g$ y $\bar{\mu}_e$ respectivamente). Al absorber o emitir un fotón de frecuencia $\nu=(E_e-E_g)/h$, tiene lugar en la molécula una redistribución de la densidad electrónica, cambiando la energía de E_g a E_e y su momento dipolar permanente de $\bar{\mu}_g$ a $\bar{\mu}_e$ o viceversa. Cuando la molécula se encuentra en disolución interactúa con el conjunto de moléculas del disolvente que la rodean, lo cual se traduce en una energía de interacción entre soluto y disolvente (energía de estabilización), tanto en el estado fundamental como en el excitado. Si los dos estados se estabilizan de manera diferente aparecerá un desplazamiento en la frecuencia de absorción o emisión produciéndose, a su vez, un cambio en los espectros correspondientes respecto a los de la fase vapor (figura 2.1)

C.2 Espectroscopía en disoluciones binarias

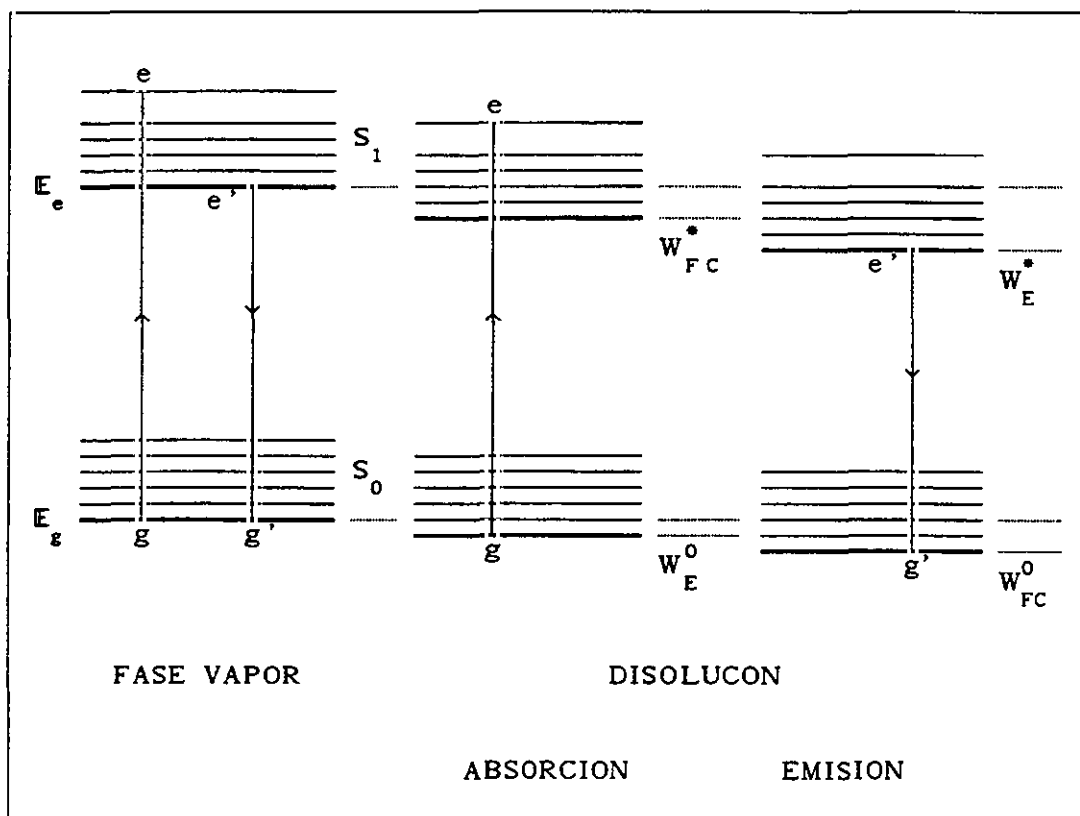


FIGURA 2.1. Transiciones radiativas y niveles de energía de una molécula polar, aislada y en disolución. La situación esquematizada corresponde a transiciones a temperatura altas, a las cuales hay tiempo para que la capa de solvatación se reorganice y la emisión se produce desde una configuración de equilibrio.

A temperatura ambiente, prácticamente la totalidad de las moléculas se encuentran en el nivel vibracional más bajo del estado fundamental S_0 . Al absorber luz ultravioleta pasan a los diferentes niveles vibracionales del primer estado electrónico excitado S_1 . Como el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el de los núcleos atómicos, se asume que éstos no varían su posición relativa mientras dura la transición. Esta aproximación se conoce como principio de Franck-Condon, y por ella se asume que las transiciones

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

entre estados electrónicos diferentes son tanto más probables cuanto mayor sea el solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de los estados implicados. Así pues, la transición se representa por una línea vertical $g-e$ en la figura 2.1.

Como consecuencia del cambio en el momento dipolar del soluto, la capa de solvatación es obligada a adaptarse a la nueva situación, y se producen nuevas interacciones entre soluto y disolvente, que en una primera clasificación, pueden ser divididas en interacciones localizadas y no localizadas.

Entre las primeras, y siempre que la estructura de las moléculas implicadas lo permita, pueden citarse la formación de puentes de hidrógeno entre soluto y disolvente, la formación de complejos por transferencia de carga o los compuestos formados por el soluto excitado y el disolvente (*exciplex*). Este tipo de interacciones son de corto alcance y, en general, relativamente intensas.

Pero, aunque este tipo de interacciones específicas no se den entre soluto y disolvente, siempre están presentes otras de carácter deslocalizado, como las interacciones dipolares o las fuerzas dispersivas. Lógicamente, todas estas interacciones producen variaciones de la forma e intensidad de los espectros, y la posible aparición de nuevas bandas de absorción.

Una vez el soluto en el nuevo estado electrónico, puede, o no, alcanzarse durante el tiempo de vida del mismo, una configuración de equilibrio de las moléculas de disolvente que rodean a la de soluto. En este sentido se habla de estados Franck-Condon (el estado inicial de la emisión es de no equilibrio con el medio) y estados de equilibrio.

La energía es emitida ahora desde el estado vibracional más bajo. Para intensidades de excitación no muy grandes, esta energía se distribuye proporcionalmente a la probabilidad de emisión espontánea a cada uno de los estados vibracionales del fundamental.

Teniendo en cuenta de nuevo el principio de Franck-Condon la emisión se representa también por líneas verticales ($e'-g'$).

En general las energías W_E^0 , W_E^* , W_{FC}^0 y W_{FC}^* en la figura 2.1,

C.2 Espectroscopía en disoluciones binarias

no serán iguales. De un esquema de dos niveles válido para la molécula aislada, pasamos a otro de cuatro niveles: fundamental, en equilibrio y excitado, y Franck-Condon, en equilibrio y excitado.

Por tanto, el cálculo de las modificaciones en los espectros electrónicos, debidas al efecto del disolvente, se reduce al cálculo de las energías de estabilización de los estados fundamental y excitado.

2.2.2. Campo de Reacción

En los últimos treinta años se han desarrollado muchos modelos teóricos para tratar de explicar los efectos de los disolventes polares sobre los espectros electrónicos. El problema se puede abordar desde el formalismo de la mecánica cuántica en términos de teoría de perturbaciones [Ba64],[AmBu73], o desde un punto de vista clásico, por los métodos de la electrostática [MaBak70]. En cualquier caso, casi todos los autores recurren al modelo de Onsager de campo de reacción para caracterizar la influencia del medio sobre las moléculas del soluto.

En dicho modelo, el soluto es considerado como un dipolo puntual situado en el centro de una cavidad esférica y rodeado por un dieléctrico homogéneo (el disolvente). El soluto, por tanto, está sometido a un campo eléctrico efectivo \bar{R} , llamado *campo de reacción* que está producido por la polarización del dieléctrico, originada a su vez, por la presencia del momento dipolar del soluto.

La expresión general del campo de reacción producido por una molécula polarizable, en la teoría de Onsager, es [Ba64]

$$\bar{R} = \frac{\bar{\mu} + \alpha \bar{R}}{a^3} \frac{2(\epsilon_0 - 1)}{(2\epsilon_0 + 1)} \quad (2.1)$$

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

donde $\bar{\mu}$ es el momento dipolar de la molécula aislada, α la polarizabilidad del soluto, ϵ_0 la constante dieléctrica estática del disolvente y a el radio de la cavidad de Onsager. La ecuación (2.1) se puede escribir como

$$\bar{R} = \frac{2\bar{\mu}}{a^3} \left[\frac{\epsilon_0^{-1}}{\frac{2\epsilon_0 \left(1 - \frac{\alpha}{a^3}\right) + 1 + \frac{\alpha}{a^3}}{a^3}} \right] \quad (2.2)$$

Para la mayoría de las moléculas orgánicas se puede asumir que $\alpha \approx a^3/2$ [AmBu73] y la ecuación (2.2) puede ser simplificada

$$\bar{R} = \frac{2\bar{\mu}}{a^3} \left[\frac{\epsilon_0^{-1}}{\epsilon_0 + 2} \right] \quad (2.3)$$

El campo externo produce en el dieléctrico una doble polarización: una inducida por desplazamientos de carga, y otra de orientación, por rotación de los dipolos existentes en el disolvente.

El campo de reacción debido a la polarización inducida tiene una expresión similar a (2.3), pero sustituyendo ϵ_0 por n^2 , que es el cuadrado del índice de refracción extrapolado a frecuencia cero.

$$\bar{R}_{\text{ind}} = \frac{2\bar{\mu}}{a^3} \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (2.4)$$

A su vez, podemos diferenciar dos contribuciones al campo de reacción inducido:

- Una componente de inducción electrónica, $\bar{R}_{i(\text{ind el})}$ originada por el desplazamiento de los electrones de valencia de las moléculas del disolvente. Este proceso es muy rápido y el campo de reacción asociado puede variar durante el proceso de emisión de luz.

- Una segunda componente de inducción atómica, $\bar{R}_{i(\text{ind at})}$ relacionada con el desplazamiento de los núcleos en las moléculas del disolvente. Esta es más lenta que la inducción electrónica y puede

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

establecerse en 10^{-12} o 10^{-13} s, completándose también durante el tiempo de vida del estado excitado.

Por último, la contribución orientacional, $\bar{R}_{i(\text{or})}$ al campo de reacción lleva asociada un tiempo de respuesta mayor y, al ser un proceso intermolecular, es la más afectada por la variación de la temperatura. Se puede obtener su expresión sustrayendo la componente de inducción, del valor global del campo de reacción.

$$\bar{R}_{\text{or}} = \frac{2\bar{\mu}}{a^3} \left[\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right] \quad (2.5)$$

En definitiva, podemos distinguir tres contribuciones al campo de reacción, para un estado i cualquiera de la molécula de soluto.

$$\bar{R}_i = \bar{R}_{i(\text{or})} + \bar{R}_{i(\text{ind at})} + \bar{R}_{i(\text{ind el})} \quad (2.6)$$

Como se ve en (2.4) y (2.5), la respuesta del medio, al campo eléctrico producido por el momento dipolar del soluto, o por su variación, se puede caracterizar por su constante dieléctrica y por su índice de refracción, los cuales pueden tomar diferentes valores dependiendo de la frecuencia del campo presente. La viscosidad de la disolución, función a su vez de la temperatura, determinará la contribución de cada una de las componentes al campo de reacción.

A temperatura ambiente, todos estos procesos son más rápidos ($\approx 10^{-11}$ s) que el decaimiento de la fluorescencia, y la constante dieléctrica estática ϵ_0 puede ser usada para calcular todas las componentes del campo de reacción.

Cuando los momentos permanentes del disolvente (polarización por orientación) no puedan responder a las variaciones del campo exterior utilizaremos ϵ_∞ .

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

Si la frecuencia del campo exterior sigue aumentando o la respuesta del medio se vuelve más lenta, al disminuir la temperatura por ejemplo, la polarización atómica tampoco se completa durante el tiempo de vida de la molécula y la única contribución a \bar{R} proviene de la inducción electrónica, que podremos calcular a través del índice de refracción. Para la mayoría de los líquidos que absorben en el ultravioleta, el índice de refracción a frecuencia cero es prácticamente igual al de la frecuencia de trabajo, por lo que podemos utilizar aquel para calcular $R_{i(\text{ind el})}^-$

2.2.3. Modelo de Amos y Burrows

De entre los modelos propuestos, el de Amos y Burrows [AmBu73], para disoluciones a temperatura ambiente, es el que está basado en un número menor de aproximaciones y es fácilmente comparable con la experiencia. Por estas razones lo hemos adoptado como modelo teórico inicial para describir las interacciones soluto-disolvente.

Dentro del formalismo adoptado por este modelo, la energía de *interacción* entre el soluto en un estado energético i y el disolvente, se expresa como:

$$E_i = - \frac{1}{a^3} f(\epsilon, n) \bar{\mu}_i \bar{\mu}_i - \frac{1}{a^3} g(n) \bar{\mu}_i \bar{\mu}_i - \frac{4\pi\rho\alpha}{3a^3} \bar{\mu}_D \bar{\mu}_D + D \quad (2.7)$$

donde

- $\bar{\mu}_i$: momento dipolar de la molécula de soluto en el nivel i
- $\bar{\mu}_D$: momento dipolar de las moléculas del disolvente en su estado fundamental
- a : radio de la cavidad de Onsager

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

α : polarizabilidad del soluto

D : término de dispersión

$$\rho = A\delta/M$$

donde A es el número de Avogadro, δ la densidad y M , el peso molecular del disolvente.

Las funciones dieléctricas del disolvente, $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$, se definen como

$$f(\epsilon, n) = 2 \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \quad \text{y} \quad g(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.8)$$

donde ϵ_0 es, de nuevo, la constante dieléctrica estática del disolvente, y n el índice de refracción extrapolado a frecuencia cero, de acuerdo con las consideraciones anteriores.

El primer término del segundo miembro de (2.7) representa la interacción electrostática entre los dipolos permanentes de soluto y disolvente. El segundo corresponde a la interacción entre el dipolo permanente del soluto y los inducidos en el disolvente. El tercero, entre los dipolos permanentes del disolvente y el inducido en el soluto y, por último, el cuarto es un término dispersivo.

Aplicando (2.7) al estado excitado de un sistema donde se cumpla el principio de Franck-Condon, es decir, donde el campo de reacción sea la suma de la componente orientacional del estado fundamental (ya que la configuración del disolvente no cambia durante la transición electrónica) más el campo inducido del excitado, obtenemos

$$E_e = - \frac{\bar{\mu}_e \bar{\mu}_g}{a^3} f(\epsilon, n) - \frac{\bar{\mu}_e^2}{a^3} g(n) - \frac{4\pi\rho}{3a^3} \alpha_e \bar{\mu}_D^2 + D_e \quad (2.9)$$

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

y para el nivel fundamental, donde ambas componentes del campo de reacción serán las del estado fundamental

$$E_g = - \frac{\bar{\mu}_g^{-2}}{a^3} f(\epsilon, n) - \frac{\bar{\mu}_g^{-2}}{a^3} g(n) - \frac{4\pi\rho}{3a^3} \alpha_g \bar{\mu}_D^{-2} + D_g \quad (2.10)$$

Estando la variación de la energía en absorción debida al disolvente dada por

$$\Delta E_a = E_e - E_g = - \frac{\bar{\mu}_g (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{a^3} f(\epsilon, n) - \frac{(\bar{\mu}_e^{-2} - \bar{\mu}_g^{-2})}{a^3} g(n) - \frac{4\pi\rho}{3a^3} \bar{\mu}_D^{-2} (\alpha_e - \alpha_g) + D_e - D_g \quad (2.11)$$

Cuando la molécula retorna del estado excitado al fundamental a través de una transición radiativa, las dos configuraciones energéticas implicadas en el proceso son, en principio, la de equilibrio del excitado y la Franck-Condon del fundamental. Esto implica que ha habido una readaptación completa de los dipolos del disolvente después de la excitación. Si de nuevo asumimos que la configuración del disolvente alrededor del soluto no cambia durante la transición, podemos expresar el campo de reacción del Franck-Condon del fundamental como la suma del orientacional del excitado más el campo inducido del nivel fundamental.

Ahora la expresión para la variación de la energía en el proceso de fluorescencia se puede escribir como:

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

$$\Delta \mathcal{E}_f = E_e - E_g = - \frac{\bar{\mu}_e (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{a^3} f(\epsilon, n) - \frac{(\bar{\mu}_e^2 - \bar{\mu}_g^2)}{a^3} g(n) - \frac{4\pi\rho}{3a^3} \bar{\mu}_D^2 (\alpha_e - \alpha_g) + D_e - D_g \quad (2.12)$$

Comparando las ecuaciones (2.11) y (2.12) se puede observar que para una molécula que tenga un $\bar{\mu}_e$ grande en comparación con su $\bar{\mu}_g$, la modificación del espectro de emisión, debida al disolvente, será mayor que la que se produzca en el de absorción.

Como nos interesa aquí resaltar las variaciones energéticas en función de la polaridad de la disolución, todos los desplazamientos espectrales observados han sido evaluados con referencia al espectro en disolvente no polar, en lugar de hacerlo respecto del de la fase vapor.

Como comprobaremos a continuación, (§ 2.3.2.), de las funciones $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$, solo la primera depende significativamente de las propiedades dieléctricas del disolvente. Si, además, suponemos iguales las polarizabilidades del estado fundamental y del excitado, podemos despreciar el efecto de los dipolos inducidos. En cuanto a los términos dispersivos, son de gran importancia en el caso de solutos no polares disueltos en disolventes no polares, situación en la que el resto de interacciones electrostáticas son despreciables. En los demás casos, las podemos suponer prácticamente independientes de la naturaleza del disolvente [LaGla85].

En estas condiciones, solo el primer término del segundo miembro de la ecuación (2.7) dependerá fuertemente de la naturaleza del disolvente, por lo que, finalmente, podemos escribir los desplazamientos respecto del disolvente no polar ($f(\epsilon, n)=0$):

$$\Delta E_f = (\Delta \mathcal{E}_f)_{\text{disolución problema}} - (\Delta \mathcal{E}_f)_{\text{disolución apolar}} = - \frac{\bar{\mu}_e (\bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g)}{a^3} f(\epsilon, n) \quad (2.13)$$

Por lo tanto el comportamiento de ΔE_f frente a $f(\epsilon, n)$ debería tener en principio, caracter lineal.

2.2.4. Aplicación a Disoluciones Binarias

En el caso de mezclas de disolventes de diferente polaridad pero mismo volumen molar y misma densidad, podemos definir

$$f(\epsilon, n) = x_p f_p(\epsilon, n) + x_a f_a(\epsilon, n) \quad y \quad (2.14)$$

$$g(n) = x_p g_p(n) + x_a g_a(n)$$

donde x_p y x_a son las fracciones molares de los disolventes polar y no polar respectivamente.

Se ha encontrado experimentalmente que los espectros de fluorescencia de indoles en mezcla de disolventes polares y no polares no siguen tales relaciones, y la expresión (2.13) no es válida.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, las desviaciones del comportamiento lineal han sido atribuidas usualmente a asociaciones específicas entre el soluto y uno de los componentes de la mezcla, o a los pequeños desplazamientos que se producen en el espectro de absorción [WalBed67],[SkaRay79].

La hipótesis fundamental en la que nos hemos basado para tratar de explicar este comportamiento anómalo, ya sugerida por Suppan [MidSu69], [Su88], es que la verdadera concentración de disolvente polar alrededor de las moléculas polares de soluto es mayor que la concentración global de la mezcla. En este sentido hablamos de enriquecimiento dieléctrico en las proximidades del soluto.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

La idea que aquí se defiende, considera que este enriquecimiento dieléctrico es determinado por un proceso de asociaciones no específicas, de tipo dipolar, entre las moléculas de soluto y las de disolvente, (independientemente de que pudieran existir además otras de carácter específico, puentes de hidrógeno por ejemplo, como ocurre en la molécula de indol).

En esencia el planteamiento se puede expresar en pocas palabras: la fracción molar del solvente polar se incrementa desde un valor x_p en el volumen de la disolución hasta un valor local y_p en la capa de solvatación, definido como el resultado del nuevo equilibrio alcanzado entre el incremento de la energía de solvatación y la disminución de la entropía de mezcla como consecuencia de la aparición de un momento dipolar. Así pues, la concentración de disolvente polar es mayor en las proximidades del soluto y consecuentemente, podemos definir una función dieléctrica local o efectiva de la mezcla

$$\begin{aligned} f'(\epsilon, n) &= y_a f_a(\epsilon, n) + y_p f_p(\epsilon, n) = \\ &= f_a(\epsilon, n) - y_p f_a(\epsilon, n) + y_p f_p(\epsilon, n) \end{aligned} \quad (2.15)$$

De acuerdo con las consideraciones anteriores sobre las funciones $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$, sólo tiene interés aquí, la variación de la energía de estabilización y de la entropía con respecto a la primera de estas funciones. Podemos escribir entonces:

$$\frac{dE}{df'(\epsilon, n)} - \frac{TdS}{df'(\epsilon, n)} = 0 \quad (2.16)$$

De acuerdo con (2.7), y teniendo en cuenta lo dicho en el epígrafe § 2.2.3, podemos expresar la energía de interacción entre soluto y disolvente como

$$E_i = \frac{\mu_i^2}{a^3} f(\epsilon, n) \quad (2.17)$$

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

A su vez, la entropía de mezcla se puede expresar en la forma

$$S_m = R y_a \ln \frac{x_a}{y_a} + R y_p \ln \frac{x_p}{y_p} \quad (2.18)$$

y para un mol,

$$\frac{dS_m}{dy_p} = R \ln \frac{x_p y_a}{x_a y_p} \quad (2.19)$$

De (2.15) podemos obtener la expresión de la concentración local de alcohol (disolvente polar)

$$y_p = \frac{f'(\epsilon, n) - f_a(\epsilon, n)}{f_p(\epsilon, n) - f_a(\epsilon, n)} \quad (2.20)$$

y

$$\frac{dy_p}{df'(\epsilon, n)} = \frac{1}{f_p(\epsilon, n) - f_a(\epsilon, n)} = \frac{1}{\Delta f(\epsilon, n)_{p,a}} \quad (2.21)$$

Finalmente, obtenemos para la variación de la entropía con la función dieléctrica efectiva de la mezcla

$$\frac{dS_m}{df'(\epsilon, n)} = \frac{dS_m}{dy_p} \frac{dy_p}{df'(\epsilon, n)} = \ln \frac{x_p y_a}{x_a y_p} \frac{R}{\Delta f(\epsilon, n)_{p,a}} \quad (2.22)$$

siendo la variación expresada por (2.22) la que corresponde a un mol.

En un volumen $4\pi r^2 \Delta r$ habrá $4\pi r^2 \Delta r \delta / M$ moles, donde δ es la densidad y M el peso molecular. Aquí de nuevo está implícita la hipótesis de que los dos disolventes tienen densidades y pesos

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

moleculares no muy diferentes. Luego para los moles contenidos en $4\pi r^2 \Delta r$

$$\frac{dS_m}{df'(\epsilon, n)} = \frac{4\pi R \delta r^2 \Delta r}{M} \ln \frac{x_a y_p}{x_p y_a} \frac{1}{\Delta f(\epsilon, n)_{p,a}} \quad (2.23)$$

Para obtener el primer término de (2.16), podemos escribir a partir de la expresión de la energía dada en (2.17)

$$\frac{dE}{df'(\epsilon, n)} = -3\mu_i^2 r^{-4} \Delta r \quad (2.24)$$

Por último, de (2.23) y (2.24) obtenemos

$$-3\mu_i^2 r^{-4} \Delta r - \frac{4\pi RT \delta r^2 \Delta r}{M} \ln \frac{x_a y_p}{x_p y_a} \frac{1}{\Delta f(\epsilon, n)_{p,a}} = 0 \quad (2.25)$$

y también

$$\frac{1}{r^6} = \frac{4\pi RT \delta}{3M} \frac{1}{\mu_i^2} \ln \frac{x_a y_p}{x_p y_a} \frac{1}{\Delta f(\epsilon, n)_{p,a}} \quad (2.26)$$

e introduciendo los cocientes entre las fracciones molares, $X = x_a / x_p$ e $Y = y_a / y_p$ podemos expresar (2.26) en forma más compacta

$$Y = X e^{-Z} \quad (2.27)$$

con
$$Z = \frac{3M\mu_i^2 \Delta f(\epsilon, n)_{p,a}}{4\pi RT \delta r^6} \quad (2.28)$$

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

donde a Z le hemos llamado *índice de solvatación preferencial*.

A partir de (2.27) se puede obtener la concentración molar de alcohol en función de la distancia al soluto, $y_p(r)$. Una vez conocida ésta, podemos obtener, por integración capa a capa, la función dieléctrica efectiva, que realmente existe alrededor del soluto.

Según este procedimiento hemos calculado los desplazamientos de los espectros de fluorescencia como

$$\Delta E_f^c = \frac{\mu_e^2 - \mu_e \mu_g \cos \alpha}{a^3} f'(\epsilon, n) \quad (2.29)$$

Esta última expresión, es por lo tanto, la equivalente a (2.13) deducida para disoluciones binarias, y los desplazamientos experimentales de los espectros deberán mostrar un comportamiento lineal con (2.29).

2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.3.1. Espectroscopía en Disolventes Puros

En primer lugar vamos a presentar las características de la absorción y la emisión del NMI.

En las figuras 2.2 se pueden observar los espectros de absorción y de emisión en medio polar y no polar, a temperatura ambiente.

En lo que se refiere al espectro de absorción del NMI en solución, presenta dos bandas electrónicas situadas entre 230 y 300 nanómetros atribuidas en la literatura a transiciones $\pi\pi^*$ entre el estado fundamental y los dos primeros estados excitados 1L_b y 1L_a de esta molécula. Los trabajos de Kadiri [MarKa78] muestran que a temperatura ambiente, la intensidad relativa de las bandas depende de la naturaleza del disolvente, no influyendo ésta en la posición de la primera banda de absorción.

En cuanto a la emisión, la polaridad del disolvente influye drásticamente tanto en la forma del espectro como en su posición, como puede verse en la figura 2.2b. En disolventes no polares y a temperatura ambiente, presentan dos bandas distinguibles a 300 y 311 nm., siendo el desplazamiento de Stokes observado inferior a 6 nm.

Por el contrario, el espectro de emisión del NMI en solución alcohólica está muy poco estructurado, es más ancho que en medio no polar y presenta un fuerte desplazamiento de Stokes (entre 28.5 y 30.5 nm. según el alcohol empleado). Este desplazamiento anómalo, en medio polar, puede ser explicado a partir de la reestructuración de la capa de solvatación durante el tiempo que permanece excitada la molécula de soluto. Algunos autores afirman que dicha reorientación implica una inversión de niveles produciéndose la emisión desde el estado 1L_a que sería ahora el más estable [MePhi83],[LaGla85].

C.2. Espectroscopia en diluciones binarias

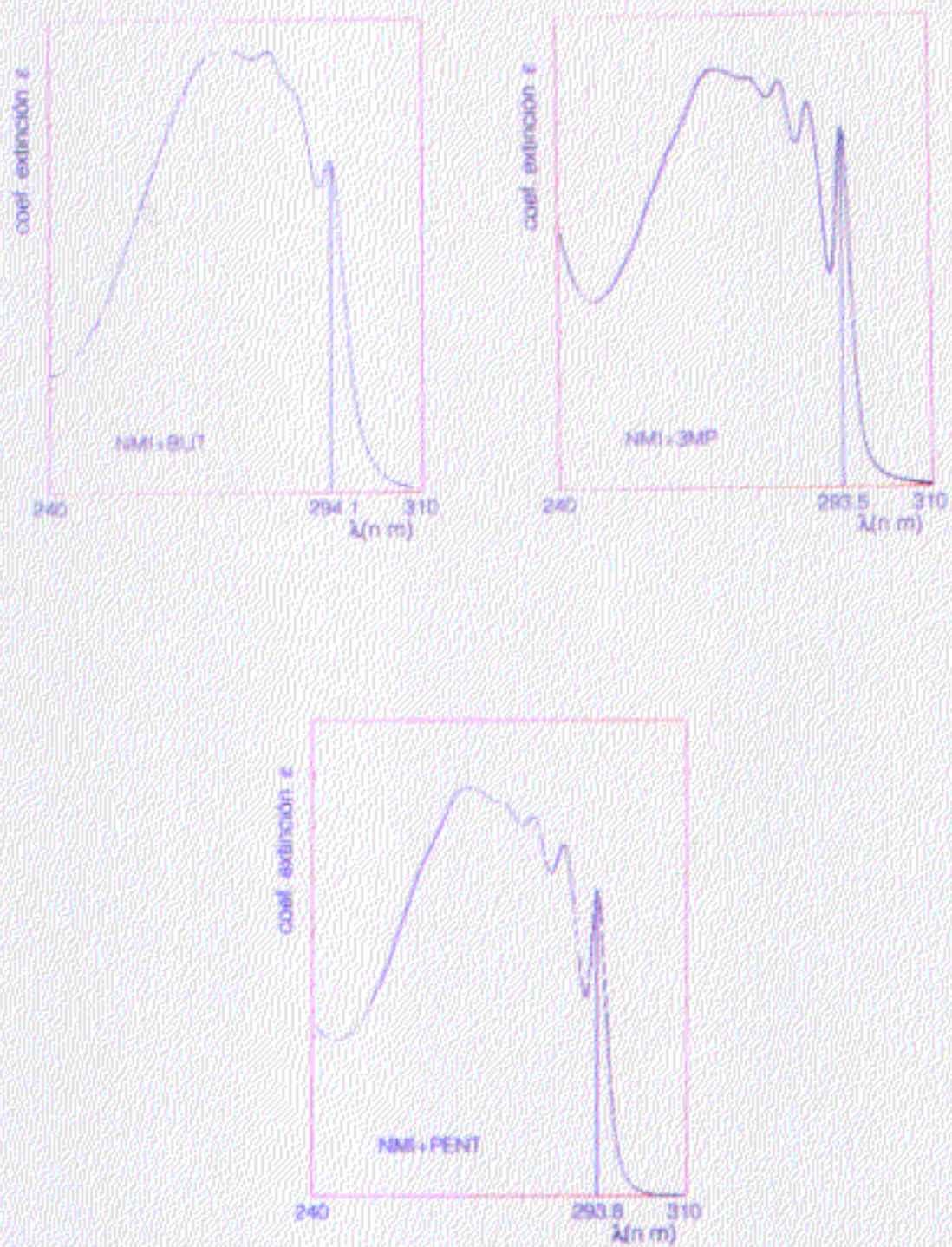


FIGURA 2.2a. Espectros de absorción de NMI en diferentes disolventes.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

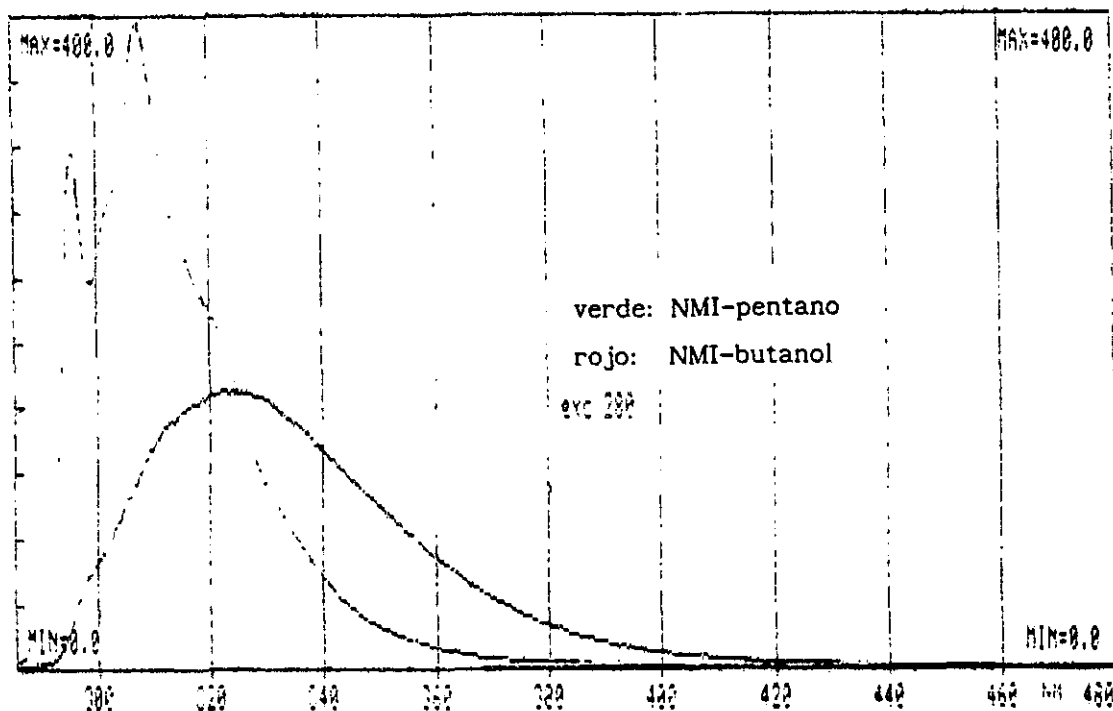


FIGURA 2.2b. Espectros de fluorescencia de NMI en disolventes polar y no polar, sin normalizar.

2.3.2. Espectroscopía en Mezclas

Las mezclas utilizadas han sido ciclohexano+butanol, 3-metil-pentano+butanol y pentano+butanol. Las disoluciones se prepararon a partir de una disolución "madre" de NMI y disolvente no polar, a la que posteriormente se añadían diferentes cantidades de alcohol, obteniéndose así las diversas disoluciones problema.

Siempre se han utilizado disoluciones diluidas, por debajo de 10^{-4} M, para evitar, en lo posible, interacciones entre las moléculas de soluto.

Las constantes físicas de interés de estos disolventes, así como las funciones $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$ correspondientes, se recogen en la tabla 2.1.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

TABLA 2.1. Parámetros de los disolventes: peso molecular M , densidad δ viscosidad η , constante dieléctrica ϵ_0 , índice de refracción n y funciones $f(\epsilon, n)$ y $g(n)$. Datos a 20°C.

Disolvente	M	δ	η	ϵ_0	n_D	$f(\epsilon, n)$	$g(n)$
n-Butanol	74.12	0.81	2.95	17.8	1.399	1.213	0.24
Pentano	72.15	0.63	0.23	1.84	1.357	0	0.22
Ciclohexano	84.16	0.78	0.99	2.02	1.426	0	0.25
3-MP	86.18	0.66	--	1.89	1.376	0	0.22

Todos los desplazamientos espectrales observados han sido evaluados con referencia al espectro en disolvente no polar. Para ello hemos usado los centros de gravedad de los espectros de emisión definidos por

$$\lambda_{CG} = \frac{\int_0^{\infty} I(\lambda)\lambda d\lambda}{\int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda} \quad (2.30)$$

Este procedimiento es preferible a emplear la frecuencia máxima de la emisión cuando la forma del espectro, y no solo la posición de los máximos, depende del disolvente, y enmascara la posición del primer máximo [MePhy87].

oEspectros de Absorción

El comportamiento de los espectros de absorción en mezclas de disolventes, puede seguirse en las figuras 2.3. Se presentan en ellas series de espectros de absorción del NMI en dos disoluciones binarias: 3-metil-pentano+butanol y en pentano+butanol. En ambos casos la posición de los máximos prácticamente no se modifica (menos de 0.5 nm para el primer máximo), al variar la concentración de alcohol, aunque

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

sí la intensidad relativa de las bandas. La estructura del espectro desaparece relativamente, al aumentar la concentración de alcohol, aunque a porcentajes tan elevados como el 36% o el 40% de alcohol aún se aprecian los máximos de absorción, propios de los disolventes no polares.

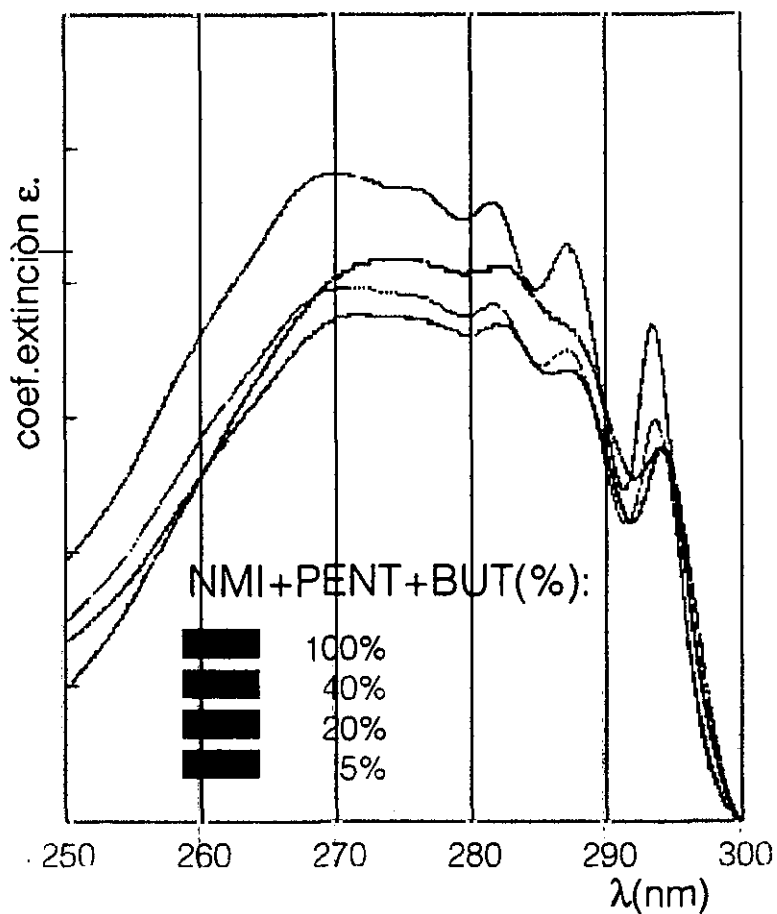


FIGURA 2.3a. Espectros de absorción de NMI en pentano+butanol para diferentes concentraciones de alcohol.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

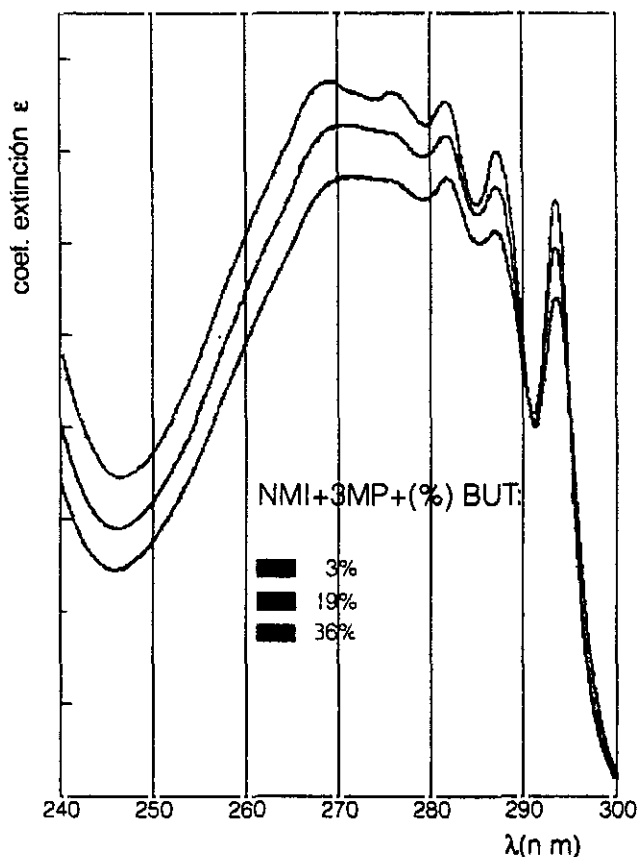


FIGURA 2.3b. Espectros de absorción de NMI en 3-metilpentano+butanol. Diversas concentraciones de alcohol.

oEspectros de Emisión

En cuanto a los espectros de emisión del NMI en disoluciones binarias, en las figuras 2.4 se pone de manifiesto la evolución de la fluorescencia en función de la concentración de alcohol, a temperatura ambiente.

Las muestras fueron excitadas a diversas longitudes de onda comprendidas entre 280 nm, que corresponde al segundo máximo de absorción, y 292 nm, que corresponde al primer máximo, no observándose modificaciones de la intensidad ni del perfil de la emisión.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

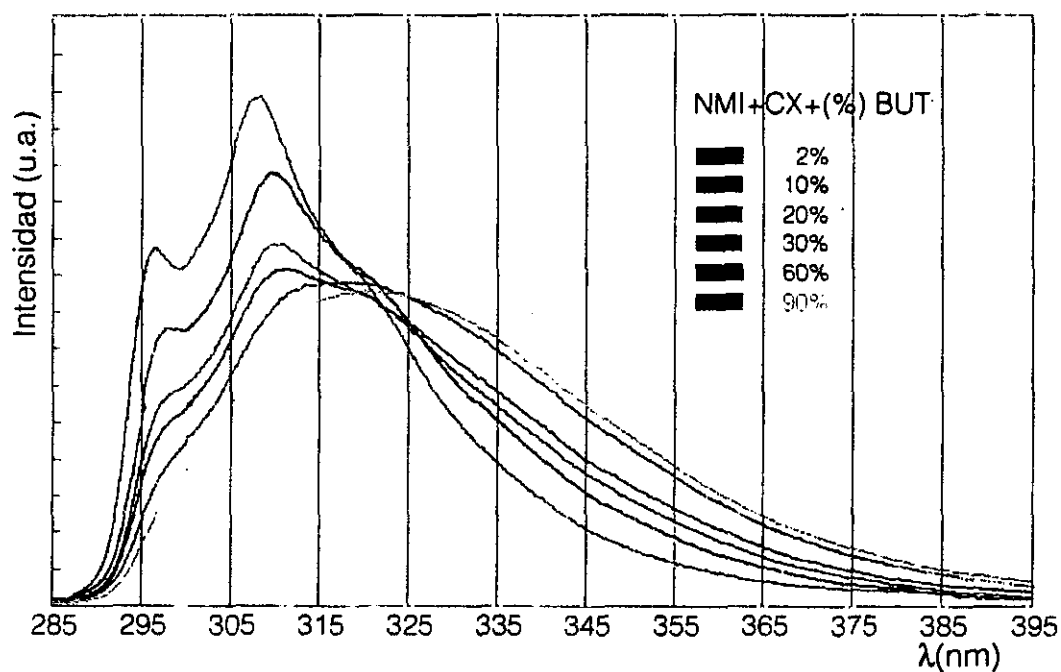


FIGURA 2.4a. Espectros de fluorescencia de NMI en mezclas de ciclohexano+butanol.

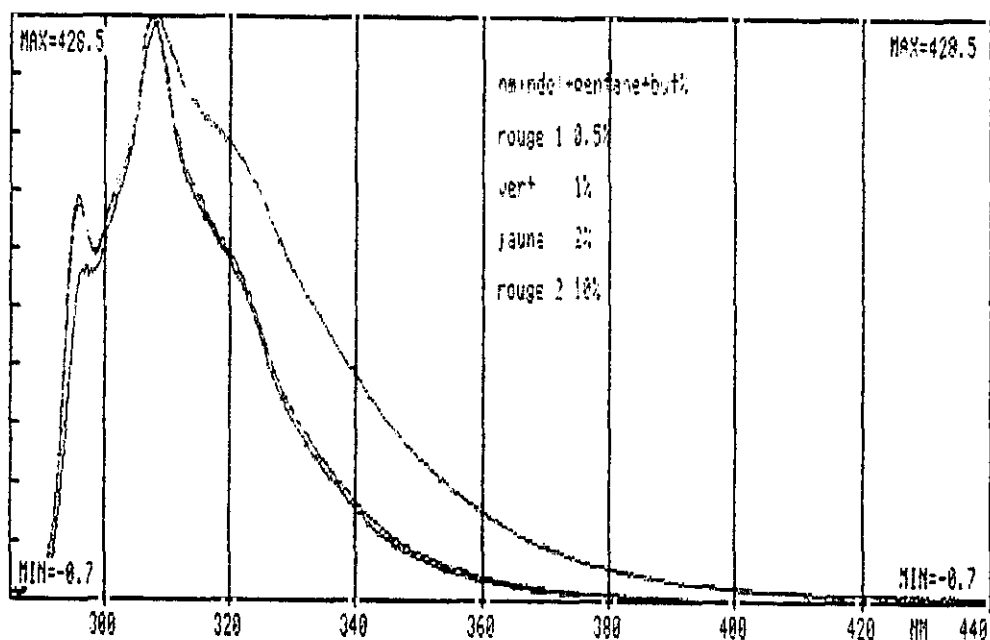


FIGURA 2.4b. Detalle de la fluorescencia de NMI, para bajas concentraciones de alcohol.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

A diferencia de la absorción, obsérvese el efecto tan marcado que tienen las adiciones de alcohol, hasta el punto, de que para concentraciones de butanol inferiores al 50% en volumen de la disolución, los espectros son prácticamente iguales a los de NMI en medio polar (figura 2.5). De nuevo, y dada la diferencia de comportamiento con los espectros de absorción, se pone de manifiesto la no formación de compuestos, entre soluto y disolvente, en el estado fundamental.

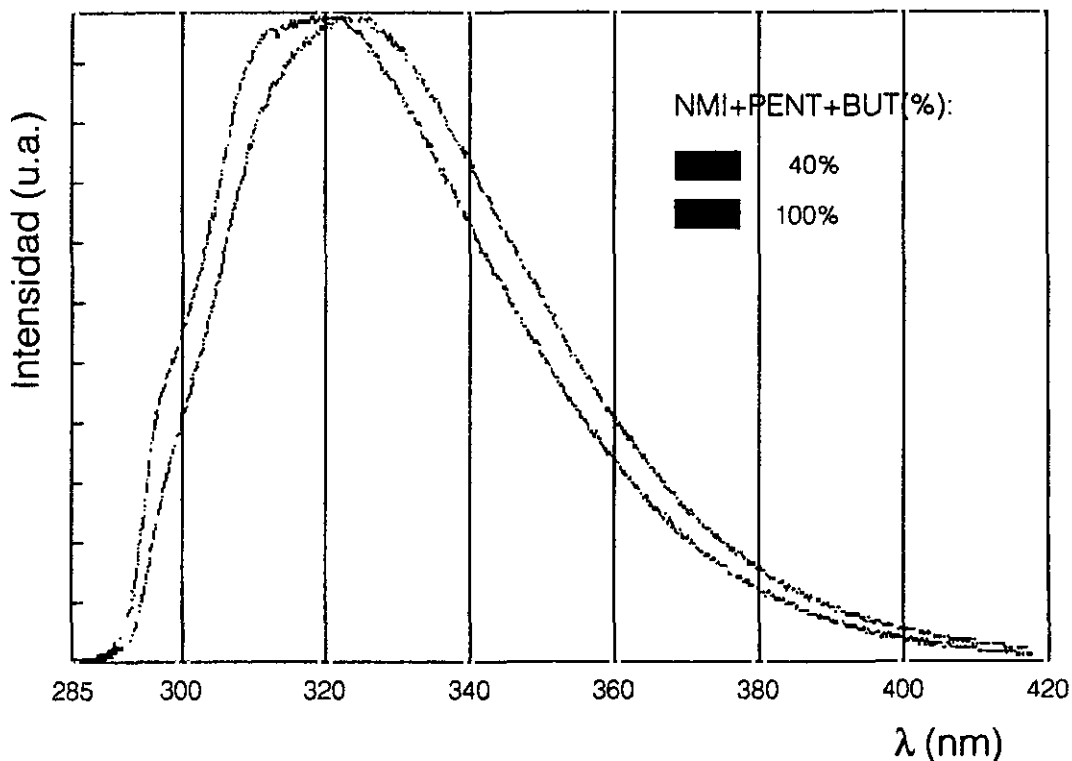


FIGURA 2.5. Espectros de fluorescencia de NMI en pentano+(40%)butanol, y en butanol sólo.

2.4. ENRIQUECIMIENTO DIELECTRICO

Los resultados anteriores conducen a una clara variación no lineal de los desplazamientos espectrales con la función dieléctrica, $f(\epsilon, n)$, de la mezcla. Una discrepancia considerable ocurre ya a bajas concentraciones de alcohol. Esta situación queda reflejada en la figura 2.6; se muestra en ella el cambio con $f(\epsilon, n)$, de la energía del centro de gravedad del espectro de fluorescencia referido a la correspondiente energía en disolvente apolar.

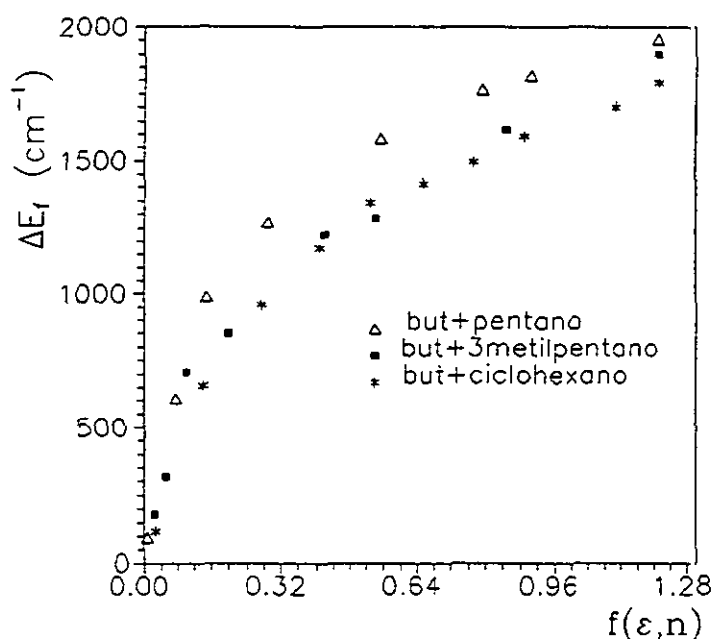


FIGURA 2.6. Desplazamientos experimentales de los centros de gravedad de los espectros de fluorescencia de NMI en disoluciones binarias, respecto del NMI en parafina.

Vamos a tratar de explicar este comportamiento en función del proceso de enriquecimiento dieléctrico. La distribución de alcohol alrededor de las moléculas de NMI, calculada a partir de (2.27) con $\bar{\mu}_e$, se representa en la figura 2.7 para algunas de las concentraciones y disoluciones utilizadas. Se puede observar que la concentración de alcohol, cerca de las moléculas de soluto, es ya importante a muy bajas concentraciones de alcohol en la mezcla.

C.2. Espectroscopia en disoluciones binarias

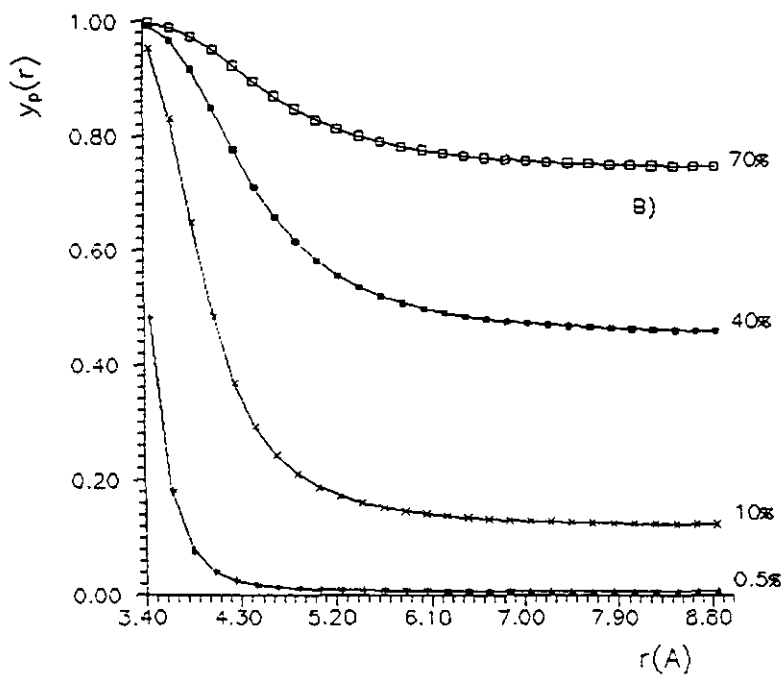
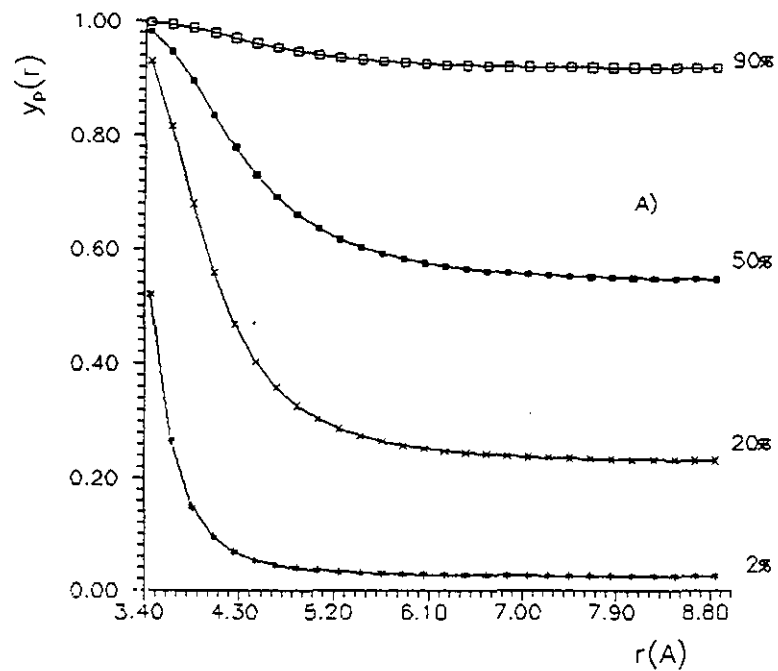


FIGURA 2.7. Variación espacial de la concentración de alcohol alrededor del soluto. A) butanol+ciclohexano. B) butanol+pentano.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

Una vez conocida $y_p(r)$ podemos calcular los desplazamientos de los centros de gravedad de los espectros de fluorescencia por medio de la expresión (2.29). Estos resultados están recogidos en la tabla 2.2.

Los valores obtenidos para ΔE_f^c permiten un buen ajuste a los datos experimentales, como queda reflejado en las figuras 2.8 y 2.9. Los valores de la función dieléctrica efectiva, $f'(\epsilon, n)$, se obtienen a partir de (2.15), y están, así mismo, recogidos en la tabla 2.2.

TABLA 2.2. Parámetros de las disoluciones binarias. x : fracción molar del disolvente polar. $f(\epsilon, n)$: función dieléctrica teórica. $f'(\epsilon, n)$: idem calculada. ΔE : desplazamiento experimental del centro de gravedad respecto de la parafina. ΔE_f^c : idem calculado.

A. butanol+3-metil-pentano							
but (%)	X_p	$f(\epsilon, n)$	$f'(\epsilon, n)$	λ_{CG} (nm)	$\bar{\nu}_{CG}$ (cm^{-1})	ΔE_{f-1} (cm^{-1})	ΔE_f^c (cm^{-1})
0	0	0	0	314.11	31836	0	0
1.5	0.021	0.026	0.164	315.90	31656	181	247
3	0.042	0.051	0.256	317.27	31519	317	390
6	0.084	0.102	0.378	321.24	31129	707	582
12	0.163	0.198	0.534	322.72	30987	850	828
27	0.347	0.421	0.761	326.65	30614	1223	1188
36	0.447	0.543	0.853	327.32	30551	1285	1334
70	0.701	0.850	1.040	330.91	30220	1616	1630
100	1	1.213	1.213	334.04	29936	1900	1907

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

B. butanol+pentano

but (%)	X_p	$f(\epsilon, n)$	$f'(\epsilon, n)$	λ_{CG} (nm)	ν_{CG} (cm^{-1})	ΔE_{f-1} (cm^{-1})	ΔE_{f-1}^c (cm^{-1})
0	0	0	0	314.22	31825	0	0
0.5	0.006	0.008	0.103	315.16	31730	95	174
5	0.062	0.075	0.385	320.34	31217	608	645
10	0.123	0.145	0.522	324.27	30838	987	872
20	0.239	0.290	0.689	327.28	30555	1270	1148
40	0.456	0.554	0.891	330.67	30242	1583	1482
60	0.654	0.793	1.026	332.67	30060	1765	1707
70	0.746	0.945	1.081	333.25	30007	1818	1979
100	1	1.213	1.213	334.80	29869	1956	2015

C. butanol+ciclohexano

but (%)	X_p	$f(\epsilon, n)$	$f'(\epsilon, n)$	λ_{CG} (nm)	ν_{CG} (cm^{-1})	ΔE_{f-1} (cm^{-1})	ΔE_{f-1}^c (cm^{-1})
0	0	0	0	314.74	31772	0	0
2	0.023	0.028	0.166	315.90	31655	117	230
10	0.116	0.141	0.439	321.38	31116	656	633
20	0.228	0.276	0.617	324.51	30815	957	903
30	0.336	0.408	0.742	326.81	30598	1174	1092
40	0.436	0.529	0.837	328.63	30429	1343	1236
50	0.541	0.657	0.923	329.39	30358	1413	1356
60	0.639	0.775	0.995	330.27	30277	1495	1476
70	0.734	0.890	1.058	331.34	30180	1592	1572
90	0.914	1.108	1.166	332.36	30087	1685	1736
100	1	1.213	1.213	333.54	29981	1791	1808

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

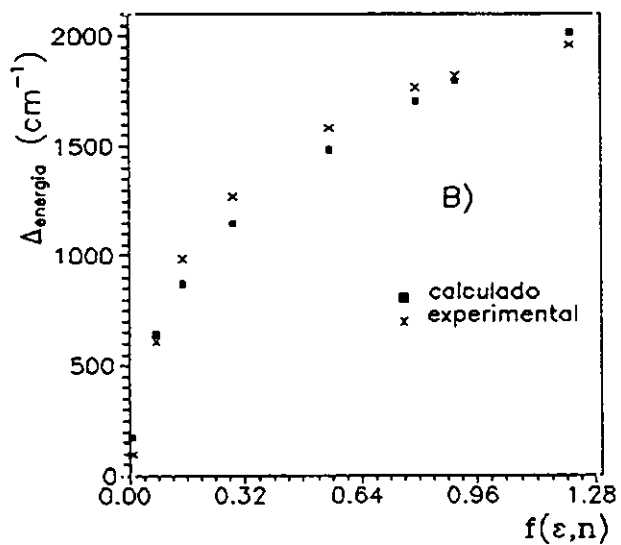
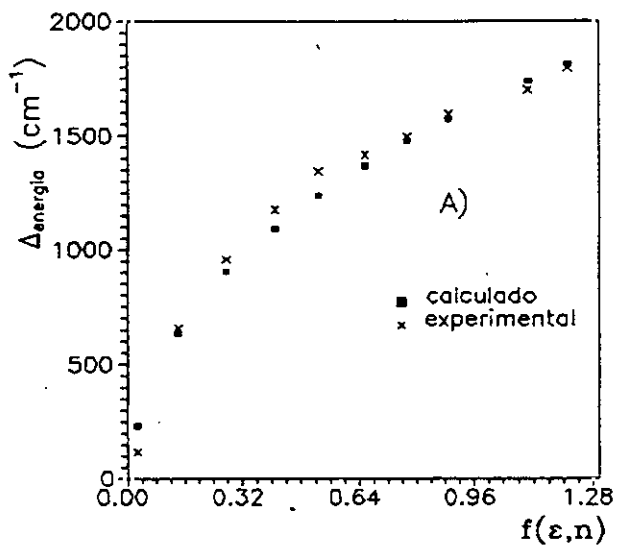


FIGURA 2.8. Desplazamientos de los centros de gravedad de los espectros de fluorescencia, respecto de la función dieléctrica de la mezcla. A):butanol+ciclohexano. B):butanol+ pentano.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

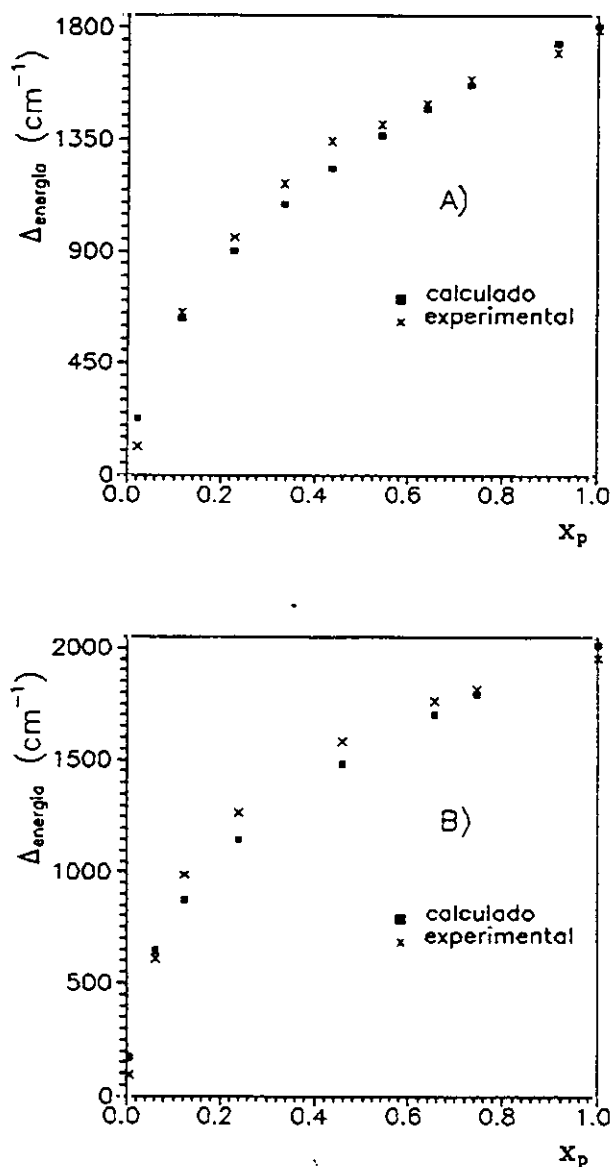


FIGURA 2.9. Desplazamientos de los centros de gravedad en función de la fracción molar de la mezcla. A): butanol+ciclohexano. B): butanol+3-metil-pentano.

2.5. DISCUSION Y CONCLUSIONES

En la figura 2.10 se representan las $f(\epsilon, n)$ y $f'(\epsilon, n)$ en función de las fracciones molares homogéneas, x_p . Puede observarse de nuevo el proceso de enriquecimiento dieléctrico, ya que a muy bajas concentraciones de alcohol en las mezclas, las $f'(\epsilon, n)$ ya son mayores que las $f(\epsilon, n)$.

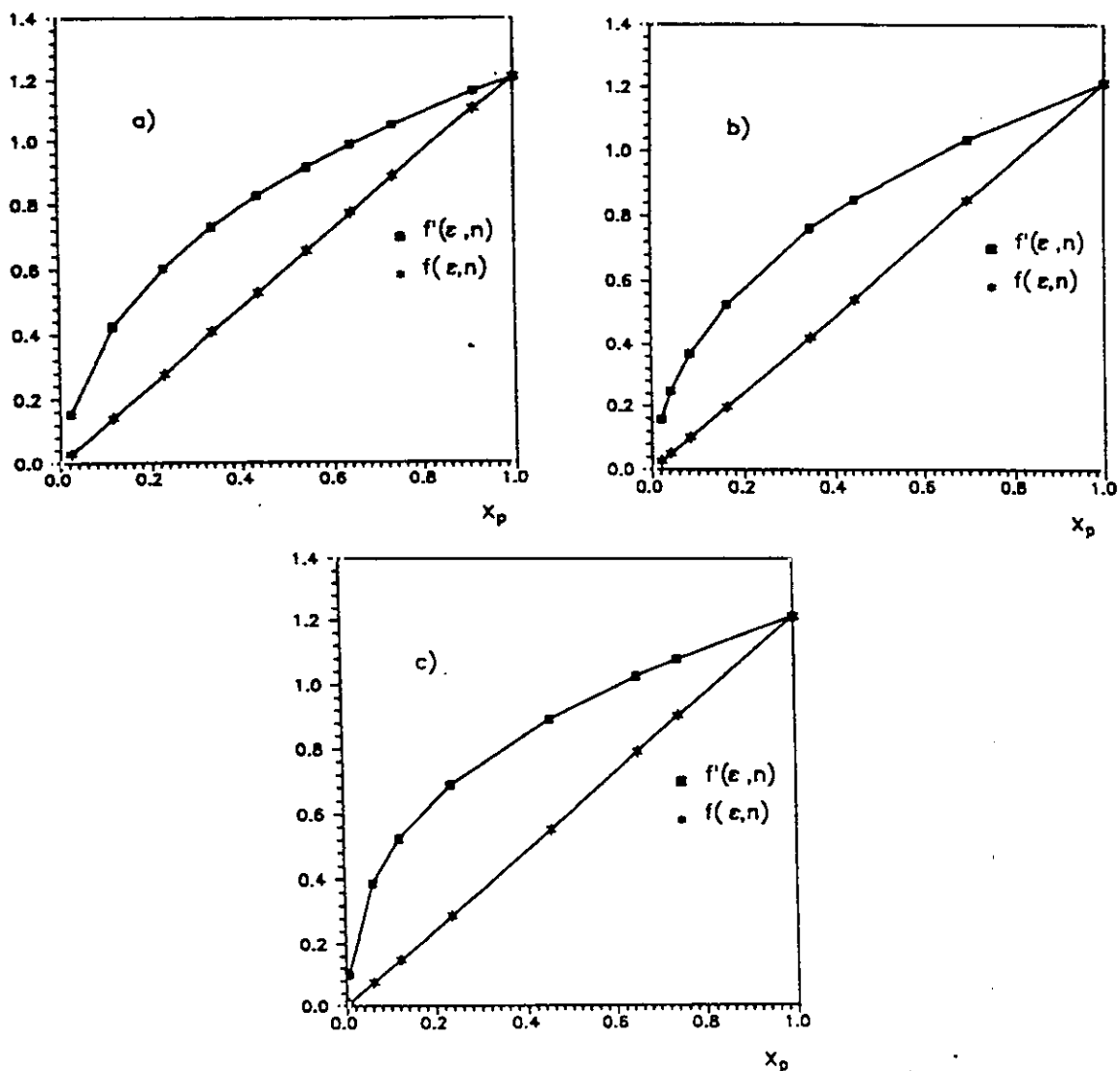


FIGURA 2.10. función dieléctrica homogénea, $f(\epsilon, n)$, y local, $f'(\epsilon, n)$ de disoluciones binarias en función de las fracciones molares de alcohol x_p . a):but+ciclohexano. b):but+3metilpentano. c):but+pentano.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

Otra manera de poner de manifiesto el proceso de enriquecimiento dieléctrico es observar la influencia del parámetro Z en la variación de $f'(\epsilon, n)$. Para $Z=0$, no hay enriquecimiento dieléctrico, y la función dieléctrica local sería la misma que en el resto de la disolución: $f'(\epsilon, n) = f(\epsilon, n) = x_n f(N) + x_p f(P)$. Para valores de $Z \geq 5$, la variación se hace de forma muy crítica y para concentraciones tales que $x_p < 0.5$, la función dieléctrica local ya es prácticamente la del disolvente polar (figura 2.11).

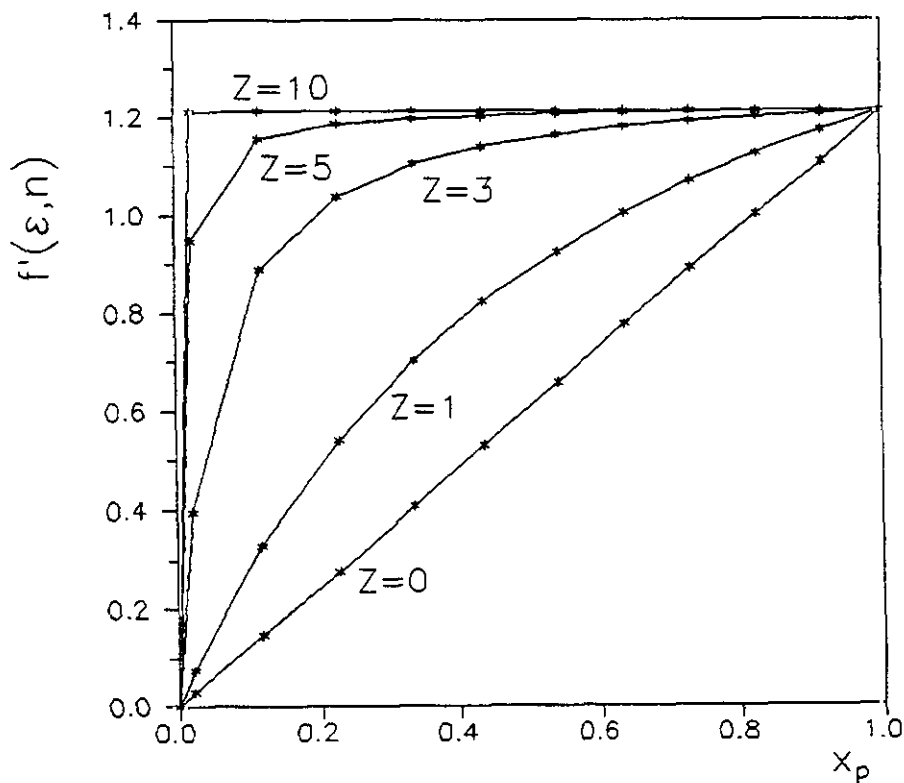


FIGURA 2.11. Influencia de Z en el comportamiento no lineal de la función dieléctrica local $f'(\epsilon, n)$.

C.2. Espectroscopía en disoluciones binarias

Para los disolventes empleados el valor de Z está comprendido entre 5 y 10, lo cual es coherente con el hecho de que a concentraciones de alcohol del orden del 40% ($x_p \approx 0.45$), los espectros integrados sean muy semejantes a los de alcohol puro.

Al depender Z del momento dipolar del soluto, ya en el estado fundamental ($\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_g$), se producirá un enriquecimiento en alcohol en las proximidades del soluto. Por lo tanto, al cambiar el momento dipolar del soluto de $\bar{\mu}_g$ a $\bar{\mu}_e$, la distribución de disolvente polar alrededor suyo, $y_p(r)$, aumentará.

Estas variaciones tan bruscas de la función dieléctrica, a concentraciones muy bajas del disolvente polar, han sido atribuidas, a veces, a asociaciones específicas soluto-disolvente. Sin embargo, el enriquecimiento dieléctrico es una asociación no específica entre moléculas de soluto y de disolvente, y no es necesario ni una geometría determinada, ni una estequiometría específica para que las moléculas interactúen. Por lo tanto, es claramente diferente de la formación de complejos soluto-disolvente, tanto en el estado fundamental, como en el excitado, propuesta por algunos autores para explicar el anómalo desplazamiento de Stokes de estas moléculas.

El proceso descrito puede presentarse superpuesto a interacciones específicas, como se observa al utilizar como soluto la molécula de indol, que no está metilada, y forma enlaces por puente de hidrógeno con las moléculas de alcohol [KaMar79],[SuKle89].

En definitiva, se sugiere aquí que el proceso de reorganización del disolvente, como respuesta a la variación del momento dipolar del NMI, implica una respuesta múltiple combinando procesos de difusión y reorientación.

CAPITULO 3

DINAMICA DE LA SOLVATACION

Iniciamos aquí el estudio de la dinámica del proceso de solvatación. Como ya se indicó en la Introducción, este estudio se ha realizado separadamente para disoluciones mixtas a temperatura ambiente (en este capítulo), y para disoluciones polares en función de la temperatura (capítulo 5). El objetivo general es tratar de cuantificar la evolución de la capa de solvatación y, en lo que se refiere a las disoluciones mixtas, relacionar esta evolución con los parámetros determinantes del proceso de enriquecimiento dieléctrico, fundamentalmente, la variación de la concentración de alcohol con el momento dipolar del soluto.

3.1. INTRODUCCION

Cuando una molécula M de momento dipolar $\bar{\mu}_g$ disuelta en una mezcla de dos disolventes, N y P , de diferente polaridad, absorbe un fotón, se promociona a un estado excitado de momento dipolar $\bar{\mu}_e$ alrededor del cual, los disolventes se reorganizan hasta alcanzar el nuevo estado de equilibrio.

Al mismo tiempo, la emisión luminiscente comienza y los procesos de desactivación no radiativos compiten con los dos anteriores. La situación se esquematiza en la figura 3.1.

C. 3. Dinámica de la solvatación

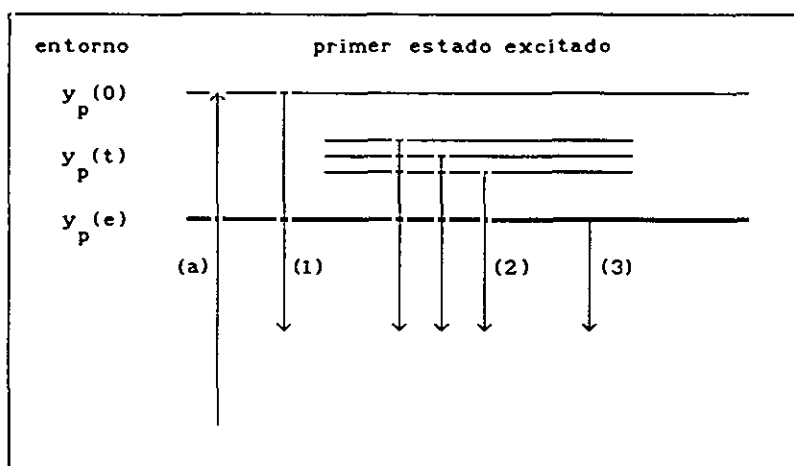
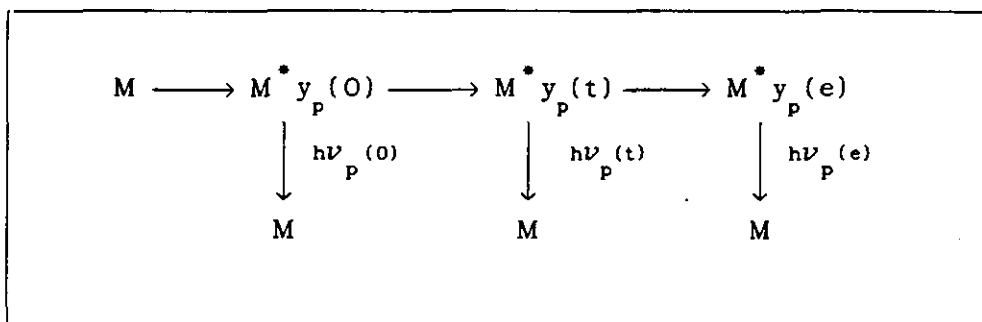


FIGURA 3.1. Fotoluminiscencia de una molécula en disolución. (a): absorción. (1): $k_R \ll k_f$ (2): $k_R \approx k_f$ (3): $k_R \gg k_f$

Las moléculas de soluto excitadas están inicialmente rodeadas de una capa de solvatación cuya fracción molar de disolvente polar $y_p(0)$, mayor que x_p , refleja el equilibrio alcanzado en el estado fundamental, de momento dipolar $\bar{\mu}_g$, antes de someter a las moléculas de soluto al efecto de la radiación. Esta configuración constituye el estado Franck-Condon. A partir de aquí la capa de solvatación evoluciona hasta alcanzar la configuración de equilibrio, donde la fracción de alcohol será $y_p(e)$.

De acuerdo con el capítulo anterior, deberíamos haber escrito

C. 3. Dinámica de la solvatación

$y_p(0,r)$, $y_p(t,r)$ e $y_p(e,r)$, pero al estar ahora interesados en la evolución temporal haremos uso de una notación simplificada.

La relajación de la capa de solvatación alrededor de M^* implica la optimización de la interacción soluto-disolvente, y por lo tanto, $M^*_p(e)$ tendrá menos energía que $M^*_p(0)$. Esto, a su vez conlleva un desplazamiento hacia el rojo del espectro de fluorescencia en función del tiempo.

El paso de $M^*_p(0)$ a $M^*_p(e)$ está gobernado por una constante k_R que describe la velocidad de formación de la capa de solvatación y, en última instancia, la relación entre ésta y la constante de fluorescencia (k_f), determinará la evolución del cambio espectral. De acuerdo con la figura 3.1 podemos distinguir entre tres situaciones:

- si $k_R \ll k_f$ toda la emisión observada proviene de un estado Franck-Condon de no equilibrio.

- si $k_R \gg k_f$ la práctica totalidad de las moléculas emiten desde un estado de equilibrio $M^*_p(e)$.

- si $k_R \approx k_f$ se producirá la emisión desde estados intermedios y podrán ser observados los cambios espectrales que se producen en la escala de tiempo de la fluorescencia.

Para disoluciones binarias a temperatura ambiente, y viscosidad practicamente constante, la variación de la concentración del disolvente polar será el parámetro que regule la relación entre ambas constantes.

Lo anterior nos sugiere lo apropiado de las técnicas de resolución temporal para el análisis de la dinámica de los procesos de solvatación. De acuerdo con esto, se ha procedido a medir los tiempos de fluorescencia y de relajación en dos "escenarios" diferentes: primero se varía la función dieléctrica del medio, manteniendo casi constante la viscosidad del mismo (disoluciones mixtas a temperatura ambiente). A continuación, el estudio se hace en función de la temperatura, para disolvente polar sólo, con lo que se consiguen

C. 3. Dinámica de la solvatación

fuerzas variaciones de la viscosidad del medio, con alteraciones muy débiles de la función dieléctrica.

Este capítulo está dedicado al primero de los dos supuestos. A partir de los resultados experimentales obtenidos, trataremos de caracterizar la distribución local de la capa de solvatación y su evolución temporal en un sistema molecular fuera de equilibrio. Dichos resultados se interpretarán de acuerdo a un modelo fotocinético desarrollado en los últimos años por diversos autores [DeTo80], [ZwHy85].

En el apartado siguiente vamos a establecer este modelo teórico y posteriormente lo aplicaremos a nuestras medidas en disoluciones binarias a temperatura ambiente.

3.2. MODELO FOTOCINETICO

El modelo que exponemos a continuación pretende caracterizar operacionalmente la evolución temporal de la fluorescencia de un sistema sometido al control dinámico de la relajación del disolvente, y obtener información sobre el estado excitado del soluto y la evolución de la capa de solvatación.

Para ello se analiza la función $f(\bar{\nu}, t)$ que da el número relativo de fotones emitidos por unidad de tiempo e intervalo de número de onda (inversa de la frecuencia de observación). Se hace la hipótesis de que esta función combina la densidad de probabilidad $i(t)$, de emitir un fotón en $t \pm \delta t$, con la densidad de probabilidad $\rho(\bar{\nu})$ de emitirlo a una frecuencia $\nu \pm \delta \nu$. La función $i(t)$ describe la relajación electrónica de la población del estado excitado, y $\rho(\bar{\nu})$ representa el contorno del espectro de emisión, cumpliéndose $\int \rho d\bar{\nu} = 1$. En principio, la función ρ puede ser estacionaria, $\rho(\bar{\nu})$, o variable con el tiempo, $\rho(\bar{\nu}, t)$.

La relación entre estas dos funciones densidad puede adoptar expresiones diferentes, dando lugar a diferentes modelos teóricos. En

C. 3. Dinámica de la solvatación

su forma más simple, $f(\bar{\nu}, t)$ está definida como

$$f(\bar{\nu}, t) = i(t)\rho(\bar{\nu}) \quad (3.1)$$

y describe un sistema unitario caracterizado por un único estado excitado y un perfil de emisión estacionario en el tiempo. El espectro de emisión solamente decrece o se amortigua en el tiempo a causa de la caída de la población del estado excitado, gobernada por $i(t)$, que a su vez será descrita por un decaimiento monoexponencial. Esta ley refleja bien los extremos de la figura 3.1, sistema no relajado (emisión sólo desde la configuración de Franck-Condon con $\tau_f \ll \tau_R$) o completamente relajado (emisión desde la configuración de equilibrio, $\tau_f \gg \tau_R$).

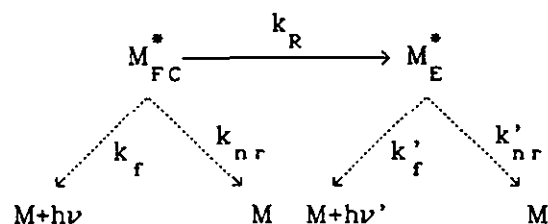
El paso siguiente sería establecer una ley para un sistema dual. Ahora $f(\bar{\nu}, t)$ se expresará como

$$f(\bar{\nu}, t) = i_1(t)\rho_1(\bar{\nu}) + i_2(t)\rho_2(\bar{\nu}) \quad (3.2)$$

donde los subíndices 1 y 2 pueden ser asignados respectivamente, a los estados Franck-Condon y de equilibrio, ya mencionados.

En general $i(t)_{FC}$ e $i(t)_E$ presentan dos tiempos de vida independientes de la longitud de onda de observación, con términos preexponenciales diferentes, y están ligados por un único parámetro k_R función del disolvente, que rige el paso de un estado al otro.

Así, para un sistema dual como el descrito, se puede establecer el siguiente esquema cinético



C. 3. Dinámica de la solvatación

donde k_f , k'_f , k_{nr} y k'_{nr} son las constantes de desexcitación radiativa y no radiativa respectivamente, desde cada estado excitado. k_R es la constante de relajación de la capa de solvatación que rige la conversión de un estado en otro.

Si asumimos que el pulso excitador es una función δ de Dirac, las ecuaciones que rigen la dinámica del sistema son

$$\frac{d[N_{FC}^*]}{dt} = -[k_R + k_f + k_{nr}]N_{FC}^* \quad (3.3)$$

$$\frac{d[N_E^*]}{dt} = +k_R N_{FC}^* - [k'_{nr} + k'_f]N_E^*$$

donde N_{FC}^* y N_E^* son las poblaciones del estado excitado en las configuraciones Franck-Condon y de equilibrio.

La solución del sistema de ecuaciones (3.3) permite encontrar la variación temporal de las poblaciones de los estados excitados y obtener las expresiones de las intensidades emitidas desde ambas configuraciones

$$i(t)_{FC} = k_f N_{FC}^*(t) = k_f \exp[-(k_R + k_f + k_{nr})t] \quad (3.4)$$

$$i(t)_E = k'_f N_E^*(t) = \frac{k'_f k_R}{k_R + k_f + k_{nr} - k'_f - k'_{nr}} [\exp(-(k'_f + k'_{nr})t) - \exp(-(k_R + k_f + k_{nr})t)]$$

Si definimos $1/\tau_1 = (k_R + k_f + k_{nr})$ y $1/\tau_2 = (k'_f + k'_{nr})$ como los tiempos de vida de las dos especies emisoras, se puede observar que la fluorescencia de la configuración Franck-Condon decae con la misma duración de vida, τ_1 , con la que aumenta la población de la configuración de equilibrio.

C. 3. Dinámica de la solvatación

Si fijamos una frecuencia de observación, la función $f(\bar{\nu}, t)$ que mide la evolución temporal de la fluorescencia para esa frecuencia será ahora la suma de $i(t)_{FC}$ e $i(t)_E$ ponderada por el contorno espectral de cada configuración para esa frecuencia de observación, ya que, en principio, dichos contornos solapan.

El sistema sigue siendo estacionario en el sentido de que las funciones ρ_{FC} y ρ_E no dependen del tiempo, pero a la vez, se produce una evolución aparente de la superficie de emisión (es decir, de los espectros resueltos en el tiempo), debido al solapamiento entre las funciones ρ , al mezclarse dos espectros con diferentes funciones de decaimiento ($i(t)_{FC}$ e $i(t)_E$). Una cinética que se ajusta a este modelo ha sido desarrollada por Lami [LaGla86], obteniendo una constante de paso de una especie emisora a la otra que, en un amplio rango de temperaturas, concuerda plenamente con los tiempos de relajación de la capa de solvatación obtenidos por nosotros. Volveremos sobre este punto más adelante.

Sin embargo, cuando los procesos de solvatación alrededor del soluto excitado compiten con el decaimiento de la fluorescencia, son generados muchos estados intermedios susceptibles de emisión fluorescente. Por lo tanto, es necesario ampliar el modelo dual a un sistema múltiple, pudiendo optar por una formulación discreta o continua.

En el primer caso la función $f(\bar{\nu}, t)$ puede expresarse como

$$f(\bar{\nu}, t) = \sum_{i=1}^n i_i(t) \rho_i(\bar{\nu}) \quad (3.5)$$

donde $\rho_i(\bar{\nu})$ es el perfil espectral del estado intermedio i , que se supone estacionario en el tiempo, y n el número de estados totales. De forma operacional, la expresión (3.5) puede escribirse como

$$f(\bar{\nu}, t) = \sum_{j=1}^n \alpha_j(\bar{\nu}) \exp(-\gamma_j t) \quad (3.6)$$

Esta formulación presenta algunos problemas. El primero, de

C. 3. Dinámica de la solvatación

orden práctico, consiste en la necesidad de definir $2n$ parámetros para caracterizar el sistema. Otro de mayor importancia, es la fuerte simplificación de la realidad que impone: implícitamente se acepta que todos los estados intermedios tienen el mismo rendimiento cuántico, y que la reestructuración de la capa de solvatación no es un proceso continuo.

Si por el contrario adoptamos un punto vista continuo, (3.6) se puede expresar como

$$f(\bar{\nu}, t) = i(t) \rho(\bar{\nu}, t) \quad (3.7)$$

Se puede considerar a esta formulación como una evolución de (3.5) cuando n tiende a infinito y, desde un punto de vista operacional, permite incorporar las mejor condiciones reales en la descripción del proceso y su interpretación en términos de las medidas de la fluorescencia realizadas.

En esta descripción continua de la relajación del disolvente, las diferentes superficies resueltas en el tiempo, que representa $f(\bar{\nu}, t)$, aparecen como el producto de una función decaimiento $i(t)$, que define la relajación electrónica del sistema, y otra $\rho(\bar{\nu}, t)$, que sigue la evolución del contorno espectral. La relajación electrónica se separa así explícitamente de la espectral por lo que, esta última, puede ser obtenida una vez conocido el decaimiento de la fluorescencia. Esta separación es meramente formal pues, como veremos a continuación, la función $i(t)$ está "contaminada" por los parámetros que rigen la relajación de la capa de solvatación.

Bakhshiev [MaBak70] ha desarrollado la expresión (3.7) desde un punto de vista fenomenológico, lo que nos permite reescribirla de forma más explícita

$$f(\bar{\nu}, t) = k_f \exp(-t/\tau_f) \rho(\bar{\nu} - \xi(t)) \quad (3.8)$$

y suponiendo que la relajación de la capa de solvatación está regida por una única constante, podemos escribir

C. 3. Dinámica de la solvatación

$$\xi(t) = \xi_{\infty} + \Delta\xi \exp(-t/\tau_R) \quad (3.9)$$

donde $\Delta\xi = \xi_0 - \xi_{\infty}$ siendo ξ_0 y ξ_{∞} las posiciones inicial y final de algún punto característico de la curva, por ejemplo su máximo o su centro de gravedad. $\tau_f^{-1} = (k_f + k_{nr})$ es la vida media del estado excitado, que contiene los parámetros de desexcitación radiativa y no radiativa. $\tau_R^{-1} = k_R$ es la constante de formación o de evolución de la capa de solvatación monitorizada por la posición espectral, $\xi(t)$, del punto característico de la curva. En esta formulación la relajación electrónica está rigurosamente separada de la relajación espectral ya que $i(t)$ no contiene la constante k_R y en $\rho(\bar{\nu}, t)$ no aparecen las constantes k_f y k_{nr} . Aquí $\rho(\bar{\nu}, t)$ representa una distribución continua de estados excitados consecutivos, pero también se puede considerar a un sistema de este tipo formado por una única especie excitada, con una ley de decaimiento $i(t)$ y con un espectro que cambia en el tiempo de forma continua.

Esta formulación es evidentemente muy simplista y no tiene en cuenta algunos hechos importantes.

El rendimiento cuántico de las moléculas de soluto depende de la polaridad del disolvente (en general, disminuye al aumentar ésta). Así pues cabe esperar que durante el proceso de solvatación, donde la interacción dipolo-dipolo entre soluto y disolvente varía con el tiempo, se dé una variación temporal de dicho rendimiento cuántico. Dicho de otro modo, τ_f^{-1} también será función del tiempo a través de la dependencia temporal de los coeficientes k_f y/o k_{nr} .

Por otra parte, pueden existir efectos cooperativos debidos a las moléculas de la capa de solvatación que den lugar a una relajación no exponencial de la misma. De hecho la mayoría de los disolventes presentan varias regiones de dispersión dieléctrica. Por ejemplo, en el caso de los alcoholes lineales, empleados por nosotros como disolventes, se encuentran tres de estas regiones asociadas, respectivamente, a la formación de puentes de hidrógeno, rotación de monómeros y rotación del grupo C-OH.

C. 3. Dinámica de la solvatación

Estos efectos pueden incluirse en la expresión (3.8) dándole una mayor generalidad y obteniendo así una relación más explícita

$$f(\bar{\nu}, t) = k_f(t) \exp \left[- \int_0^t (k_f(t) + k_{nr}(t)) dt \right] \rho[\bar{\nu} - \xi(t), k(t)] \quad (3.10)$$

La función $i(t)$ contiene ahora de forma más real, los términos de relajación intrínsecos y los debidos a la influencia de la relajación del disolvente. Sin embargo, la función $\rho(\bar{\nu}, t)$ puede considerarse todavía independiente de la relajación electrónica del soluto. Ésta, puede obtenerse numéricamente, como veremos más adelante, a partir de $f(\bar{\nu}, t)$ lo que nos permite analizar el problema de la reestructuración de la capa de solvatación.

En la ecuación (3.10), $\xi(t)$ sigue representando la posición del espectro, pero tiene una estructura más compleja que la expresada por (3.9). Ahora

$$\xi(t) = \xi_{\infty} + \Delta \xi C(t) \quad (3.11)$$

Los modelos que tratan el dieléctrico como un continuo predicen para $C(t)$ un decaimiento monoexponencial con una constante de tiempo τ_L [NaBre87]. Sin embargo, estudios previos muestran claramente que la dinámica del proceso de solvatación puede ser más compleja [SuSi89]. En contraste con las predicciones del modelo continuo, $C(t)$ es normalmente no exponencial con constantes de tiempo comprendidas entre τ_L y τ_D . Estas desviaciones han sido atribuidas en la literatura a aspectos moleculares de los procesos de solvatación no considerados en el modelo continuo.

La mayor parte de la relajación del disolvente afecta únicamente a las capas moleculares más próximas al soluto. Por lo tanto los detalles de la estructura local del disolvente, y de las interacciones moleculares, son de gran importancia para explicar el proceso de solvatación.

En este sentido, se ha estudiado la influencia del tamaño

C. 3. Dinámica de la solvatación

relativo de las moléculas de soluto y de disolvente. Wolynes [Wo87] ha puesto de manifiesto como la dinámica de la solvatación puede ser tratada como una suma de dos exponenciales. Los tiempos de relajación serían τ_L y un segundo tiempo τ_G que tiene en cuenta el radio de la cavidad del soluto a , y el diámetro de las moléculas del disolvente D_S , y cuya expresión es

$$\tau_G^{-1} = \tau_D^{-1} \frac{1 + \frac{a}{2D_S}(\epsilon_0 + 3)}{1 + \frac{a}{2D_S}(\epsilon_\infty + 3)} \quad (3.12)$$

Para $a \gg D_S$ el tiempo τ_G es similar a τ_L . Sin embargo, para valores de a menores que D_S , τ_G es comparable a τ_D .

También se observan desviaciones del comportamiento monoexponencial si el disolvente presenta varias regiones de dispersión dieléctrica. En este caso la variación con la frecuencia de la constante dieléctrica se puede expresar en la forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^n \frac{\epsilon_{0i} - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_{Di}} \quad (3.13)$$

como ya se indicó, esta es la situación para los alcoholes lineales con $i=3$. Madden y Kivelsson [KiMa80] han encontrado que en esta situación, la relajación también será biexponencial con constantes de tiempo τ_L y τ_D .

Por otra parte, en disolventes en los cuales la relajación orientacional sea lenta, el mecanismo dominante para alcanzar el equilibrio puede ser la traslación de moléculas del disolvente [Si88]. Trabajos teóricos de Zwan y Hynes [ZwHy83] predicen que este tipo de relajación será dominante cuando $D\tau_D/a^2 \gg 1$ siendo D el coeficiente de auto-difusión del disolvente. De nuevo, el comportamiento de $C(t)$ resulta ser no exponencial y decae en una escala de tiempo mucho más rápida que τ_L .

3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.3.1. Introducción

Las funciones necesarias para analizar la dinámica de la solvatación se han obtenido a partir de $f(\bar{\nu},t)$. En la figura 3.2 se muestran dos ejemplos. Estas funciones pueden no ser exponenciales debido a que $\rho(\bar{\nu},t)$ es en general una función compleja del tiempo por las razones anteriormente indicadas.

Al disminuir la frecuencia de observación se aprecia en las curvas $f(\bar{\nu},t)$ una subida en los primeros tiempos debido a que el proceso de solvatación genera estados excitados cada vez más estabilizados. Este efecto se observa mientras la relajación de la capa de solvatación sea más rápida que la propia desexcitación electrónica.

En nuestro caso las $f(\bar{\nu},t)$ se han obtenido a partir de las curvas de decaimiento de la fluorescencia, registradas para cada longitud de onda de observación, según la expresión

$$I(\lambda,t) = a_1(\lambda)\exp(-t/\tau_1(\lambda)) + a_2(\lambda)\exp(-t/\tau_2(\lambda)) \quad (3.14)$$

donde $a_1(\lambda)$ o $a_2(\lambda)$ pueden ser cero. Una vez deconvolucionados los datos de la función instrumental y normalizados a los espectros integrados, se han multiplicado por un factor λ^2 para obtener la representación en función del número de onda: $f(\bar{\nu},t) = \lambda^2 I(\lambda,t)$.

C. 3. Dinámica de la solvatación

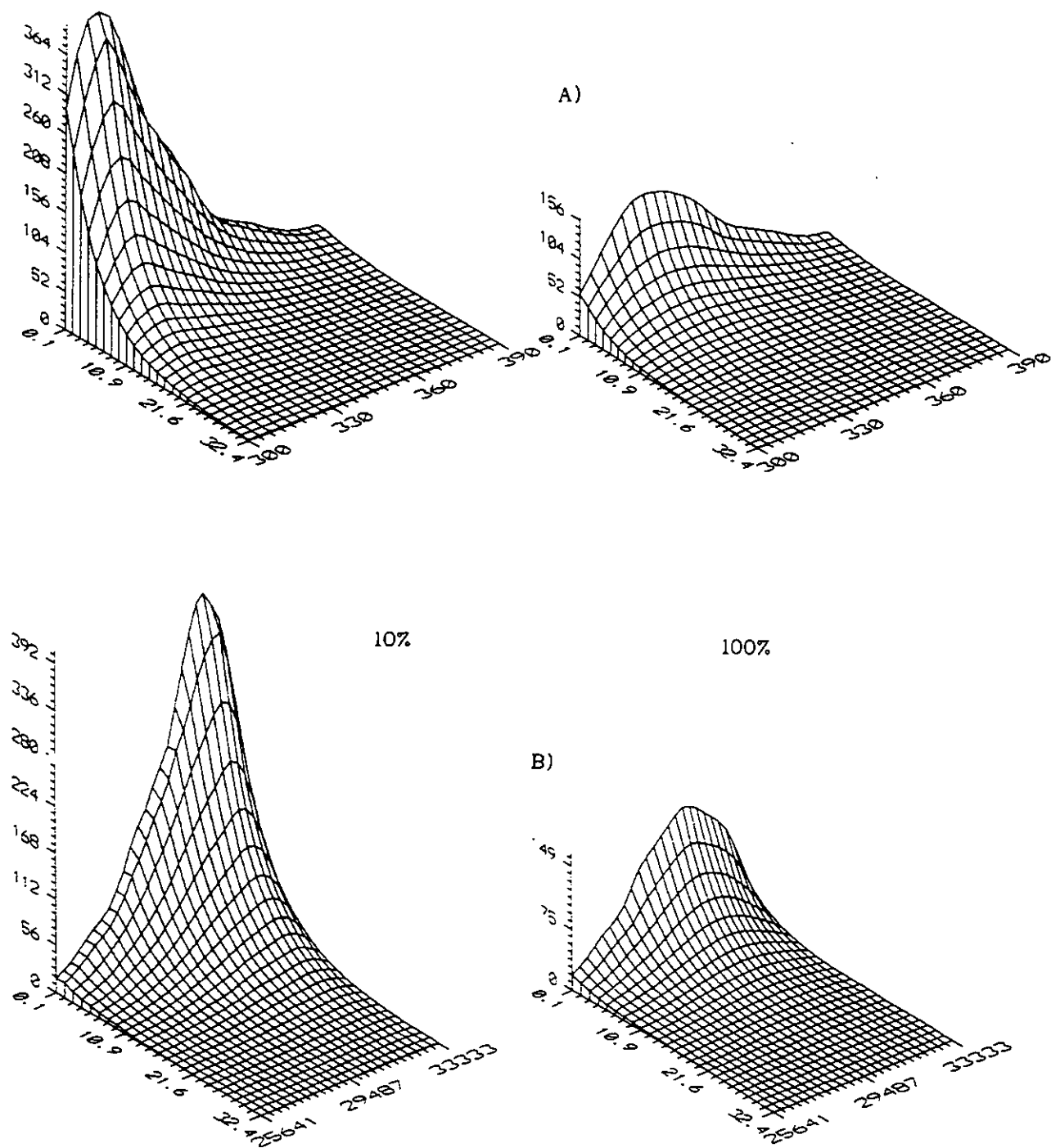


FIGURA 3.2. Fluorescencia resuelta en el tiempo de NMI en pentano+(10%)butanol, y en butanol puro: A) $f(\lambda, t)$ B) $f(\bar{\nu}, t)$

C. 3. Dinámica de la solvatación

3.3.2. Medida del Decaimiento de la Fluorescencia

Las curvas de decaimiento de la fluorescencia se obtuvieron de acuerdo con el dispositivo experimental descrito en el capítulo 1. Para cada concentración, la luz emitida fue recogida cada 10 nm, normalmente entre 300 y 390 nm.

En la tabla 3.1 se muestran los tiempos obtenidos para una concentración dada en un análisis típico por mínimos cuadrados no lineales. No es necesario aquí que los parámetros del ajuste tengan un significado preciso; son resultados numéricos que no implican ninguna condición física [GiMe90]. Únicamente se necesita que la forma elegida para la función $f(\lambda, t)$ represente adecuadamente el decaimiento experimental. El resto de los valores experimentales se encuentran en el apéndice B.

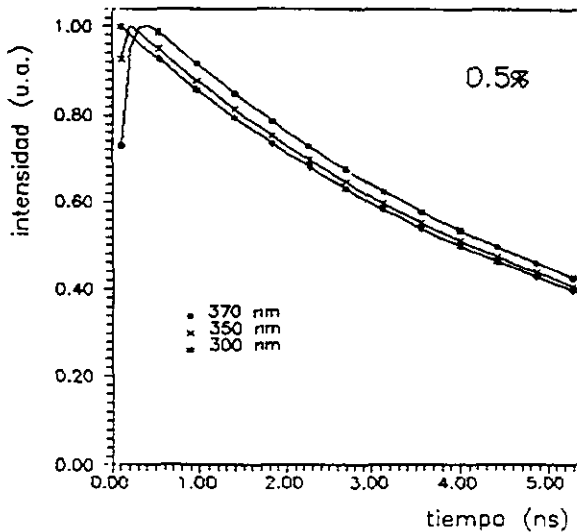
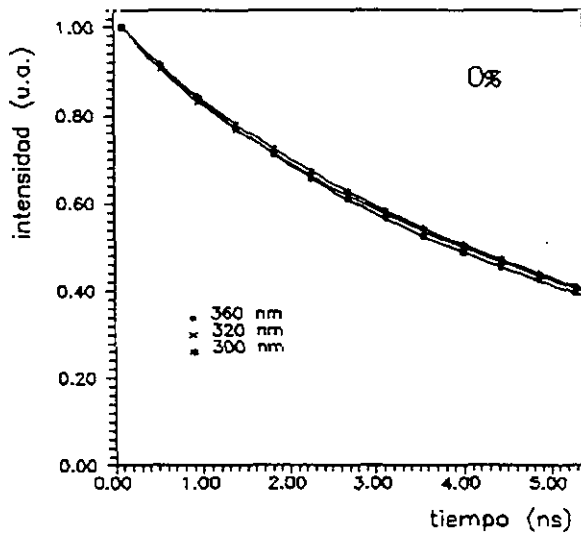
TABLA 3.1. Ajuste biexponencial de la caída de la fluorescencia de NMI en pentano. Los tiempos en nanosegundos; α_1 y α_2 son los términos preexponenciales; f_1 es el peso, en tanto por uno, de la componente larga. $\chi^2_R < 1.8$.

A. 0% butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f_1
300	6.17	.72	.1611	.009	.99983
310	6.26	1.69	.157	.0098	.9994
320	6.21	.63	.1598	.0124	.99969
330	6.19	.67	.1602	.012	.99973
340	6.05	0	.1651	0	.9996639
350	5.88	0	.1699	0	.9994707
360	6.02	0	.1659	0	.9994314

C. 3. Dinámica de la solvatación

En la figura 3.3 se muestran algunas de las curvas de decaimiento así obtenidas. Como puede observarse, para disolventes puros, pentano (0%) y butanol (100%), el decaimiento de la fluorescencia observada a diferentes longitudes de onda, tiene el mismo perfil. Sin embargo en disoluciones mixtas (incluso para el 0.5% de alcohol), se aprecia una evolución de los decaimientos, siendo máxima para una concentración de alcohol del 20%.



C. 3. Dinámica de la solvatación

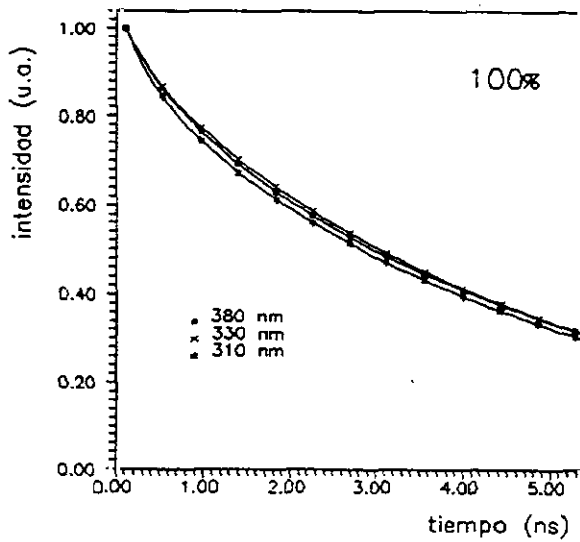
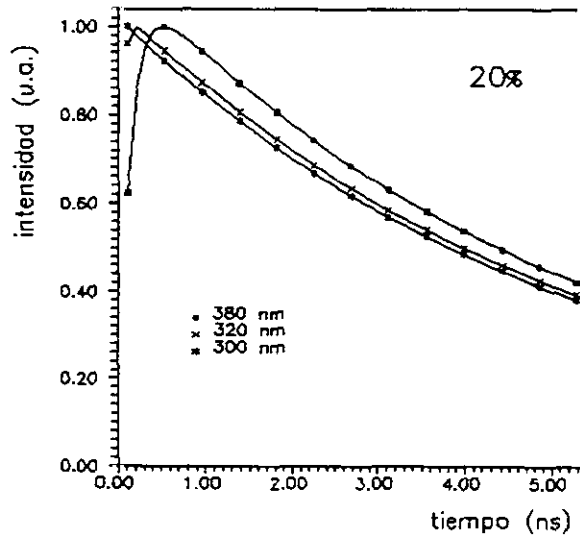


FIGURA 3.3. Caída de la fluorescencia de NMI en diversas disoluciones. Observaciones a las longitudes de onda indicadas. Los porcentajes indican la cantidad de butanol en cada disolución.

C. 3. Dinámica de la solvatación

A continuación, para cada tiempo t se suman las contribuciones de todas las longitudes de onda (o de las $\bar{\nu}$), obteniendo la caída global de la intensidad $i(t)$. Del ajuste de estos datos a una función exponencial se obtiene los tiempos de fluorescencia, τ_f , para cada concentración. Estos aparecen reflejados en la tabla 3.2.

TABLA 3.2. Tiempos de vida de NMI en disoluciones mixtas pentano+butanol

ALCOHOL (%)	0	5	10	20	40	100
TIEMPO (ns)	6.5	6.1	5.5	5.3	5.1	4.9

Para el 0% y el 5% los datos conducen claramente a un decaimiento monoexponencial. Sin embargo para el 10% y el 20% el ajuste a una función de decaimiento monoexponencial no es bueno, y se hace necesario un ajuste biexponencial, dando lugar a una componente corta (0.1 ns) de amplitud negativa, y sobre un 2% de peso. Para el 40% la caída de la fluorescencia vuelve a ser prácticamente monoexponencial, con un peso despreciable de la componente de amplitud negativa; y por supuesto, para disolución en alcohol puro también lo es.

Con las funciones decaimiento se obtuvieron los espectros resueltos en el tiempo como se especifica en el capítulo de técnicas experimentales.

En la figura 3.4 se muestra la evolución temporal de la fluorescencia para una concentración de alcohol del 20%. La evolución es muy rápida para todas las concentraciones, completándose dentro del tiempo de fluorescencia del soluto. Aún así, para concentraciones intermedias, 10%-20%, dicha evolución se hace más lenta, pudiéndose apreciar en la figura el desplazamiento de los espectros resueltos en el tiempo. Al seguir aumentando la concentración de alcohol, de nuevo los espectros resueltos prácticamente se superponen.

C. 3. Dinámica de la solvatación

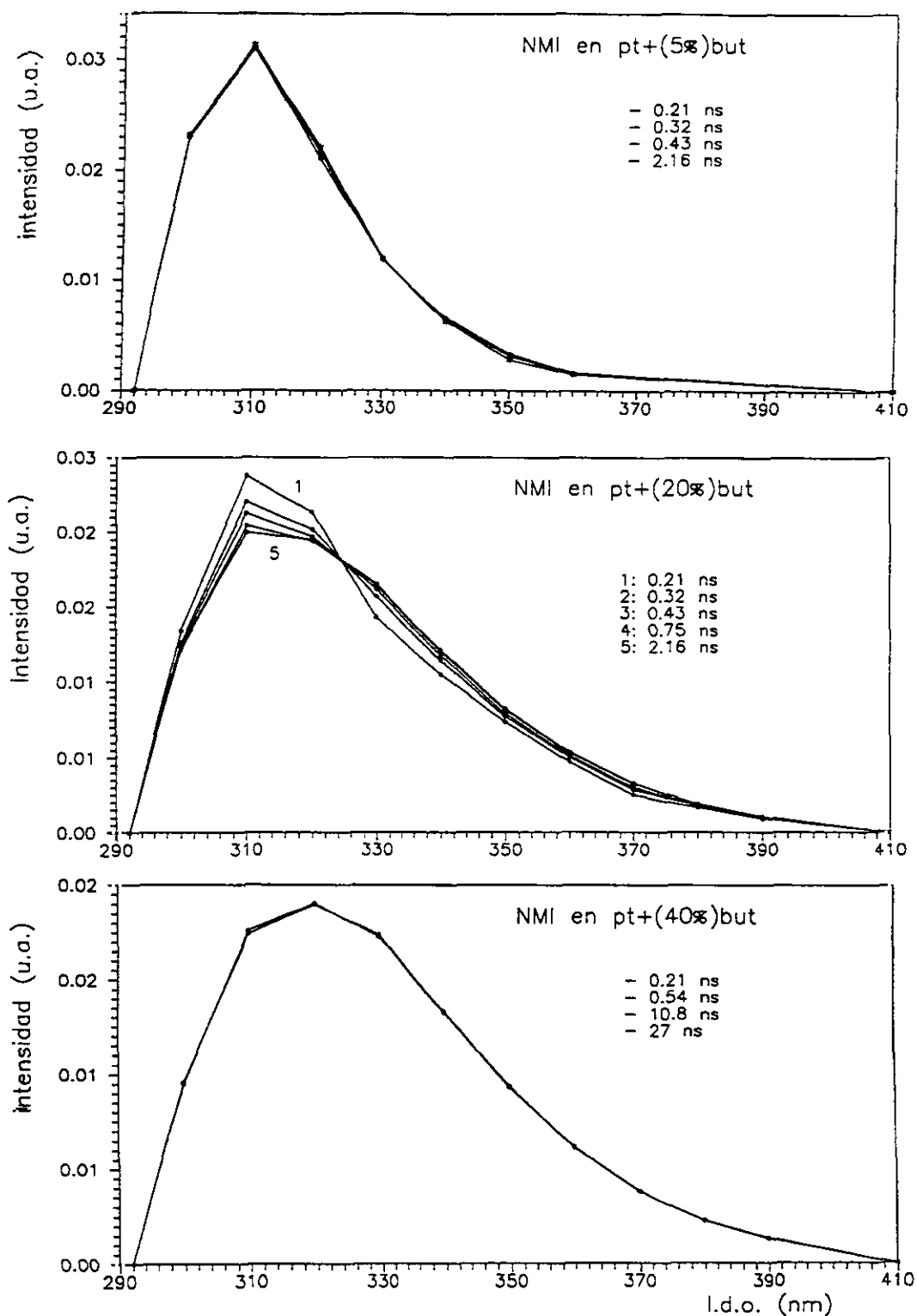


FIGURA 3.4. Espectros resueltos en el tiempo de NMI en disoluciones binarias, para diversas concentraciones.

3.3.3. Dinámica del Enriquecimiento Dieléctrico

Para evaluar los tiempos que rigen este proceso de enriquecimiento en el disolvente polar, vamos a calcular la función $C(t)$, que mide los desplazamientos espectrales a partir de los centros de gravedad de los espectros resueltos.

Conocido el decaimiento de la fluorescencia, para obtener las funciones $\rho(\bar{\nu}, t)$ solo es necesario dividir $f(\bar{\nu}, t)$ entre $i(t)$. Una vez localizada la posición de $\rho(\bar{\nu})$ para cada t , podemos determinar numéricamente $\xi(t)$. En el caso de que $\xi(t)$ se asocie al centro de gravedad obtenemos

$$\xi(t) = \text{cdg}(t) = \frac{\int \rho(\bar{\nu}, t) \bar{\nu} d\bar{\nu}}{\int \rho(\bar{\nu}, t) d\bar{\nu}} \quad (3.15)$$

A partir de los datos de la evolución temporal de los centros de gravedad de los espectros resueltos en el tiempo, se obtienen las funciones $C(t)$. Para ello necesitamos conocer las posiciones del centro de gravedad de los espectros resueltos en el tiempo para $t=0$ y $t \rightarrow \infty$. La función $\text{cdg}(t)$ para el instante inicial es difícil de determinar debido a la resolución temporal finita del dispositivo experimental. En cuanto a $\text{cdg}(\infty)$, corresponde al centro de gravedad del espectro resuelto en el tiempo, a partir del cual ya no hay evolución. Su influencia en las propiedades de $C(t)$ ha sido examinada por Maroncelli y Fleming [MaFle87]. Según estos autores, un error en la determinación de $\text{cdg}(\infty)$ puede afectar a la $C(t)$ a tiempos grandes, pero su efecto es pequeño en la escala de tiempo donde se produce la mayoría de la respuesta del sistema soluto-disolvente.

En la figura 3.5 aparece reflejada la variación temporal de los centros de gravedad para diferentes disoluciones.

C. 3. Dinámica de la solvatación

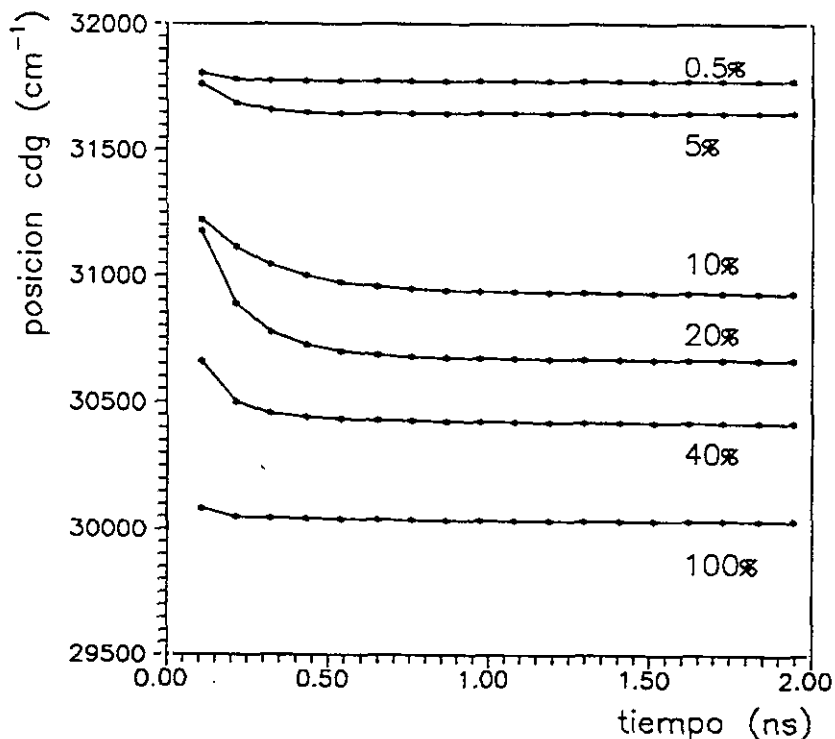


FIGURA 3.5. Evolución temporal del centro de gravedad de NMI en disoluciones mixtas.

Como se ve en la tabla 3.3, todas las $C(t)$ ajustan bien a una monoexponencial, lo que implica que la reorganización de la capa de solvatación alrededor de las moléculas de soluto excitadas, puede ser atribuida a un único proceso.

Por otra parte, aunque todos los tiempos son muy cortos, consecuencia probablemente, de las bajas viscosidades de los disolventes y alta temperatura de las mezclas, puede observarse que estos tiempos presentan un máximo situado a concentraciones próximas al 10%.

TABLA 3.3. Ajuste monoexponencial de la función $C(t)$

ALCOHOL (%)	0.5	5	10	20	40
TIEMPO (ns)	0.04	0.10	0.19	0.14	0.10

3.4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Una vez obtenida información de la molécula emisora, a través del decaimiento de la fluorescencia y de la función $C(t)$, hemos de relacionarla con su entorno inmediato. Conviene, por lo tanto, que nos fijemos en la distribución espacial de las concentraciones locales de alcohol, $y_p(0)$ e $y_p(e)$, alrededor de las moléculas de soluto. Como se recordará, $y_p(0)$ es la concentración de alcohol para un momento dipolar $\bar{\mu}_g$ e $y_p(e)$ la producida por un soluto con momento dipolar $\bar{\mu}_e$. En las figuras 3.6 se muestran dos ejemplos.

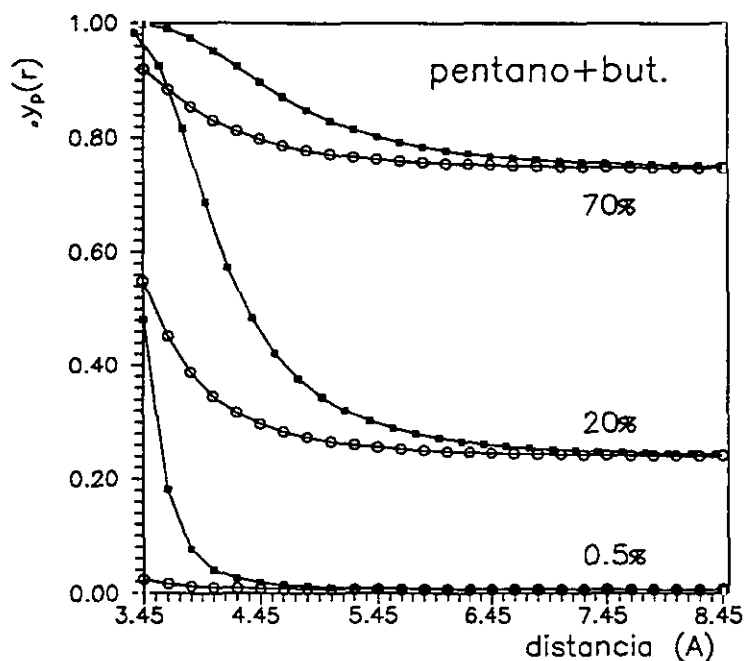


FIGURA 3.6a. Variación espacial de la concentración de alcohol en torno al NMI en disoluciones mixtas pentano+butanol.

C. 3. Dinámica de la solvatación

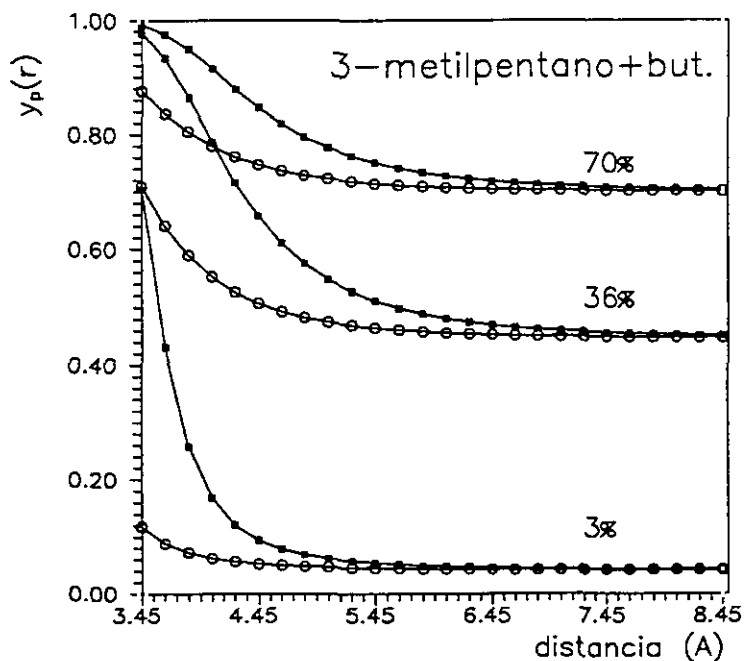


FIGURA 3.6b. Variación espacial de la concentración de alcohol en torno al NMI en disoluciones mixtas 3-metilpentano+butanol.

A bajas concentraciones iniciales de alcohol, ($x_p < 5\%$) la diferencia entre $y_p(0)$ e $y_p(e)$ es grande pero se anula en cuanto nos alejamos de la molécula de soluto, menos de un espaciado molecular. Para distancias del orden de 5 Å (primera capa de solvatación) ambas son prácticamente iguales a x_p .

Sin embargo a concentraciones intermedias, entre 10% y 40%, la diferencia inicial no es tan grande, pero se mantiene apreciable más allá de la primera capa de solvatación.

Al seguir aumentando el valor de x_p , las diferencias en concentración entre la configuración Franck-Condon y la de equilibrio del estado excitado son pequeñas a cualquier distancia del soluto.

En definitiva, el proceso de enriquecimiento dieléctrico se puede contemplar como una difusión de moléculas de alcohol hacia las de NMI, es decir, en contra del gradiente de concentración, producido por el mayor valor del momento dipolar del soluto en el estado excitado. Este proceso se produce de forma más notable a

C. 3. Dinámica de la solvatación

concentraciones intermedias, coincidiendo con la mayor diferencia espacial de las funciones y_p .

Si identificamos ahora el movimiento de la capa de solvatación, expresado por la variación temporal de la concentración local $y_p(t)$ con la evolución de la función $C(t)$, podemos hacer una estimación de la velocidad de reorganización del disolvente en función de la concentración inicial del componente polar.

De acuerdo con los resultados expresados en la tabla 3.3, la reorganización será más lenta a concentraciones intermedias, coincidiendo con las variaciones más significativas de la capa de solvatación (recuérdese la figura 3.5).

Los resultados mostrados en los apartados anteriores, avalan la tesis del enriquecimiento dieléctrico como mecanismo molecular que permite explicar el anómalo comportamiento del NMI en disoluciones mixtas. Además, también permiten entender la evolución temporal y espacial de dicho enriquecimiento.

En este sentido, no parece necesario recurrir a la inversión de niveles electrónicos, ni a la formación de interacciones específicas, como exciplex o compuestos en el estado fundamental.

En cuanto a la evolución temporal, el comportamiento en disolventes mixtos ha sido visto por algunos autores [MePhi87] como un proceso de difusión controlada. De nuevo aquí, nuestros datos parecen contradecir esta idea, ya que un proceso de estas características implica que el tiempo de reorganización del disolvente tienda a un límite al disminuir la concentración de alcohol [Su87].

CAPITULO 4

FLUORESCENCIA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

4.1. INTRODUCCION

Iniciamos ahora el estudio en temperatura de la fluorescencia del NMI. El objetivo de los capítulos 4 y 5 es tratar de obtener una interpretación, de los procesos de relajación que se desarrollan durante el tiempo de vida de la molécula de NMI, así como su dependencia de la variación de la temperatura.

Para ello, vamos a relacionar las medidas de espectroscopía integrada con las de resolución temporal, a través del tiempo de relajación del disolvente τ_R . Como veremos, (4.22), éste juega un papel relevante a la hora de evaluar los desplazamientos de los espectros integrados en función de la temperatura. La expresión de este tiempo se va a comparar con el tiempo de relajación longitudinal τ_L , obtenido en el capítulo anterior, que nos permite a su vez, obtener información de la evolución temporal de la capa de solvatación por medio de la función $C(t)$.

Al igual que hemos hecho en el estudio de la fluorescencia de NMI en disoluciones binarias, este capítulo 4 lo dedicamos a analizar el comportamiento de la fluorescencia integrada en el tiempo, en disolución polar, y en el capítulo siguiente nos ocuparemos de la resolución temporal de la misma.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

Como ya se indicó anteriormente, al descender la temperatura de las disoluciones, se consiguen fuertes variaciones de la viscosidad del disolvente, lo que propicia que los tiempos de relajación de la capa de solvatación aumenten, llegando a ser del orden o superiores a los de vida del estado excitado.

Para analizar esta situación se necesita, en primer lugar, obtener una nueva expresión del desplazamiento energético debido al disolvente, que tenga en cuenta las nuevas condiciones experimentales. Ahora, la componente orientacional del campo de reacción en (2.5) desempeña un papel significativo y conviene reescribir dicha expresión de forma más adecuada. En el apartado siguiente se desarrolla un modelo que tiene en cuenta esta, y otras cuestiones teóricas.

4.2. DESPLAZAMIENTO ESPECTRAL Y TEMPERATURA

4.2.1. Campo de Reacción Dependiente del Tiempo

El campo de reacción \bar{R} que actúa sobre las moléculas de soluto, se puede expresar como la suma de un valor constante \bar{R}_i , correspondiente al estado inicial de una transición $i \rightarrow f$, con momento dipolar $\bar{\mu}_i$, más un $\Delta\bar{R}$ adicional relacionado con la polarización electrónica del medio producida por el momento $\bar{\mu} - \bar{\mu}_i$. Podemos ahora escribir

$$\bar{R}(\bar{\mu}) = \bar{R}_i + \Delta\bar{R} = \bar{R}_i + K(n^2)(\bar{\mu} - \bar{\mu}_i) \quad (4.1)$$

donde hemos hecho uso de la expresión de Onsager

$$\bar{R}(\bar{\mu}) = K\bar{\mu} = \frac{f}{1-f\alpha} \bar{\mu} \quad \text{con } f = \frac{2}{a^3} \left(\frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) \quad (4.2)$$

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

La energía de interacción de la molécula de soluto con el disolvente que la rodea se determina por medio del momento dipolar del soluto y el campo de reacción que actúa sobre ella, producido a su vez, por las moléculas de disolvente. La diferencia en las energías de interacción (o estabilización) de los estados inicial y final, es el trabajo realizado para cambiar el momento dipolar del soluto, de su valor inicial al final, y define a su vez, el cambio espectral con relación a la molécula aislada.

Por lo tanto, la variación promedio de energía se puede escribir como

$$\Delta E_{if} = - \int_{\bar{\mu}_i}^{\bar{\mu}_f} \bar{R}(\bar{\mu}) d\bar{\mu} = - \left[\bar{R}_i (\bar{\mu}_f - \bar{\mu}_i) + \frac{(\bar{\mu}_f - \bar{\mu}_i)^2}{2} K(n^2) \right] \quad (4.3)$$

Si el proceso en cuestión es una absorción, el momento dipolar cambia de $\bar{\mu}_g$ a $\bar{\mu}_e$. La componente inicial del campo de reacción es la correspondiente al estado fundamental, \bar{R}_g , y la expresión (4.3) conduce a

$$\Delta E^a = - \left[K(\epsilon_0) \bar{\mu}_g \Delta \bar{\mu} + K(n^2) \frac{\Delta \bar{\mu}^2}{2} \right] \quad (4.4)$$

$$\text{con } \Delta \bar{\mu} = \bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g \quad \text{y} \quad \bar{R}_g = K(\epsilon_0) \bar{\mu}_g$$

que coincide con (2.11), salvo los términos de dispersión, y teniendo en cuenta que

$$K(\epsilon_0) = \frac{2(\epsilon_0 - 1)}{a^3(\epsilon_0 + 2)} \quad \text{y} \quad K(n^2) = \frac{2(n^2 - 1)}{a^3(n^2 + 2)} \quad (4.5)$$

y asumiendo de nuevo para la polarizabilidad $\alpha/a^3 \approx 1/2$.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

En el caso de que la transición sea una fluorescencia, el campo de reacción ya no tiene por qué ser un valor constante durante el proceso y deberemos por tanto, expresarlo en función del tiempo

$$\bar{R}(t) = \bar{R}_g + \Delta\bar{R}_{emi}(t) \quad (4.6)$$

donde $\Delta\bar{R}_{emi}(t)$ es suma a su vez, de dos componentes: una rápida debida a la relajación electrónica y otra lenta relacionada con la reorientación y relajación atómica del disolvente [MaBak70].

Si ahora suponemos que el dieléctrico se relaja según el modelo de Debye, con un solo tiempo de decaimiento, podemos calcular $\bar{R}(t)$ haciendo uso de la transformada de Fourier, de modo completamente análogo a como se determina en teoría de dieléctricos la polarización causada por un campo eléctrico dependiente del tiempo.

Así, de $\bar{D}(\omega) = \epsilon(\omega) \bar{E}(\omega)$ con

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D} \quad y \quad (4.7)$$

$$\bar{E}(\omega) = \bar{E}_0 \exp(i\omega t)$$

se obtiene

$$\bar{D}(t) = \bar{E}_0 \left\{ \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) [1 - \exp(-t/\tau_D)] \right\} \quad (4.8)$$

De modo análogo podemos escribir

$$\bar{R}(\omega) = k(\omega) \bar{\mu}(\omega) \quad (4.9)$$

donde, de acuerdo con (4.2), (4.5) y (4.7)

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

$$k(\omega) = K(n^2) + \frac{K(\epsilon_0) - K(n^2)}{1 - i\omega\tau_R} \quad (4.10)$$

con

$$\tau_R = \tau_D \left(\frac{n^2 + 2}{\epsilon_0 + 2} \right) \quad (4.11)$$

Por lo tanto, el campo de reacción en el estado excitado varía según una ley exponencial caracterizada por una constante de tiempo τ_R que podemos denominar tiempo de relajación del campo de reacción [MaBak70].

Asumiendo que $n^2 \approx \epsilon_\infty$, observamos que τ_R es equivalente al llamado *tiempo de relajación longitudinal* definido por $\tau_L = (\epsilon_\infty / \epsilon_0) \tau_D$. Normalmente, en disolventes polares, $\epsilon_0 \gg \epsilon_\infty$ y τ_L es más pequeño que el tiempo de relajación de Debye τ_D . Este tiempo de relajación longitudinal tiene en cuenta la interacción eléctrica entre dipolos del disolvente, que acelera el proceso de reorientación de la capa de solvatación [ZwHy85], y se puede asociar al tiempo de relajación de la capa de solvatación que rodea al soluto, mientras que τ_D mide el tiempo de relajación del disolvente en su conjunto.

Si el razonamiento anterior lo aplicamos a la parte variable del campo de reacción, obtenemos la expresión de Bakhshiev

$$\Delta \bar{R}_{emi}(t) = \Delta \bar{\mu} \left\{ K(n^2) + (K(\epsilon_0) - K(n^2)) [1 - \exp(-t/\tau_R)] \right\} \quad (4.12)$$

Sustituyendo a continuación (4.12) en (4.6) obtenemos

$$\bar{R}(t) = K(\epsilon_0) \bar{\mu}_g + \Delta \bar{\mu} \left\{ K(n^2) + (K(\epsilon_0) - K(n^2)) [1 - \exp(-t/\tau_R)] \right\} \quad (4.13)$$

donde hemos tomado de nuevo, $\bar{R}_g = K(\epsilon_0) \bar{\mu}_g$ debido al equilibrio que hay entre soluto y disolvente en el estado fundamental.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

4.2.2. Desplazamiento Espectral

La variación de la energía que se produce en la fluorescencia se obtiene sustituyendo (4.13) en (4.3)

$$\Delta E^f(t) = -[K(\epsilon_0)\bar{\mu}_g \Delta\bar{\mu} + K(n^2)\frac{\Delta\bar{\mu}^{-2}}{2} + [K(\epsilon_0)-k(n^2)]A(t)\Delta\bar{\mu}^{-2}] \quad (4.14)$$

con $A(t) = 1 - \exp(-t/\tau_R)$

En primer lugar podemos evaluar la expresión (4.14) en sus extremos, es decir, para $t=0$ y $t \rightarrow \infty$. En el primer caso $A(0)=0$ y obtenemos

$$\Delta E^f_{(t=0)} = -[K(\epsilon_0)\bar{\mu}_g \Delta\bar{\mu} + K(n^2)\frac{\Delta\bar{\mu}^{-2}}{2}] \quad (4.15)$$

expresión idéntica a (4.4) y que se puede aplicar a espectros obtenidos a bajas temperaturas ya que entonces $\tau_R \gg \tau_f$ y se puede considerar que prácticamente toda la emisión se produce antes de que la capa de solvatación inicie cualquier tipo de movimiento. Por lo tanto

$$\Delta E^f_{(t=0)} = \Delta E^f_{T\downarrow} = -[K(\epsilon_0)\bar{\mu}_g \Delta\bar{\mu} + K(n^2)\frac{\Delta\bar{\mu}^{-2}}{2}] \quad (4.15b)$$

Para $t \rightarrow \infty$, $A(\infty)=1$ y ahora estamos en el caso de temperatura ambiente, donde $\tau_R \ll \tau_f$ y toda la emisión se produce desde una situación de equilibrio soluto-disolvente. Así pues, de (4.14) obtenemos

$$\Delta E^f_{(t \rightarrow \infty)} = \Delta E^f_{T\uparrow} = -[K(\epsilon_0)\bar{\mu}_e \Delta\bar{\mu} - K(n^2)\frac{\Delta\bar{\mu}^{-2}}{2}] \quad (4.16)$$

que coincide con (2.12) salvo en los términos de dispersión, aquí no considerados.

Para comparar las expresiones anteriores con los desplazamientos experimentales, se pueden expresar en cm^{-1} .

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

Ahora podemos obtener la expresión general de la variación de la fluorescencia en función de la temperatura. Se puede proceder como sigue:

Si denotamos como ξ_t , ξ_0 y ξ_∞ la posición de un punto significativo, en nuestro caso el centro de gravedad de los espectros resueltos, expresado ya en números de onda, para los tiempos t , $t=0$ y $t \rightarrow \infty$ respectivamente, y todo ello para una temperatura T dada, entonces de (4.14)-(4.16) obtenemos

$$\xi_t = \xi_0 + (\xi_\infty - \xi_0)A(t) \quad (4.17)$$

y

$$\frac{\xi_t - \xi_\infty}{\Delta\xi} = 1 - A(t) = C(t) = \exp(-t/\tau_R) \quad (4.18)$$

con $\Delta\xi = \xi_0 - \xi_\infty$

De nuevo obtenemos la función $C(t)$ que volveremos a analizar en el siguiente capítulo en relación con la dinámica de solvatación.

Si ahora identificamos ξ_t con la posición del centro de gravedad del espectro integrado para cada temperatura, y la denotamos por ξ_c , tenemos

$$\frac{\xi_c - \xi_\infty}{\Delta\xi} = \frac{\int_0^\infty i(t)C(t)dt}{\int_0^\infty i(t)dt} \quad (4.19)$$

donde $i(t)$ es la ley de decaimiento de la población del estado excitado.

Para un modelo continuo y suponiendo que $i(t)$ tiene un comportamiento exponencial tipo Debye, con un tiempo de fluorescencia τ_f obtenemos

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

$$\frac{\xi_c - \xi_\infty}{\Delta\xi} = \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_f} \quad (4.20)$$

Deshaciendo el cambio (4.17) obtenemos la expresión general para el desplazamiento del espectro integrado de fluorescencia

$$\Delta\bar{\nu}^f = \frac{1}{hc} \left[K(\epsilon_0) \bar{\mu}_e \Delta\bar{\mu} - K(n^2) \frac{\Delta\bar{\mu}^2}{2} - (K(\epsilon_0) - K(n^2)) \Delta\bar{\mu}^2 \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_f} \right] \quad (4.21)$$

Todos estos desplazamientos son relativos a la fase vapor. Al igual que hicimos para mezclas de disolventes, podemos tomar como referencia el espectro que presente menor corrimiento; en este caso, el de la fluorescencia a baja temperatura. Por lo tanto, los desplazamientos experimentales deben ser comparados con

$$\Delta\bar{\nu}_{T\downarrow}^f - \Delta\bar{\nu}^f = \frac{1}{hc} [K(\epsilon_0) - K(n^2)] \Delta\bar{\mu}^2 \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_R} = \frac{1}{hca^3} f(\epsilon, n) \Delta\bar{\mu}^2 \frac{\tau_f}{\tau_f + \tau_R} \quad (4.22)$$

Hay que observar aquí, que la ecuación (4.22) lleva implícita la hipótesis de que la función $f(\epsilon, n)$ no varía con la temperatura. Aunque la constante dieléctrica estática y el índice de refracción (o la constante dieléctrica a altas frecuencias) sí varían drásticamente con la temperatura, $f(\epsilon, n)$ permanece prácticamente constante, como puede comprobarse en la figura 4.1. En principio aceptaremos esta aproximación que será evaluada en función de los resultados experimentales.

C.4. Comportamiento en función de la temperatura

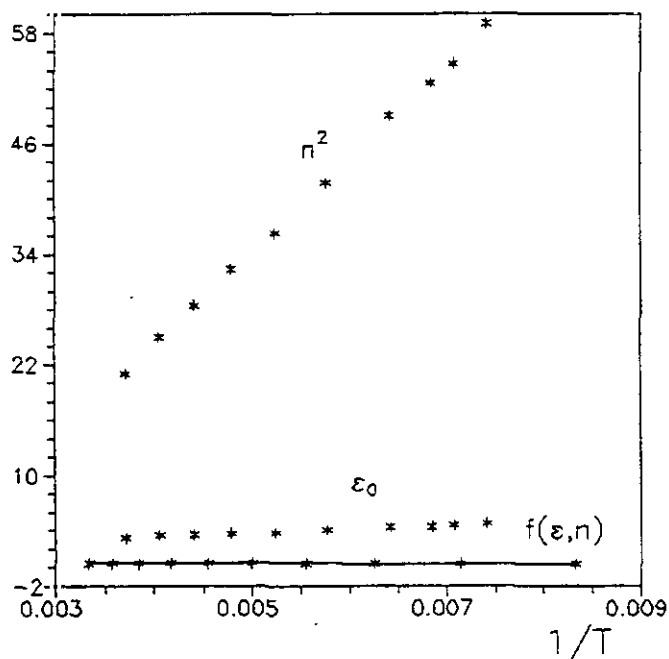


FIGURA 4.1. Variación de las funciones dieléctricas con la temperatura. Datos experimentales de [DanCo55].

4.3.RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los resultados obtenidos con la molécula de NMI. En primero lugar, los correspondientes a disolvente apolar, (pentano), incluyendo espectros de absorción y fluorescencia y medida del rendimiento cuántico, y a continuación las experiencias equivalentes en disolvente polar (butanol).

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

4.3.1. Disoluciones No Polares

A) Espectros de Absorción

Los espectros de absorción del NMI en disolución, y en general del indol y sus derivados, presentan dos bandas electrónicas bien diferenciadas, situadas entre 230 nm y 300 nm atribuidas a transiciones del tipo $\pi\pi^*$ entre el estado fundamental y los dos primeros estados excitados (1L_b y 1L_a), de estas moléculas [MaTo64], [Ili87]. En medio no polar, la primera banda de absorción ($S_0 \rightarrow {}^1L_b$) del NMI no sufre variaciones al descender la temperatura.

En la figura 4.2 se pueden observar espectros absorción de NMI disuelto en pentano, para diversas temperaturas.

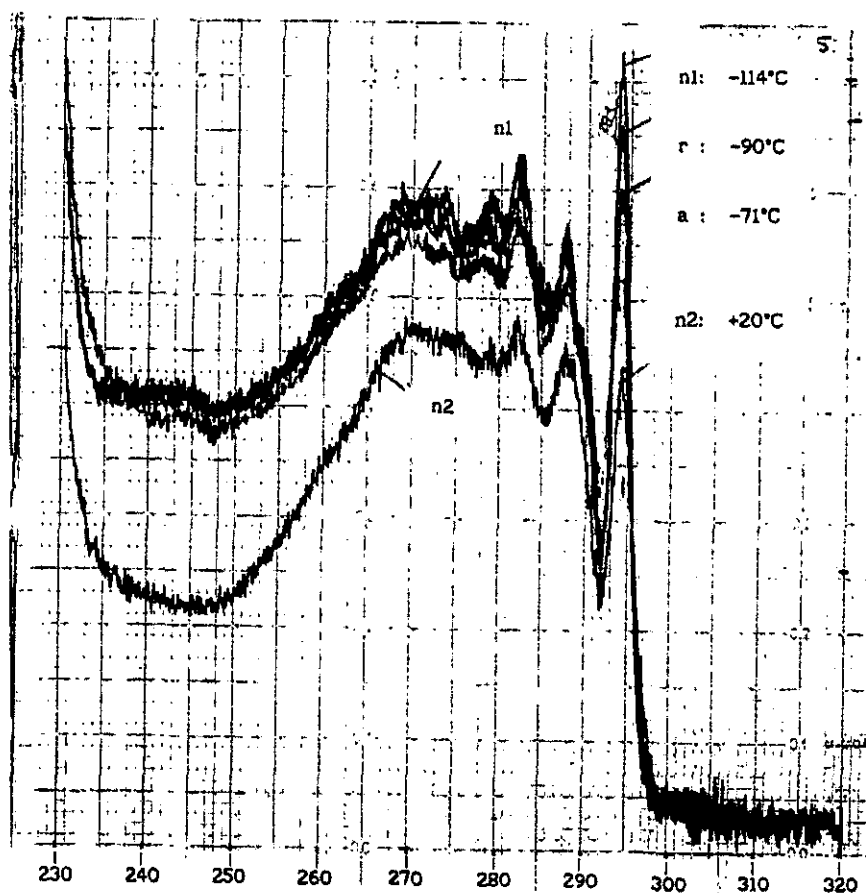


FIGURA 4.2. Espectros de absorción de NMI en pentano en temperatura.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

B) Espectros de fluorescencia

Como se vio en la figura 2.5, el espectro de emisión a temperatura ambiente del NMI en parafina (pentano) presenta dos bandas claramente distinguibles en 300 y 311 nm.

Al enfriar la disolución, el espectro se estructura y no se observan desplazamientos espectrales aunque la intensidad total aumenta. (figura 4.3).

Esta ausencia de evolución en los espectros indica que la interacciones NMI-disolvente no polar no se ven afectadas por la variación de la temperatura (o lo son de igual forma en el estado fundamental y en el excitado).

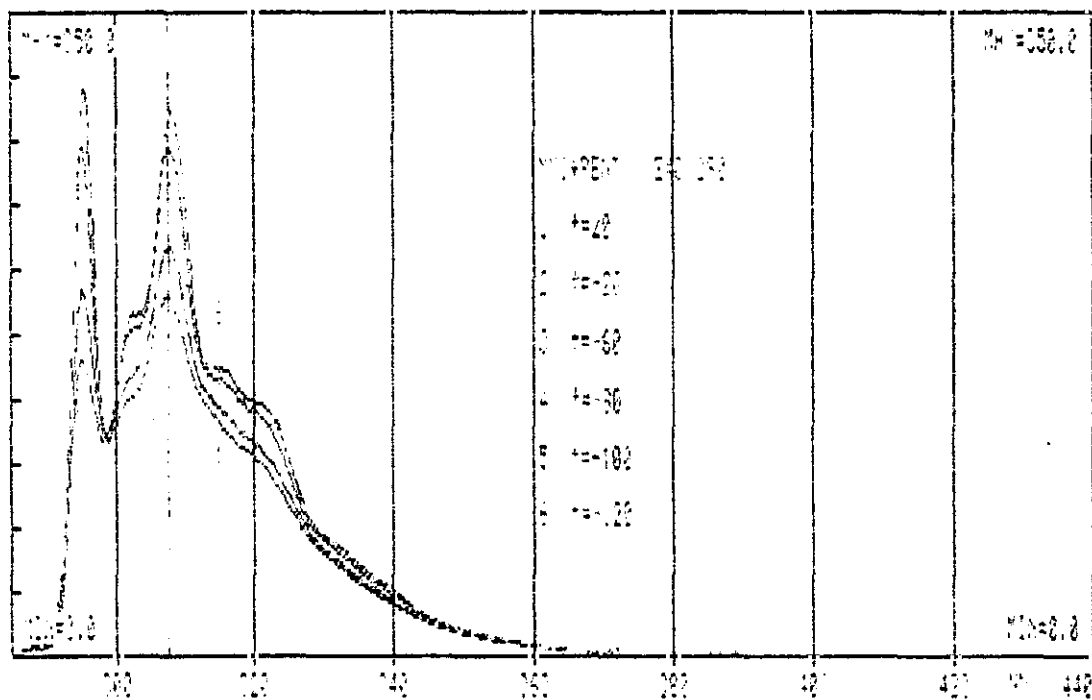


FIGURA 4.3. Espectros de fluorescencia de NMI-pentano en función de la temperatura.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

C) Rendimiento Cuántico

Para la obtención de los rendimientos cuánticos se ha procedido según lo expuesto en el capítulo 1, § 1.3. En primer lugar se ha obtenido el rendimiento cuántico del NMI en pentano a temperatura ambiente. Para ello se ha tomado como referencia el del NMI en butanol a la misma temperatura (20°C) y utilizado la expresión (1.7), es decir

$$\phi_p(20) = \phi_b(20) \left(\frac{n_p}{n_b} \right)^2 \left(\frac{DO_b}{DO_p} \right) \left(\frac{S_p}{S_b} \right) \quad (4.23)$$

Aunque lo habitual en este tipo de disoluciones orgánicas es que el rendimiento cuántico no dependa de la longitud de onda de excitación, se ha medido éste para dos longitudes de onda: 280 nm, que es la utilizada en la excitación de los espectros de fluorescencia integrada, y 292 nm, longitud de onda de trabajo del laser empleado en la espectroscopía resuelta en el tiempo. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

TABLA 4.1. Variación del rendimiento cuántico del NMI-pentano en función de la longitud de onda de excitación. Los índices de refracción corresponden, para ambos disolventes a $\lambda=434$ nm. ϕ : sin corrección en índice. ϕ^* : corregido en índice.

λ_{ex} (nm)	DO_b	DO_p	$n_b(20)$	$n_p(20)$	ϕ_p	ϕ_p^*
280	0.063	0.0615	1.4081	1.3656	0.38	0.36
293	0.046	0.047	1.4081	1.3656	0.36	0.34

Como se puede apreciar, las diferencias encontradas en función de la longitud de onda de excitación son del orden del 5%,

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

valor inferior al error que se comete al hacer la aproximación, ya discutida en el capítulo 1, $Q=I_0 2.3\epsilon[c]L\phi_f$.

Una vez conocido el rendimiento de NMI-pentano a temperatura ambiente, se puede calcular su variación con la temperatura tomando como referencia el valor a 20°C. De acuerdo con (1.10) tenemos

$$\phi(T) = \phi(20) \left(\frac{n(T)}{n(20)} \right)^2 \left(\frac{S(T)}{S(20)} \right) \left(\frac{\delta(20)}{\delta(T)} \right) \quad (4.24)$$

Los valores del rendimiento cuántico del NMI en pentano, en función de la temperatura se recogen en la tabla 4.2 y en la figura 4.4. En esa tabla, ϕ corresponde a los rendimientos corregidos en densidad y ϕ^* a los corregidos en índices y en densidad.

TABLA 4.2. Rendimiento cuántico del NMI-pentano en función de la temperatura. ϕ : rendimientos corregidos en densidad. ϕ^* : corregidos en densidad y en índices de refracción. La variación de la densidad con la temperatura se ha tomado de [Lan35] y la de los índices de [ASa13].

T(°C)	$\frac{n(T)}{n(20)}$	$\frac{\delta(20)}{\delta(T)}$	ϕ	ϕ^*
20	1	1	0.38	0.36
0	1.012	0.9714	0.381	0.365
-20	1.0254	0.9429	0.387	0.370
-40	1.0382	0.9175	0.393	0.376
-60	1.0511	0.8876	0.399	0.380
-80	1.0641	0.8719	0.411	0.394
-92	1.0719	0.8593	0.415	0.397
-100	1.0771	0.8514	0.419	0.401
-115	1.087	0.8367	0.424	0.406

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

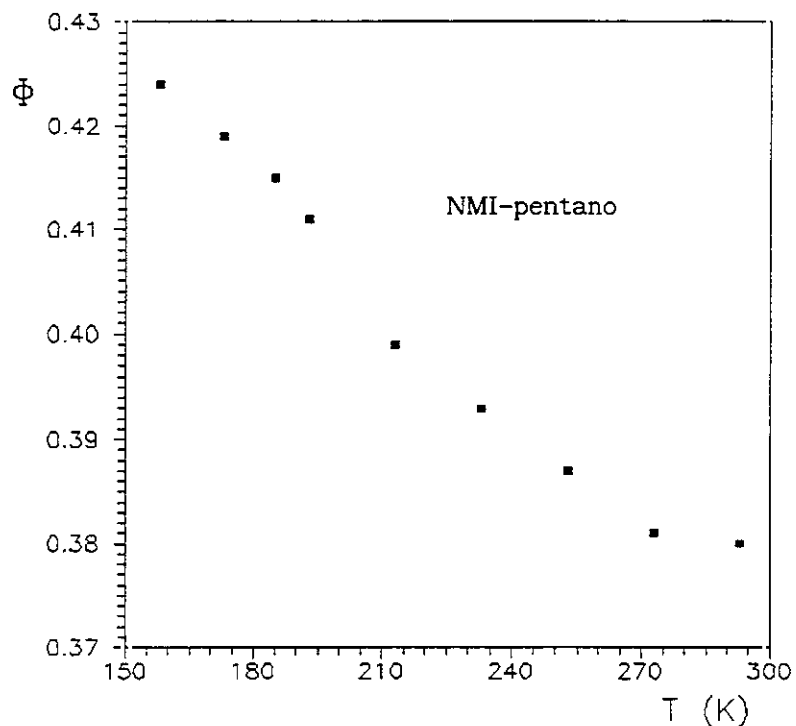


FIGURA 4.4. Variación con la temperatura, del rendimiento cuántico del NMI en pentano.

4.3.2. Disoluciones Polares

A) Espectros de Absorción

Los espectros de absorción del NMI en butanol, para diversas temperaturas, aparecen recogidos en la figura 4.5. A temperatura ambiente, la intensidad relativa de las bandas depende de la naturaleza del disolvente, pero no se producen desplazamientos en la posición de la primera banda al pasar de medio no polar a polar [KaMar79],[SkaRa80]. Por otra parte, el enfriamiento de las disoluciones en medio polar, modifica muy debilmente la posición del primer máximo de absorción.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

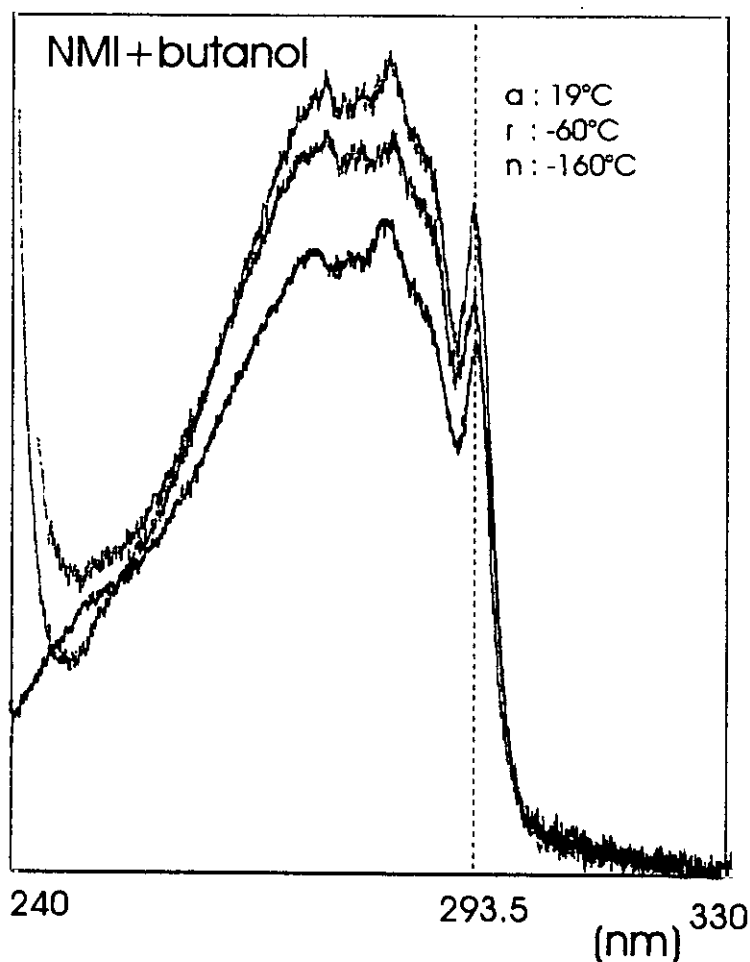


FIGURA 4.5. Espectros de absorción de NMI-butanol en función de la temperatura.

B) Espectros de Fluorescencia

A temperatura ambiente, los espectros de fluorescencia del NMI en butanol presentan un gran desplazamiento de Stokes y hay un solo máximo en 323 nm.

Cuando hacemos descender la temperatura el espectro se estructura y aumenta la intensidad global; pero, a diferencia de las soluciones no polares, aquí el enfriamiento provoca un desplazamiento del espectro hacia el azul (longitudes de onda cortas) de unos 12 nm, como se aprecia en la figura 4.6.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

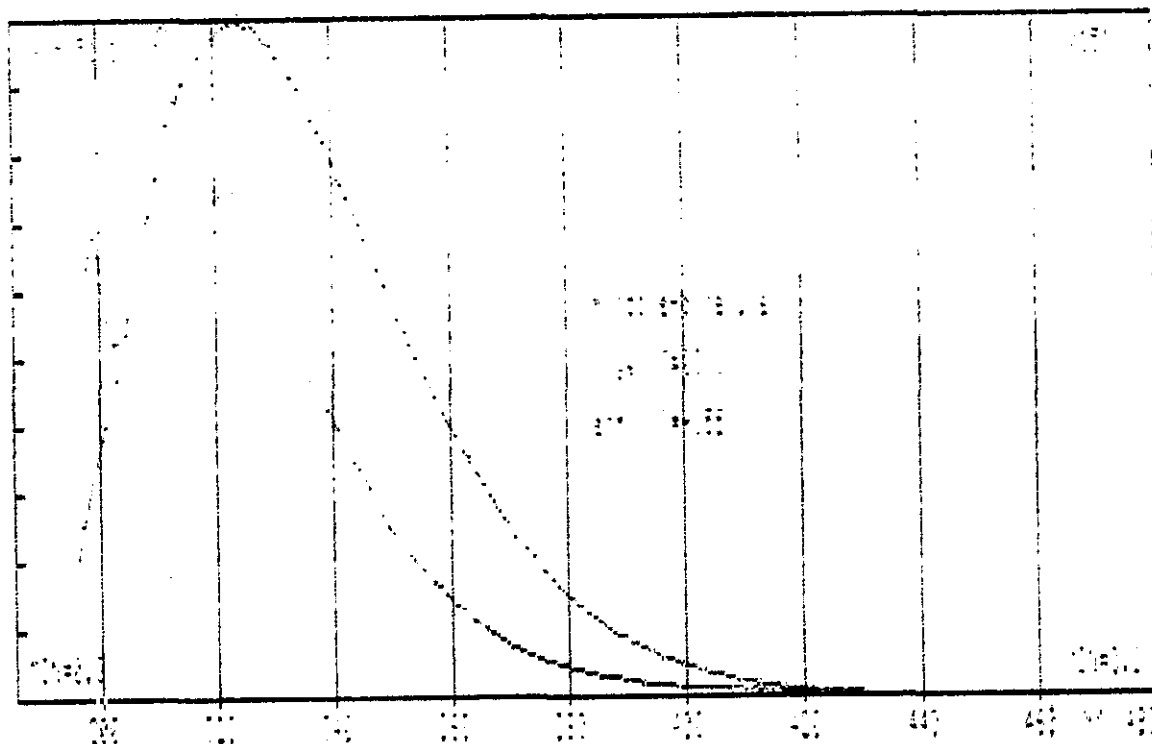


FIGURA 4.6. Espectros de fluorescencia de NMI-butanol. Rojo:20°C. Verde:-155°C.

C) Rendimiento Cuántico

El rendimiento cuántico del NMI-butanol en función de la temperatura, se obtuvo a partir del valor a temperatura ambiente ($\phi=0.304$), siguiendo el mismo procedimiento de comparación antes descrito. Los valores aparecen recogidos en la figura 4.7, y en la tabla 4.3.

Aunque la temperatura de cristalización para el butanol es $\approx -80^{\circ}\text{C}$, se puede descender de esta temperatura y obtener un líquido subenfriado. Este estado se puede mantener hasta -170°C , -180°C , rango de vitrificación del butanol.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

TABLA 4.3. Rendimiento cuántico del NMI-butanol en función de la temperatura. ϕ : rendimientos corregidos en densidad. ϕ^* : corregidos en densidad y en índices de refracción. La variación de la densidad con la temperatura se ha tomado de [Lan35] y la de los índices de [ASa13].

T (°C)	$\frac{n(T)}{n(20)}$	$\frac{\delta(20)}{\delta(T)}$	ϕ	ϕ^*
23	0.9983	1.0047	0.304	0.3035
20	1	1	0.310	0.310
10	1.006	0.9913	0.319	0.321
0	1.012	0.9826	0.321	0.325
-10	1.017	0.9734	0.326	0.332
-20	1.023	0.9644	0.329	0.336
-30	1.029	0.9555	0.330	0.340
-40	1.035	0.9469	0.332	0.3436
-50	1.041	0.9384	0.331	0.3445
-60	1.047	0.9302	0.326	0.341
-70	1.053	0.9221	0.313	0.3297
-80	1.059	0.9144	0.311	0.3292
-90	1.064	0.9063	0.307	0.327
-100	1.071	0.8987	0.288	0.308
-110	1.077	0.8912	0.261	0.281
-120	1.083	0.8817	0.236	0.256
-130	1.089	0.8767	0.224	0.244
-140	1.095	0.8697	0.214	0.234
-155	1.104	0.8594	0.216	0.239
-165	1.110	0.8513	0.259	0.287

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

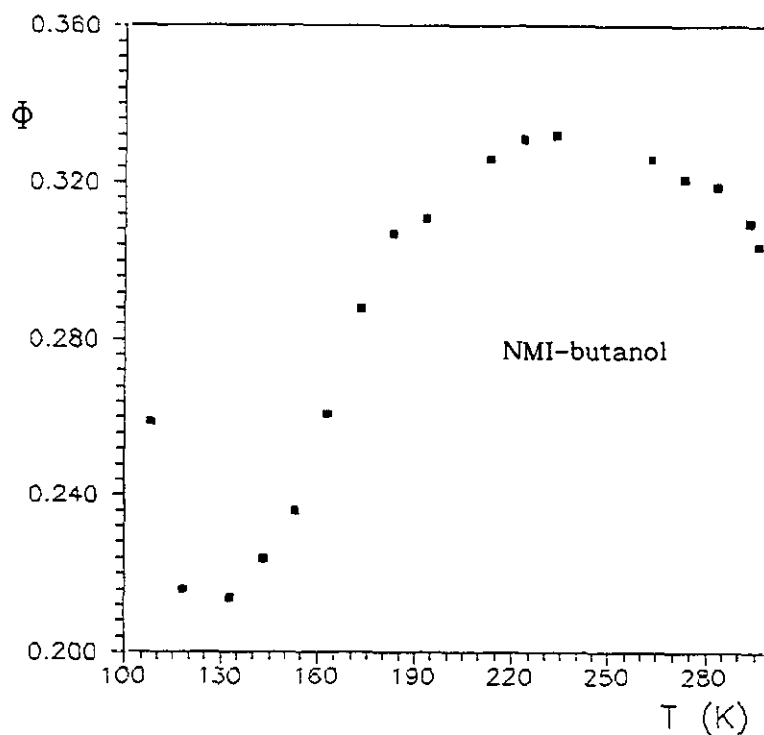


FIGURA 4.7. Variación del rendimiento cuántico del NMI-butanol en función de la temperatura.

4.4. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

En la figura 4.8 se representa la evolución experimental del centro de gravedad del espectro de emisión del NMI en función de la temperatura, utilizando el butanol como disolvente.

El desplazamiento hacia las cortas longitudes de onda continua hasta una cierta temperatura por debajo de la cual no hay más evolución. Escudero y Montoro, [EsMon85], han comprobado que esa temperatura depende del disolvente empleado.

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

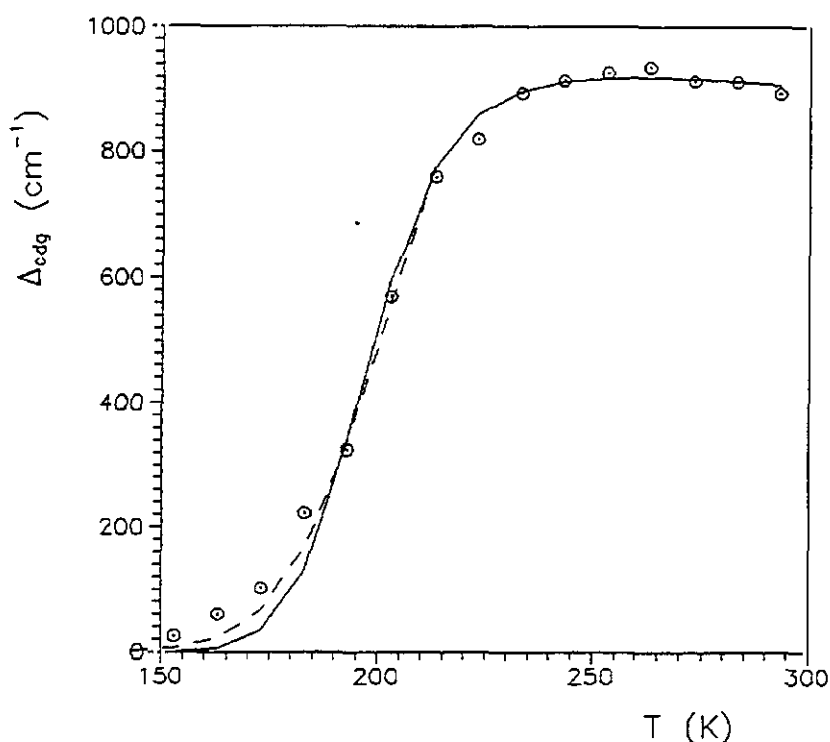


Figura 4.8. Variación con la temperatura, de los centros de gravedad de los espectros de fluorescencia de NMI-butanol.

Estos valores experimentales se han ajustado por medio de la expresión (4.22), como se muestra también en la figura 4.8. Para realizar el ajuste es necesario conocer la variación con la temperatura de la función $f(\epsilon, n)$ y de los tiempos de fluorescencia y relajación, τ_f y τ_R .

La dependencia con la temperatura de las constantes dieléctricas se ha obtenido de la referencia [DanCo55].

Los tiempos de fluorescencia del NMI en butanol, para las diferentes temperaturas, han sido obtenidos por nosotros como se detalla en el siguiente capítulo.

De acuerdo con lo expuesto en § 4.2, el tiempo τ_R ha sido calculado como el tiempo de relajación longitudinal τ_L . La dependencia con la temperatura del tiempo de Debye ha sido tomada de [DanCo55].

C.4. Fluorescencia en función de la temperatura

El acuerdo entre teoría y experimento se puede considerar bueno en términos generales. De -80°C hacia abajo, los datos experimentales muestran, sistemáticamente, un desplazamiento mayor que el obtenido por el ajuste. Al estar referidos los desplazamientos al espectro de más baja temperatura, es lógico que sea en esa zona donde los errores relativos son mayores; también hay que considerar que los valores de las constantes utilizadas están extrapolados para esas temperaturas. De hecho, en la figura 4.9 se muestran dos posibles curvas de ajuste a baja temperatura, obtenidas a partir de diferentes ajustes a los datos experimentales de las constantes dieléctricas. En el siguiente capítulo se volverá a discutir este ajuste en función de los valores obtenidos a partir de la función $C(t)$.

Para temperaturas altas, se observa un máximo alrededor de 265 K (-8°C), tanto en los datos experimentales como en la curva teórica, que puede estar relacionado con la variación con la temperatura de la función $f(\epsilon, n)$ (figura 4.9).

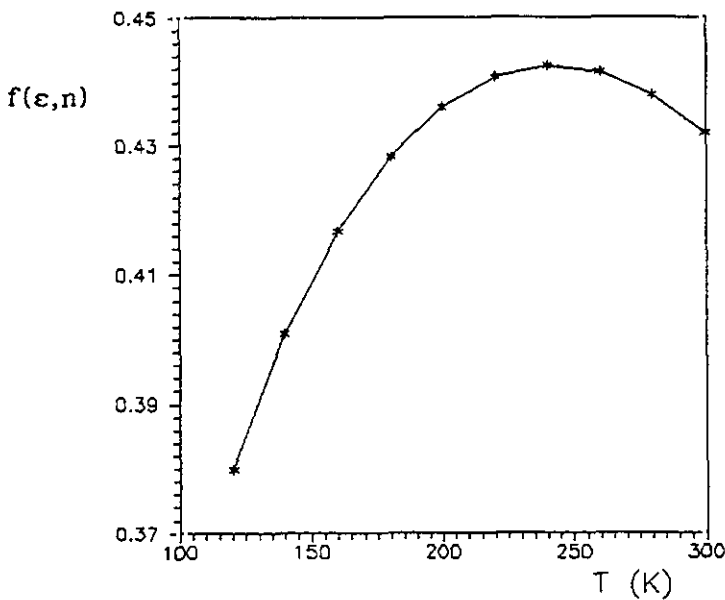


FIGURA 4.9. Variación con la temperatura de $f(\epsilon, n)$.

CAPITULO 5

RESOLUCION TEMPORAL Y TEMPERATURA

5.1. INTRODUCCION

En este capítulo se estudia la evolución temporal de la molécula de NMI y su capa de solvatación, por medio de la espectroscopía resuelta en el tiempo, cuando la disolución es sometida a variaciones de temperatura.

A diferencia de lo que ocurre a temperatura ambiente, ahora los tiempos de relajación y de fluorescencia pueden llegar a ser comparables, y los estados intermedios generados por la relajación de la capa de solvatación son susceptibles de emisión radiativa, produciéndose un desplazamiento espectral en la misma escala temporal en la que tiene lugar la fluorescencia.

Así, no siempre se alcanzará el estado de completo equilibrio, y la duración de los procesos de solvatación puede ser tal que la fluorescencia se extinga antes de alcanzar dicho estado. En general, al descender la temperatura, los tiempos de relajación del medio aumentan. Por lo tanto, el grado de solvatación del soluto vendrá dado por la relación entre los tiempos de relajación y fluorescencia.

Los resultados experimentales se han interpretado desde una doble perspectiva. De una parte, se confrontan con el modelo continuo

C. 5. Resolución temporal y temperatura

desarrollado anteriormente. Para ello, se analizará la función $C(t)$ que representa la evolución temporal del centro de gravedad normalizado. Esta función, en general, ajusta bien a un decaimiento monoexponencial con un único tiempo de relajación de la capa de solvatación τ_R .

Estos mismos resultados experimentales, pueden interpretarse dentro de un marco teórico en principio diferente. Si se establece un modelo dual de emisión, como el mencionado en el capítulo 3, podemos definir una constante de paso entre ambas configuraciones emisivas. Se puede comprobar que el tiempo asociado a dicha constante es equivalente al del modelo continuo, bajo ciertas restricciones.

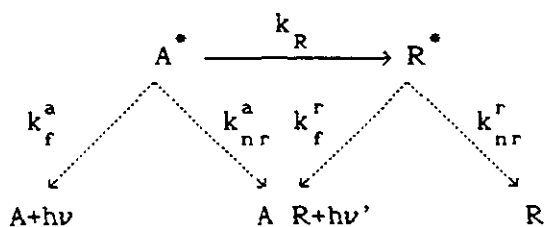
En el apartado siguiente vamos a establecer con algún detalle la cinética del modelo dual y la equivalencia entre ambos tiempos de relajación.

5.2. MODELO DUAL

5.2.1. Análisis de la Cinética

La hipótesis de partida supone, para el estado excitado, una configuración parcialmente estabilizada (configuración azul o A^*) que evoluciona a otra completamente estabilizada (configuración roja o R^*). Esta evolución se produce en la misma escala temporal de la fluorescencia.

El proceso de relajación se puede esquematizar así:



C. 5. Resolución temporal y temperatura

donde A y R se refieren al estado fundamental de cada una de las formas emisivas y k_f y k_{nr} representan las constantes de decaimiento radiativo y no radiativo. k_R es la constante de paso de una especie a otra.

Si asumimos un pulso excitador tipo δ , las ecuaciones que rigen la evolución del sistema son las mismas que en (3.4). Con la notación aquí empleada tenemos

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -[k_R + k_f^a + k_{nr}^a]A^* \quad (5.1)$$

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_R N^* - [k_f^r + k_{nr}^r]R^*$$

donde $[A^*]$ y $[R^*]$ son las poblaciones del estado excitado para las configuraciones azul (Franck-Condon) y roja (de equilibrio).

La disolución del sistema de ecuaciones (5.1) permite obtener las expresiones de las intensidades emitidas desde ambas configuraciones

$$I_a(t) = k_f^a A^*(t) = A_0 k_f \exp[-(k_R + k_f^a)t] \quad (5.2)$$

$$I_r(t) = k_f^r R^*(t) = A_0 \frac{k_R k_f^r}{k_R + k_f^a - k_f^r} [\exp(-k_f^r t) - \exp(-(k_R + k_f^a)t)]$$

donde $k^a = k_f^a + k_{nr}^a$, $k^r = k_f^r + k_{nr}^r$ y A_0^* es la población excitada inicial.

$I_a(t)$ e $I_r(t)$ son, respectivamente, los fotones que llegan al detector provenientes de los estados azul y rojo, para un tiempo t y para todas las frecuencias.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

Si integramos estas expresiones para todo el tiempo de emisión, obtenemos el número total de fotones emitidos desde A^* o R^* , que serán proporcionales a los rendimientos cuánticos de cada especie emisora:

$$\int_0^{\infty} I_a(t) dt = A_0^* \frac{k_f^a}{k_R + k^a} = A_0^* \phi_a \quad (5.3)$$

$$\int_0^{\infty} I_r(t) dt = A_0^* \frac{k_R k_f^r}{k_R + k^a - k^r} \left(\frac{1}{k^r} - \frac{1}{k_R + k^a} \right) = A_0^* \frac{k_R k_f^r}{(k_R + k^a) k^r} = A_0^* \phi_r$$

Por otra parte, la intensidad total transmitida, I , será suma de las intensidades totales transmitidas desde las dos especies, I_a e I_r , e igual también, al rendimiento cuántico de toda la fluorescencia multiplicado por la población inicialmente excitada:

$$I = I_a + I_r = A_0^* \phi = A_0^* (\phi_a + \phi_r) \quad (5.4)$$

Es decir, el rendimiento cuántico de la fluorescencia integrada en el tiempo, medido en el capítulo anterior, es la suma de los rendimientos de cada una de las especies.

$$\phi = \phi_a + \phi_r \quad (5.5)$$

5.2.2. Relación entre $C(t)$ y k_R

Para cualquier instante t y cualquier frecuencia de emisión ν se puede escribir la intensidad emitida, $I(t, \nu)$, en función de la intensidad de cada una de las dos especies emisoras

C. 5. Resolución temporal y temperatura

$$I(t, \bar{\nu}) = \alpha(t)I_a(t, \bar{\nu}) + \beta(t)I_r(t, \bar{\nu}) \quad (5.6)$$

Los coeficientes $\alpha(t)$ y $\beta(t)$ han de cumplir algunas condiciones. Para $t=0$, $\alpha(t)=1$ y $\beta(t)=0$ y para $t \rightarrow \infty$, es decir, cuando la emisión que aún se produzca lo haga desde moléculas completamente relajadas, se cumplirá que $\alpha(t)=0$ y $\beta(t)=1$.

Por otra parte, el área total, $S(t)$, bajo cada espectro de fluorescencia para cada instante t , será la suma de las áreas correspondientes a las especies azul y roja, ponderada por los coeficientes $\alpha(t)$ y $\beta(t)$:

$$S(t) = \alpha(t)S(A) + \beta(t)S(R) \quad (5.7)$$

o, expresado en función de las intensidades,

$$I(t) = I_a(t) + I_r(t) \quad (5.8)$$

De acuerdo con (5.2) y (5.8) tenemos en fin

$$I_a(t) = k_f^a A^*(t) = A_0 k_f^a \exp[-(k_R + k^a)t] = \alpha(t)S(A) \quad (5.9)$$

$$I_r(t) = k_f^r A^*(t) = A_0 \frac{k_R k_f^r}{k_R + k^a - k^r} [\exp(-k^r t) - \exp(-(k_R + k^a)t)] = \beta(t)S(R)$$

Ahora ya podemos calcular el centro de gravedad de todo el espectro en función de parámetros de las dos especies emisoras

C. 5. Resolución temporal y temperatura

$$\begin{aligned}
 \text{cdg}(t) &= \frac{\int I(t, \bar{\nu}) \bar{\nu} d\bar{\nu}}{\int I(t, \bar{\nu}) d\bar{\nu}} = \frac{\alpha(t) \int I_a(t, \bar{\nu}) \bar{\nu} d\bar{\nu} + \beta(t) \int I_r(t, \bar{\nu}) \bar{\nu} d\bar{\nu}}{\alpha(t) \int I_a(t, \bar{\nu}) d\bar{\nu} + \beta(t) \int I_r(t, \bar{\nu}) d\bar{\nu}} = \\
 &= \frac{\alpha(t) S(A) \text{cdg}(A) + \beta(t) S(R) \text{cdg}(R)}{\alpha(t) S(A) + \beta(t) S(B)} = \frac{I_a(t) \text{cdg}(A) + I_r(t) \text{cdg}(R)}{I_a(t) + I_r(t)} \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

Haciendo $\text{cdg}(A) = \text{cdg}(R) + (\text{cdg}(A) - \text{cdg}(R))$ podemos escribir (5.10) en una forma más adecuada

$$\text{cdg}(t) = \text{cdg}(R) + (\text{cdg}(A) - \text{cdg}(R)) \frac{I_a(t)}{I_a(t) + I_r(t)} \quad (5.11)$$

A partir de esta expresión (5.11) se puede calcular la función $C(t)$ definida en (3.12) y en (4.18)

$$C(t) = \frac{\text{cdg}(t) - \text{cdg}(R)}{\text{cdg}(A) - \text{cdg}(R)} = \frac{I_a(t)}{I_a(t) + I_r(t)} \quad (5.12)$$

Teniendo en cuenta 5.9, podemos escribir 5.12 de forma más explícita. El cociente entre ambas intensidades se expresa como

$$\frac{I_r(t)}{I_a(t)} = \frac{k_R k_f^r}{(k_R + k^a - k^r) k_f^a} [\exp(-(k^r - k^a - k_R)t) - 1] \quad (5.13)$$

C. 5. Resolución temporal y temperatura

y ahora

$$C(t) = \frac{1}{1 + \frac{k_R k_f^r}{(k_R + k^a - k^r) k_f^a} [\exp(-(k^r - k^a - k_R)t) - 1]} \quad (5.14)$$

Para que esta expresión coincida con nuestra formulación previa de la función $C(t)$ han de cumplirse dos condiciones: $k^r = k^a$ y $k_f^r = k_f^a$. Es decir las constantes radiativas y no radiativas de las dos especies emisoras han de ser iguales. Si éstas se cumplen, tendremos finalmente

$$C(t) = \exp(-k_R t) \quad (5.15)$$

y la constante de paso entre las dos especies tendrá el mismo significado que la constante asociada al decaimiento de la $C(t)$.

Indirectamente, el procedimiento de comparación descrito aquí, constituye un test del comportamiento tipo Debye de los procesos de relajación. Si las constantes radiativas o no radiativas de un modelo dual, cuando se pueda implementar, no son iguales, podemos afirmar que aunque el proceso de relajación de la capa de solvatación sea único, no encontraremos un decaimiento monoexponencial de la función $C(t)$.

5.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de la variación con la temperatura de la espectroscopía resuelta en el tiempo se utilizó el dispositivo descrito en el capítulo 1.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

Los disolventes empleados han sido pentano y butanol. Las disoluciones de NMI en pentano se analizaron a temperatura ambiente y a -115°C , temperatura esta última superior al punto de congelación del disolvente (-130°C). Este disolvente fue previamente deshidratado.

Las disoluciones de NMI en butanol fueron analizadas entre temperatura ambiente y -166°C . Estas disoluciones permiten obtener líquidos subenfriados que se mantienen ópticamente transparentes por debajo del punto de cristalización del disolvente (-89.5°C).

Las densidades ópticas de las disoluciones empleadas son del orden o inferiores a 0.2, lo que para nuestro soluto equivale a concentraciones del orden de 10^{-5}m/l . Todas las disoluciones se desgasaron antes de ser utilizadas.

5.3.1. NMI-pentano

Los datos experimentales de los decaimientos por longitudes de onda, para las dos temperaturas estudiadas, se encuentran en el apéndice C.1. Los resultados del análisis del decaimiento de la intensidad de la fluorescencia a partir de estos datos, se muestran en la tabla 5.1. Las curvas $i(t)$ de decaimiento se ajustan a una biexponencial cuya componente corta tiene un peso aproximado del 1% para ambas temperaturas. La aparición de esta componente corta ha sido discutida en la bibliografía y se considera que proviene fundamentalmente de pequeñas impurezas de agua presentes en la parafina, muy difíciles de eliminar. Despreciando esta componente corta y teniendo en cuenta el rendimiento cuántico del NMI en pentano, (capítulo 4) se pueden asignar a la disolución las constantes radiativa y no radiativa, k_f y k_{nr} , que se recogen también en la tabla 5.1.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

TABLA 5.1. Parámetros de NMI-pentano. %: peso porcentual de la componente corta. Φ : rendimiento cuántico

T(°C)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	%	Φ	$k_f (\cdot 10^7)$	$k_{nr} (\cdot 10^7)$
21	6.72	0.91	0.8	0.36	5.36	9.53
-115	6.47	11.18	0.9	0.43	6.64	8.81

Los decaimientos de la fluorescencia por longitudes de onda, así como los espectros resueltos en el tiempo, para NMI disuelto en pentano se recogen en las figuras 5.1. Como cabría esperar, dada la apolaridad del disolvente, no muestran evolución espectral apreciable a ninguna de las temperaturas estudiadas.

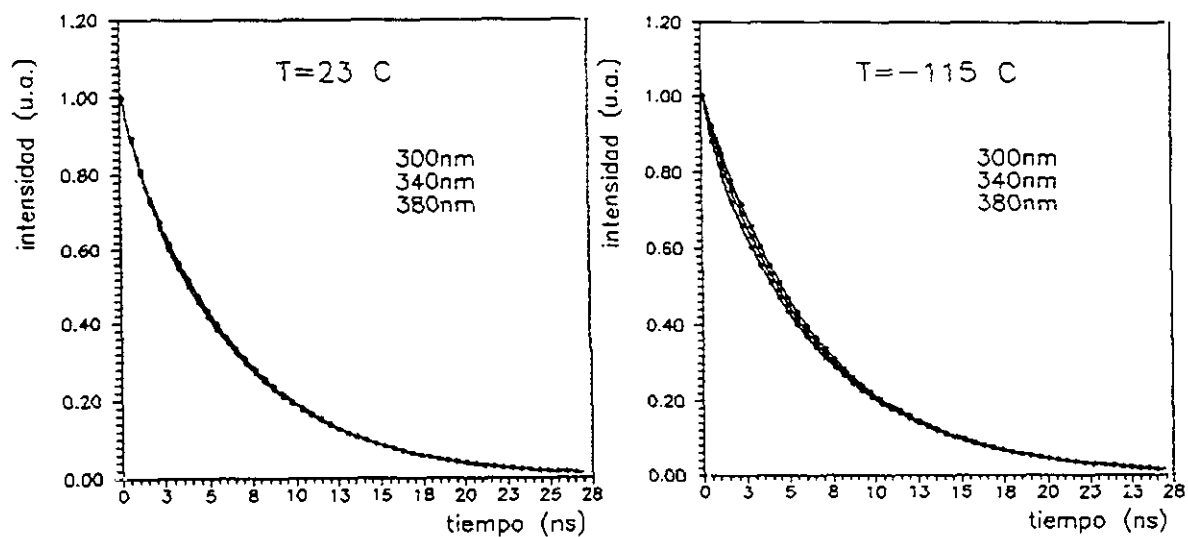


FIGURA 5.1a. NMI-pentano: decaimiento de la fluorescencia por longitudes de onda de observación, para las temperaturas indicadas en la figura.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

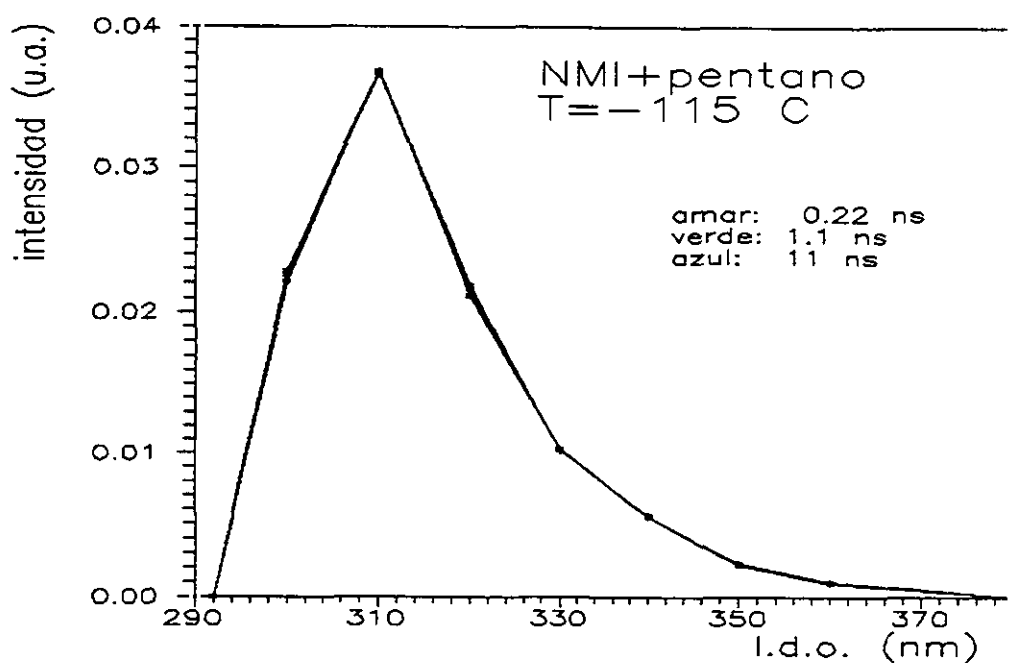
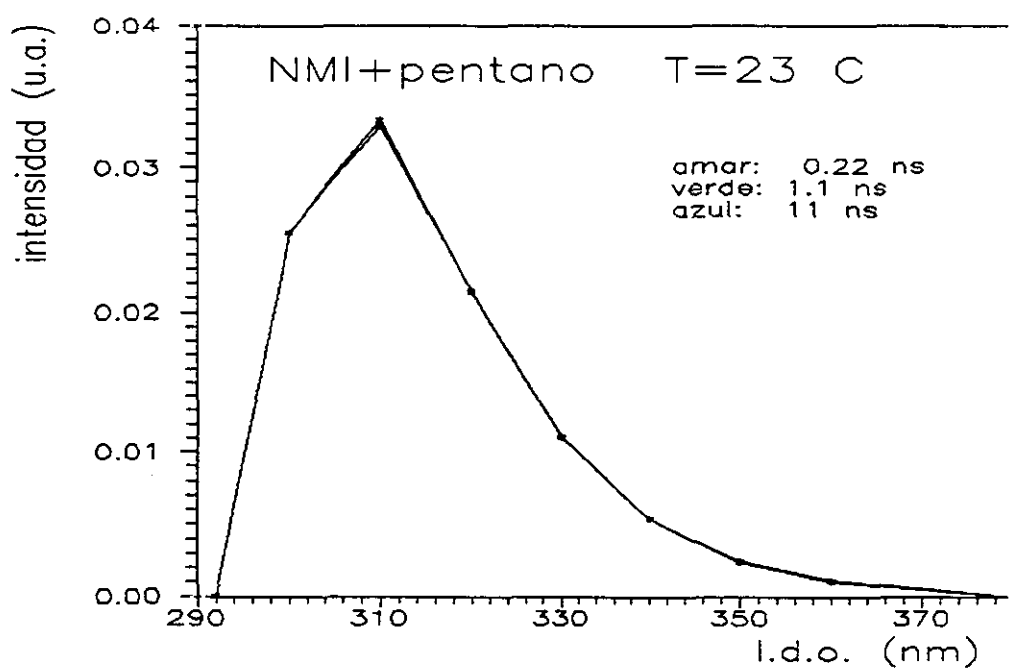


FIGURA 5.1b. Espectros resueltos en el tiempo, de NMI en pentano.

5.3.2. NMI-butanol

Decaimiento de la fluorescencia

Los resultados del análisis del decaimiento de la fluorescencia, por longitudes de onda de observación, y para las distintas temperaturas analizadas se muestran en la figura 5.2. Los datos correspondientes se hallan recogidos en el apéndice 5.2. Como se puede apreciar en dicho apéndice, para la mayoría de las temperaturas, los decaimientos de la fluorescencia se ajustan a una suma de dos exponenciales con los tiempos de decaimiento prácticamente independientes de la longitud de onda de emisión.

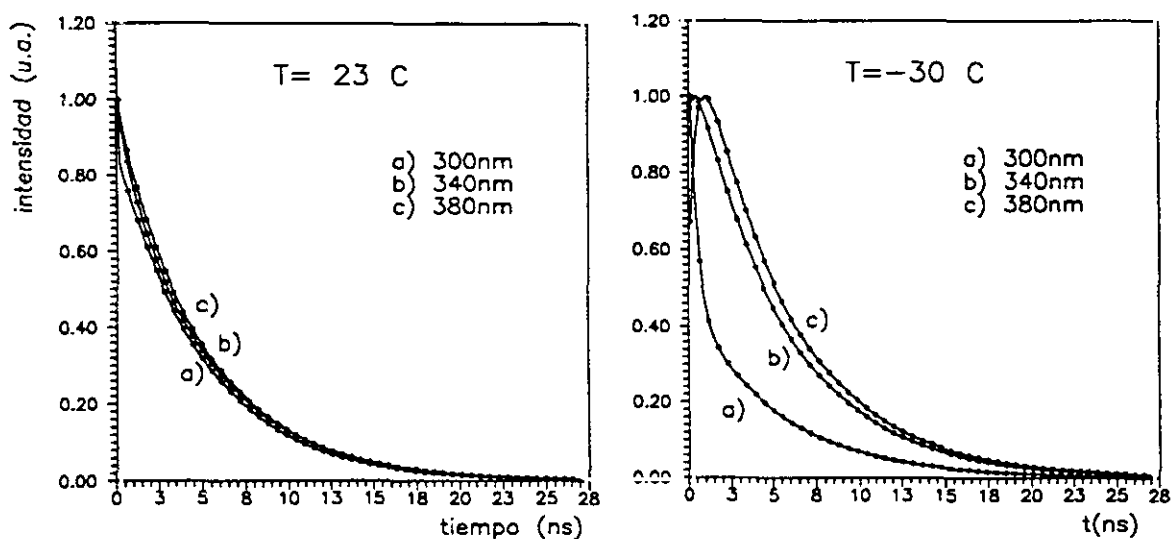


FIGURA 5.2. Decaimiento de la fluorescencia de NMI en butanol para diversas temperaturas.

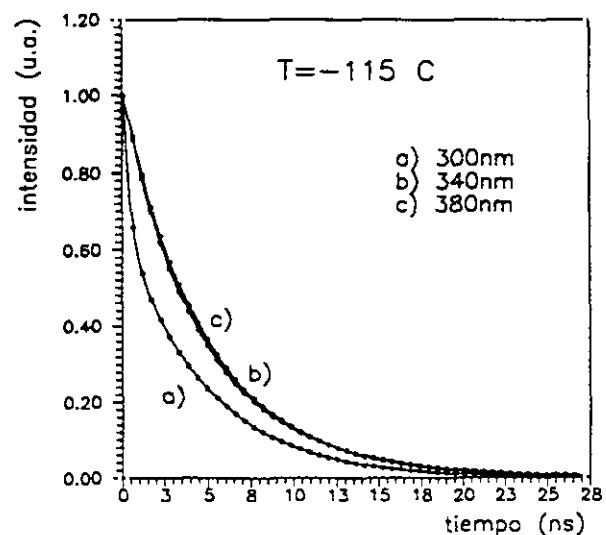
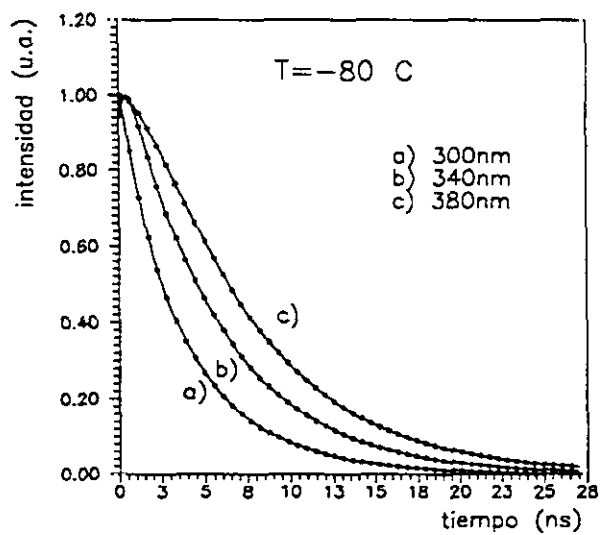
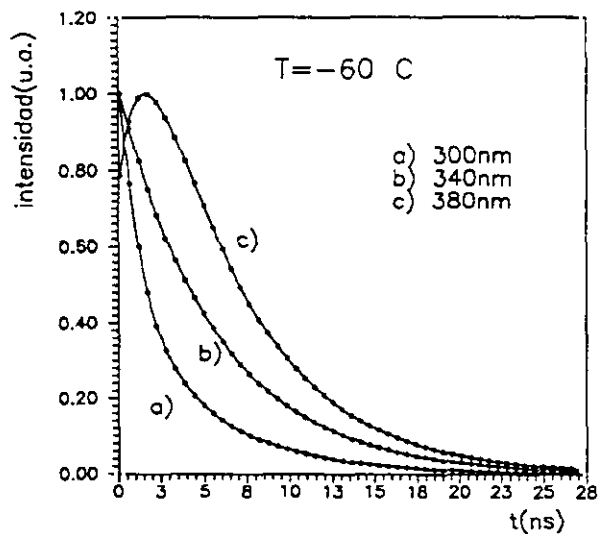


FIGURA 5.2.(cont).

C. 5. Resolución temporal y temperatura

Los tiempos de fluorescencia del NMI obtenidos a partir del decaimiento global de la fluorescencia, $i(t)$, para las diversas temperaturas pueden verse en la tabla 5.2. Salvo para temperaturas próximas o inferiores a -115°C , las disoluciones presentan dos tiempos de vida, siendo el peso de la componente corta solo despreciable a temperatura ambiente. Desde el punto de vista del modelo dual, esta componente corta se puede relacionar, a temperaturas intermedias, con el movimiento de reorganización de la capa de solvatación.

TABLA 5.2. Ajuste del decaimiento de la fluorescencia de NMI-butanol para diversas temperaturas. % es el peso de la componente corta.

T($^{\circ}\text{C}$)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	%
23	5.01	0.45	0.01
-29	5.25	0.50	1.12
-40	5.30	0.85	1.65
-50	5.42	0.97	3.71
-60	5.43	1.32	4.42
-71	5.95	3.30	19.5
-80	4.21	6.33	12.1
-90	4.25	5.78	22.4
-101	5.11	5.94	35.0
-115	5.28	3.92	22.1
-115	4.85	-	-
-155	4.88	-	-
-166	4.99	-	-

En la tabla se puede observar que a partir de -70°C hacia abajo, los dos tiempos se igualan, con pesos también semejantes, lo que hace difícil discernir adecuadamente entre uno y otro, a esas

temperaturas.

oEspectros resueltos en el tiempo

Los espectros de emisión resueltos en el tiempo se obtienen numéricamente a partir de los decaimientos experimentales, según el método descrito en el capítulo 1.

El conjunto de datos experimentales obtenidos deben ser agrupados en varios intervalos de temperaturas para facilitar su análisis:

a)- A temperatura ambiente la conversión $A^* \rightarrow R^*$ es muy rápida, (figura 5.3), y no puede ser analizada con nuestro dispositivo experimental. El reflejo de esta rápida evolución está en el peso, prácticamente despreciable ($\approx 1\%$), de la componente corta que aparece al ajustar los decaimientos de la fluorescencia. Por lo tanto, a esta temperatura, podemos considerar que toda la emisión se produce desde un estado relajado R^* .

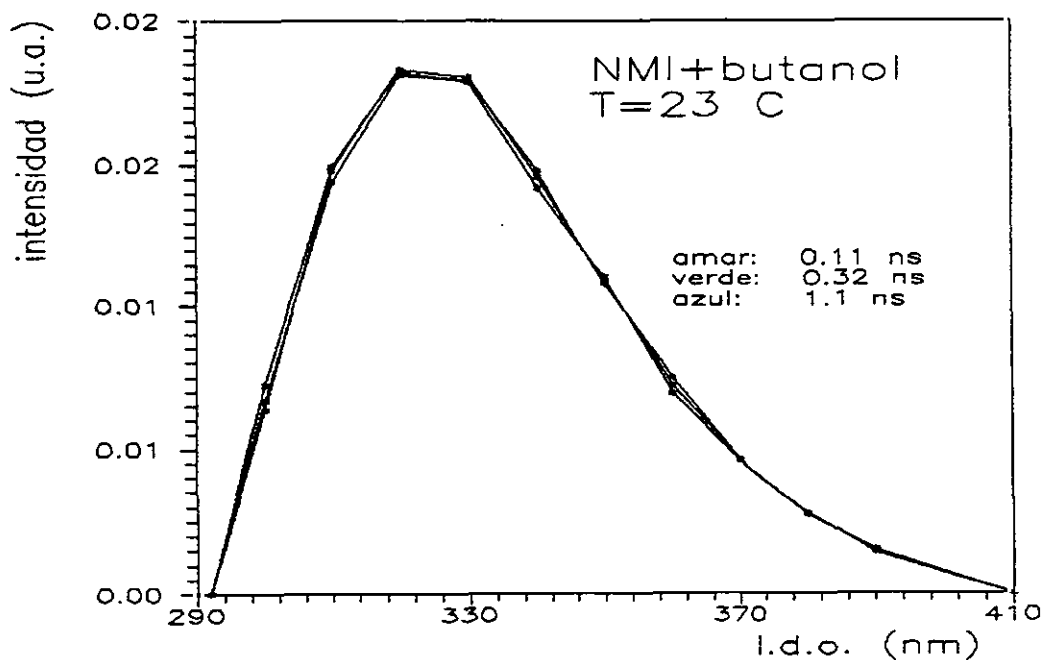


FIGURA 5.3. Fluorescencia resuelta en el tiempo de NMI-butanol. Temperatura ambiente.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

b)- Entre -30 y -70°C los espectros resueltos se desplazan hacia las longitudes de onda mayores, al aumentar el tiempo de observación. La zona del máximo evoluciona desde 310 a 330 nm aproximadamente, y el tiempo necesario para alcanzar la estabilización, estado R^* , aumenta al disminuir la temperatura, si bien, manteniéndose siempre inferior a los 10 ns para este intervalo de temperaturas.

Por otra parte, aparece un punto isoemisivo (figura 5.4) que puede ser atribuido a la presencia de dos especies emisoras diferentes. Otro hecho viene a corroborar la existencia de estas dos especies: como ya hemos indicado, los decaimientos de la fluorescencia se ajustan a una suma de dos exponenciales, cuyos tiempos de decaimiento son independientes de las longitudes de onda de observación. Además, hacia la zona roja del espectro de emisión la amplitud asociada a la componente corta se vuelve negativa.

De acuerdo con los trabajos previos en temperatura de T. Montoro y H. Lami [MonCha88], el espectro obtenido para $t=0$, para estas temperaturas, se puede asociar a un estado Franck-Condon parcialmente relajado, (que denominaremos aquí estado azul o A^*), con un máximo de emisión a 310 nm y que evoluciona temporalmente de acuerdo con la reestructuración de la capa de solvatación, hasta un estado completamente relajado o de equilibrio, (estado rojo o R^*).

c)- Por debajo de -70°C y hasta -115°C , el proceso de estabilización es más complicado. A un desplazamiento espectral continuo en el tiempo, se superpone un ensanchamiento, de tipo inhomogéneo, de la forma espectral más relajada, produciendo un movimiento aparente del centro de gravedad de los espectros. Este ensanchamiento no es determinante a temperaturas más altas. En la figura 5.5 se muestran los espectros resultos para estas temperaturas.

La superposición de estos dos efectos hace que el punto isoemisivo se difumine, poniendo de manifiesto que el análisis de la dinámica del sistema no puede realizarse mediante un modelo de emisión

C. 5. Resolución temporal y temperatura

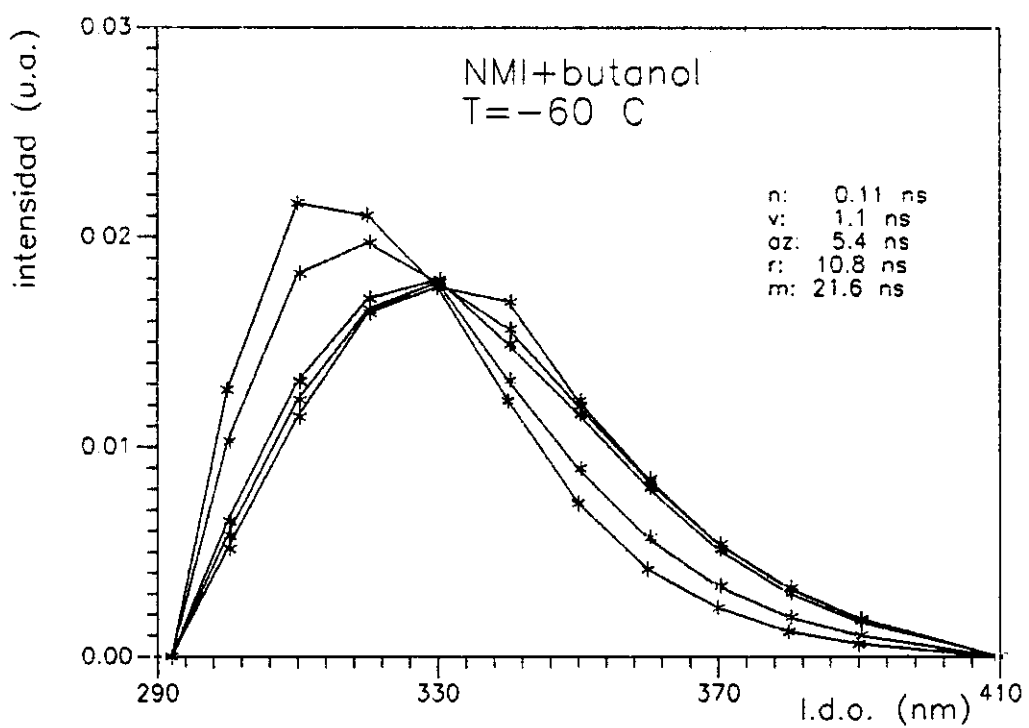
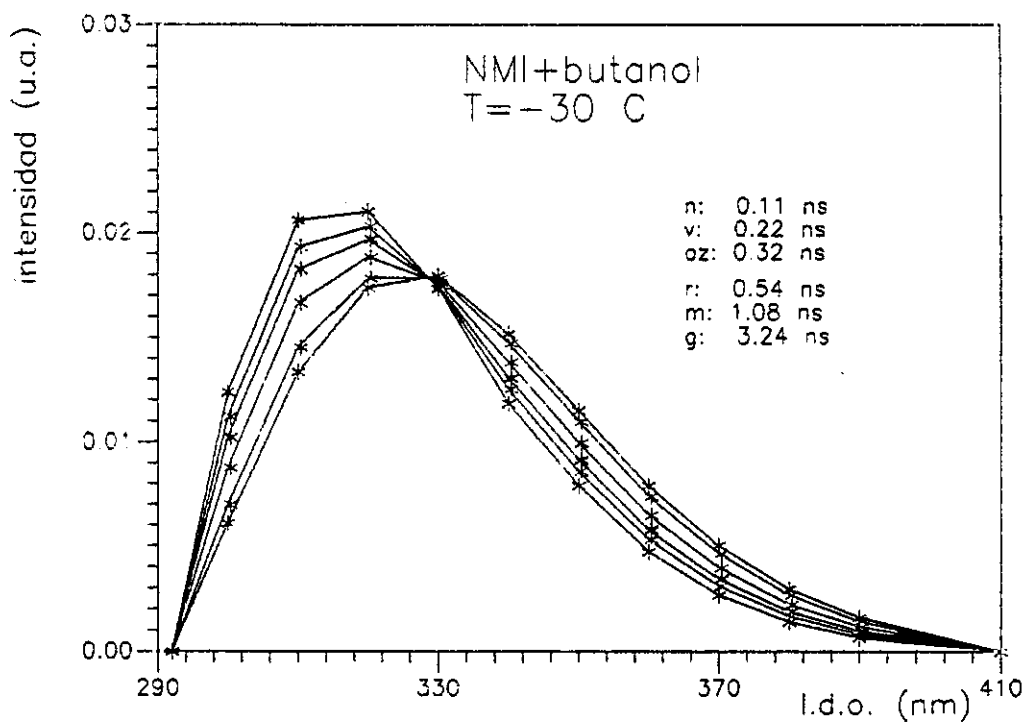


FIGURA 5.4. Espectros de fluorescencia de NMI-butanol resueltos en el tiempo. T=243 K y T=213 K.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

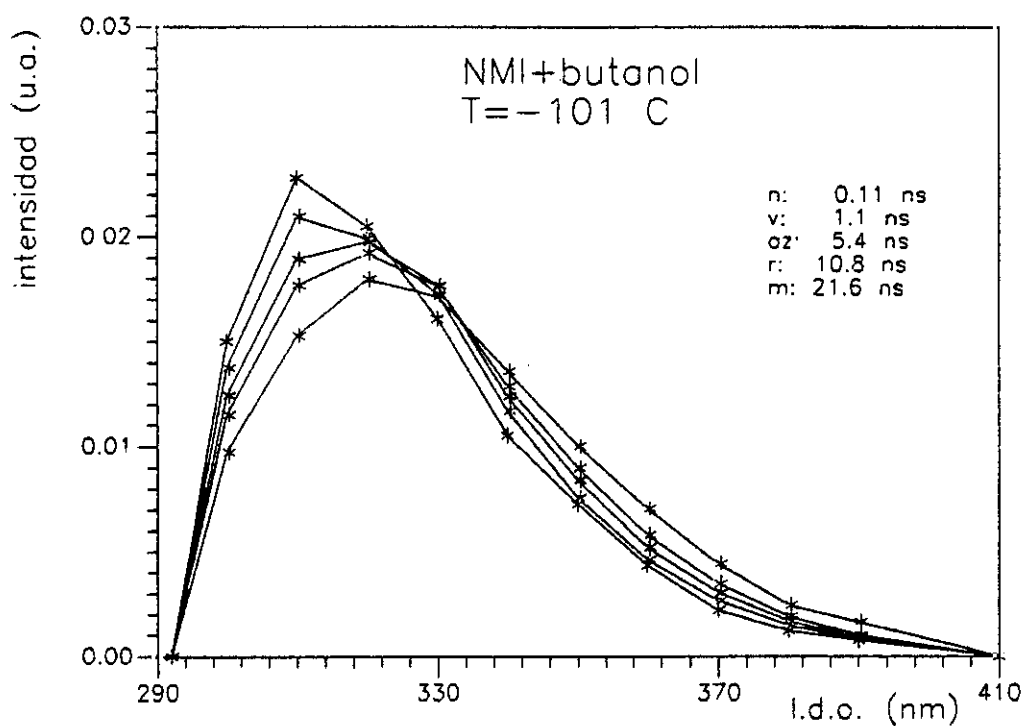
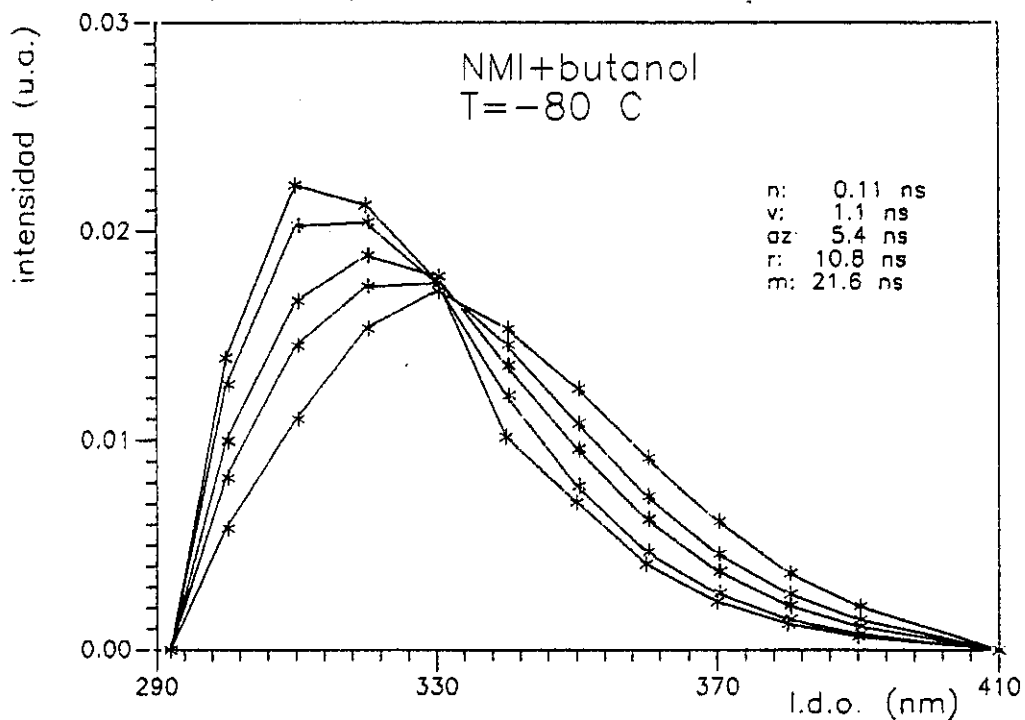


FIGURA 5.5. Espectros resueltos en el tiempo de NMI-butanol. T=172 K y T=193 K.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

dual, haciéndose necesario recurrir a otro tipo de descripción, como el modelo continuo desarrollado anteriormente.

d)- Por debajo de -115°C , el medio es demasiado rígido como para que se produzca ningún tipo de solvatación adicional en el tiempo de vida del estado excitado. Esto se puede ver en la figura 5.6 y en los datos correspondientes a estas temperaturas que se encuentran en el apéndice 5.2: no hay evolución temporal de los espectros resueltos en el tiempo y los decaimientos de la fluorescencia se pueden considerar monoexponenciales.

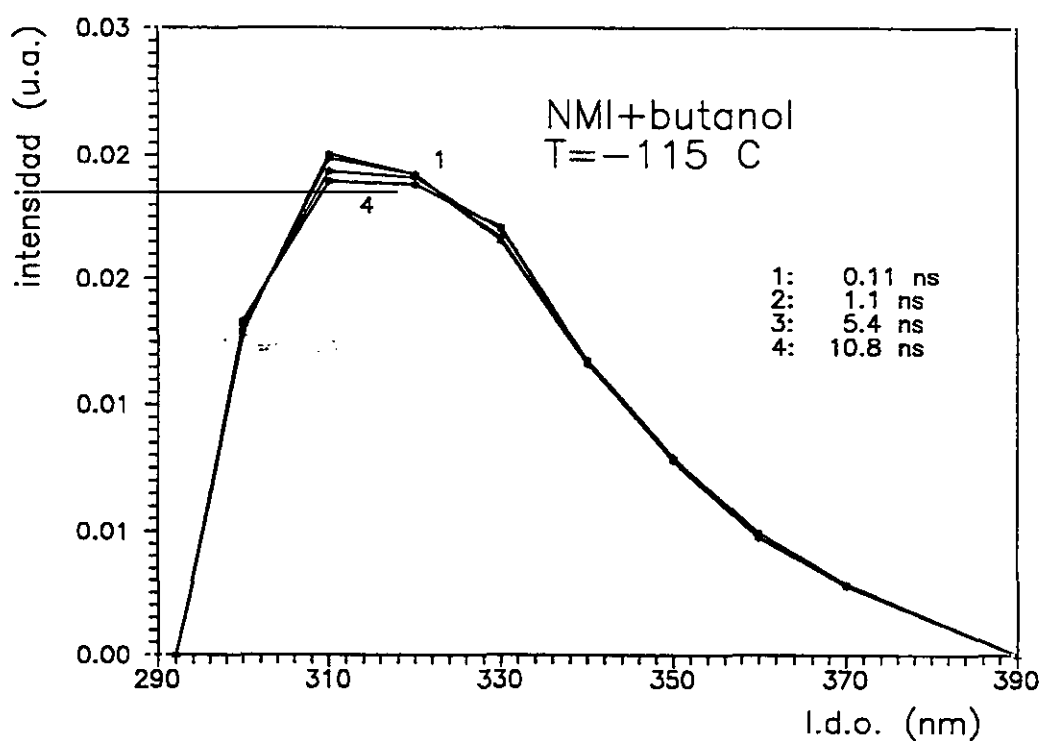


FIGURA 5.6. NMI-butanol. T=158 K. Espectros resueltos en el tiempo.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

Cabe resaltar por último, que el espectro de emisión del NMI en butanol extrapolado a tiempo cero no corresponde para ninguna temperatura a un estado Franck-Condon puro, sino a estados parcialmente relajados (figura 5.7), siendo el que más se aproxima el correspondiente a temperaturas inferiores a -150°C , donde podemos suponer que los movimientos de la capa de solvatación están casi por completo impedidos.

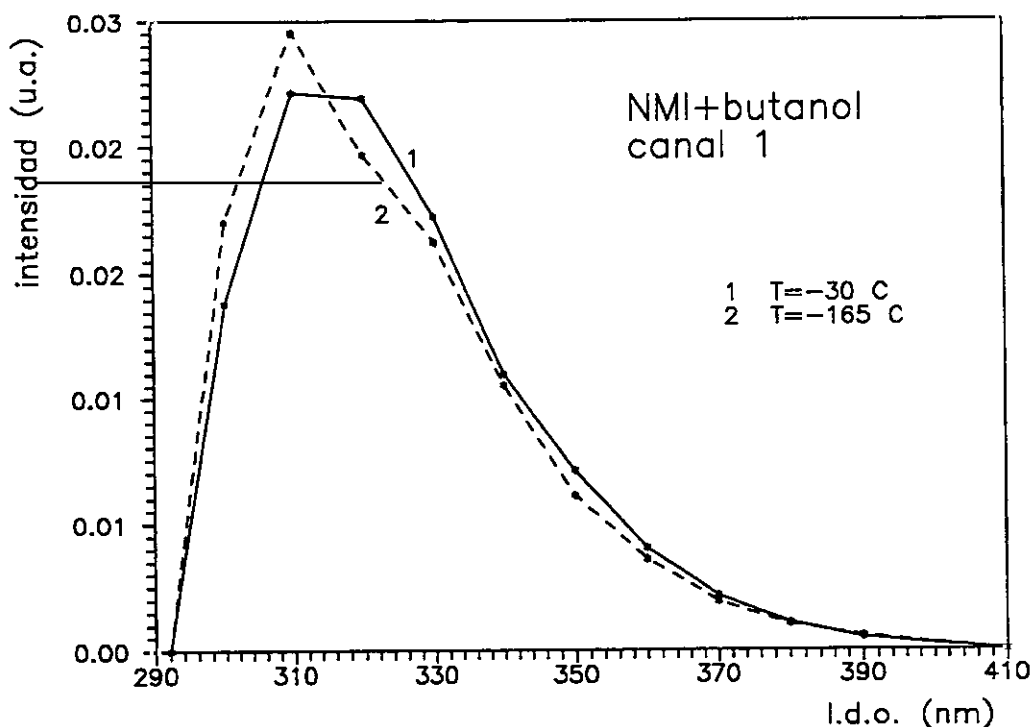


FIGURA 5.7. Canal inicial, (0-108ps), para diferentes temperaturas.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

5.3.3. Obtención de $C(t)$

El movimiento rotacional de un conjunto de moléculas en disolución se describe usualmente tratando el conjunto del disolvente como un fluido continuo. Si se asume que el soluto es esférico, el tiempo de relajación rotacional se calcula a partir de la ecuación de Stokes-Einstein-Debye

$$\tau_h = \frac{\eta V}{kT} (fC) \quad (5.16)$$

donde η es la viscosidad macroscópica del disolvente, V el volumen molecular del soluto, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, f un factor que tiene en cuenta la falta de esfericidad del soluto y C que tiene en cuenta las condiciones de rodadura en la superficie del soluto [DutDo90].

Pero si el soluto es polar, otras fuerzas además de las debidas a la viscosidad afectan al tiempo de reorientación. Como ya ha sido indicado, la razón es que se produce un desfase entre el giro del soluto y la polarización producida debido a que la respuesta del medio, al momento dipolar variable, no es instantánea. Esto se conoce como fricción dieléctrica orientacional y el resultado es una contribución adicional al tiempo de relajación

$$\tau_{DF} = \frac{4\pi\mu^2}{3VkT} \frac{\epsilon_0 - 1}{(2\epsilon_0 + 1)^2} \tau_D \quad (5.17)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica a frecuencia cero, μ el momento dipolar del soluto, τ_D el tiempo de relajación de Debye del disolvente y el resto de las letras tienen el significado habitual. Otras formulaciones algo diferentes también han sido propuestas [RaBa94].

El aspecto importante para nosotros, es que la constante de fricción dieléctrica ζ_{DF} ($\zeta_{DF} = 6kT\tau_{DF}$), está directamente relacionada con la función experimental $C(t)$. En efecto, Zwan y Hynes [ZwHy85] [BruHy92] han demostrado que esta relación se puede escribir como

C. 5. Resolución temporal y temperatura

$$\zeta(t) = \frac{f(\varepsilon, n)}{a^3} \Delta\mu^2 C(t) \quad \text{con } \Delta\bar{\mu} = \bar{\mu}_e - \bar{\mu}_g \quad (5.18)$$

e integrando

$$\zeta = \frac{f(\varepsilon, n)}{a^3} \Delta\mu^2 \tau_R \quad (5.19)$$

proporcionando así un nuevo camino de evaluación de la capa de solvatación.

De nuestros datos experimentales hemos obtenido la función $C(t)$. En su cálculo, se han utilizado los centros de gravedad de los espectros resueltos en el tiempo, como ya se hizo en el estudio de disoluciones mixtas, y por las mismas razones, fundamentalmente, la pérdida de estructura del espectro de fluorescencia que impide seguir la evolución de los máximos.

Como espectro correspondiente a $t \rightarrow \infty$ se ha tomado el que, en el modelo de emisión dual, correspondería a la especie roja, es decir, aquel a partir del cual, ya no se producen desplazamientos de los espectros resueltos. El ensanchamiento de los espectros, antes mencionado, dificulta la determinación de este centro de gravedad y tanto más al descender la temperatura, ya que el proceso de relajación se hace cada vez más lento y la forma *roja* se desplaza hacia tiempos más grandes, con la consiguiente pérdida de intensidad de la emisión. De hecho, a partir de cierta temperatura, ese estado de equilibrio no se alcanza durante el tiempo de vida del soluto. Lógicamente, esto impide obtener un buen ajuste de la función $C(t)$.

Cuando esto ocurre, lo que se ha hecho, es estudiar directamente la evolución temporal del centro de gravedad de los espectros resueltos en el tiempo para esa temperatura. Los ajustes de ambas funciones, en condiciones ideales, conducen a una misma constante k_R variando sólo el término o términos preexponenciales.

La evolución temporal de los centros de gravedad, para las temperaturas estudiadas, se recoge en la figura 5.8. En la tabla 5.3

C. 5. Resolución temporal y temperatura

se recogen los valores de la constante asociada a la evolución de la capa de solvatación, calculada a partir de la función $C(t)$ y con el modelo dual, para las temperaturas donde esto es posible. Así mismo, aparecen reflejados los tiempos de relajación longitudinal, τ_L y τ_L' , calculados a partir del primer y segundo tiempo de relajación de Debye del alcohol. Estos, a su vez, se asocian a la dinámica de los enlaces de hidrógeno entre agregados de moléculas del alcohol, el primero, y a la rotación de los monómeros el segundo [GaSmy65].

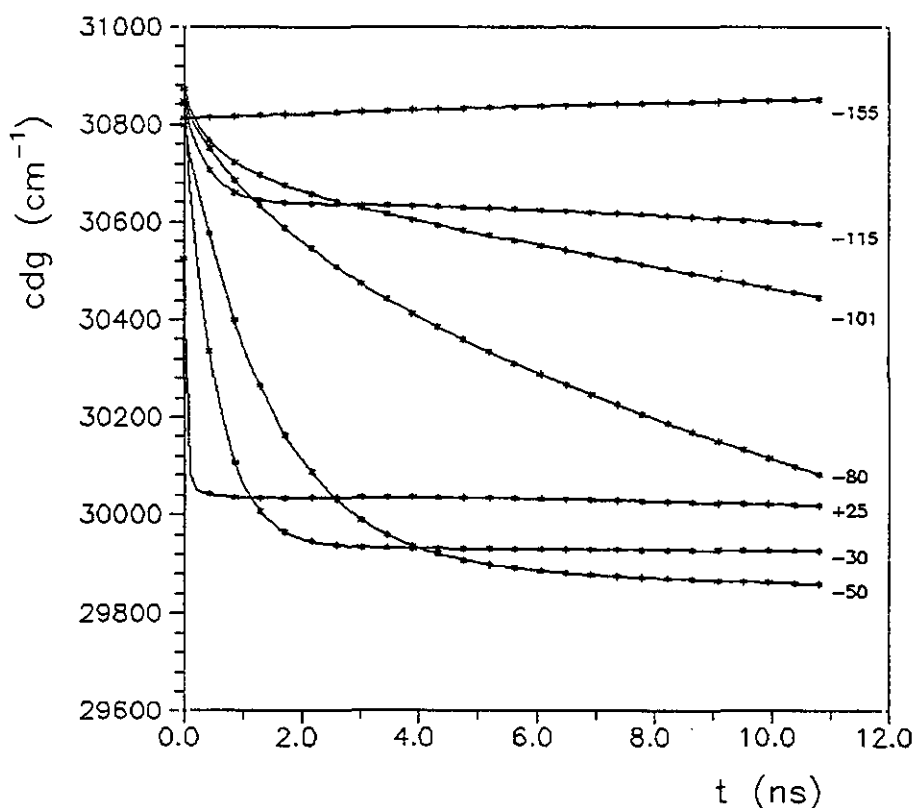


FIGURA 5.8. Evolución temporal de los centros de gravedad de los espectros resueltos en el tiempo, a diferentes temperaturas.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

TABLA 5.3. Tiempos de relajación de la capa de solvatación (en ns). C(t): experimental; Dual: obtenido de [MonCha88]. L: primer tiempo de relajación longitudinal. L': segundo tiempo de relajación longitudinal

T(°C)	$\tau_{C(t)}$	τ_{dual}	τ_L	τ'_L
-29	0.54	0.50	0.92	-
-40	0.81	0.78	1.56	-
-50	1.51	1.46	2.76	-
-60	2.27	2.33	5.18	-
-70	3.46	-	10.42	-
-80	2.75	-	22.6	-
-90	0.53	-	53.7	-
-101	0.73	-	141.5	5.1
-115	-	-	-	45.3

Realmente, de -80°C hacia abajo, la función C(t) se obtiene de un ajuste biexponencial siendo el otro tiempo creciente y mayor que el de vida del estado excitado. En este sentido, seguiría una evolución análoga a τ_L .

5.4. DISCUSION

La interpretación teórica de la función experimental C(t) y su relación con la evolución del disolvente, sigue siendo un área activa de investigación [RaBa94]. Uno de los obstáculos, a la hora de interpretar los resultados, es la existencia en C(t) de componentes de decaimiento ultrarápidas difíciles de resolver experimentalmente [JarGi91]. En cualquier caso, parece claro que las desviaciones de la C(t) frente a las predicciones del modelo continuo se pueden entender como una evidencia de la *molecularidad* del disolvente.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

Como puede verse en la figura anterior y en la tabla 5.3, a temperatura ambiente, la variación de la capa de solvatación se produce en los dos o tres primeros canales temporales, menos de 0.4 ns, en el límite de nuestro dispositivo experimental y podemos suponer por tanto, que toda la emisión se produce desde un estado de equilibrio.

Hasta -70°C se puede obtener un buen ajuste monoexponencial de $C(t)$. Los tiempos de reorganización de la capa de solvatación, asociados a $C(t)$, aumentan hasta los 3.46 ns, al descender la temperatura, y coinciden de modo muy aceptable, con los obtenidos a partir de la cinética dual (tabla 5.3).

Como puede observarse en esa tabla y en la figura 5.9, en este rango de temperaturas, el tiempo experimental y el primer tiempo longitudinal siguen una evolución paralela, si bien el experimental es siempre más corto que τ_L , haciéndose la discrepancia mayor al descender la temperatura. De acuerdo con lo expuesto en el capítulo 3 § 3.2, este comportamiento se puede atribuir a la presencia de otro mecanismo de reorganización de la capa de solvatación: movimiento de traslación de los dipolos del disolvente. La condición que se ha de cumplir para que la difusión sea efectiva es que $D\tau_D/a^2 > 1$. Para tratar de cuantificar esta expresión se puede igualar D al coeficiente de difusión de Stokes-Einstein

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (6.16)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y η la viscosidad macroscópica. La variación del tiempo de Debye con la temperatura, se ha tomado de [DanCo55], y la de la viscosidad de la referencia [Li91]. De todo lo anterior se obtiene un valor 2.1 del citado cociente a -30°C , y 3.7 para -70°C ; es decir, por encima de 1 y aumentando ligeramente al descender la temperatura, sugiriendo con ello la posibilidad del doble mecanismo, reorientación y traslación, para la relajación del disolvente.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

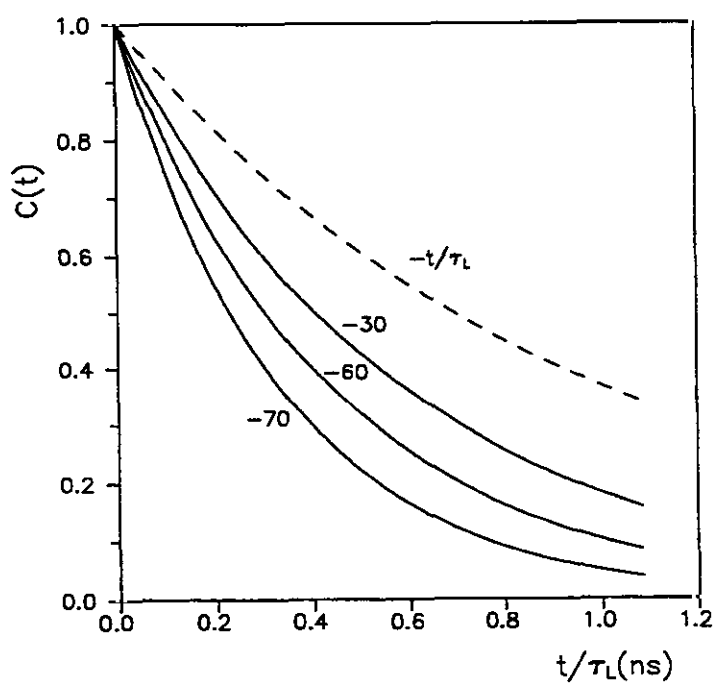
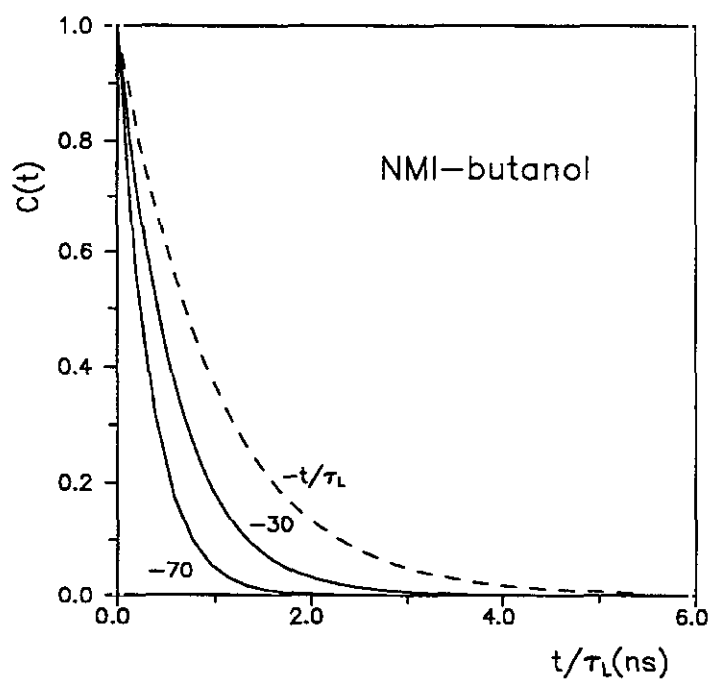


FIGURA 5.9. Ajuste monoexponencial del decaimiento medido de la función $C(t)$. La línea discontinua representa $\exp(-t/\tau_L)$. En la gráfica inferior, detalle del primer nanosegundo.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

A -80°C existe un claro punto de inflexión en el proceso de relajación. El tiempo experimental desciende a 2.75 ns mientras que τ_L continua aumentando (22.6 ns a esta temperatura), rompiendo así toda posibilidad de relacionarlos. A esta temperatura, el movimiento del centro de gravedad se hace especialmente lento, debido probablemente a que el τ_{DF} es equiparable al tiempo de relajación viscoso τ_h , y la energía disipada en el proceso de fricción dieléctrica se pierde en forma no radiativa [EsHer94]. En consecuencia, el centro de gravedad no llega a estabilizarse en los trescientos canales temporales analizados (más de 30 nanosegundos). El hecho de que a esta temperatura se inicie la transición vítrea no parece que altere las zonas de dispersión dieléctrica del disolvente [Ri93].

Como puede comprobarse en las figuras 5.8 y 5.10, esta situación desaparece al seguir descendiendo la temperatura, y el centro de gravedad de los espectros de fluorescencia se estabiliza dentro del tiempo de observación.

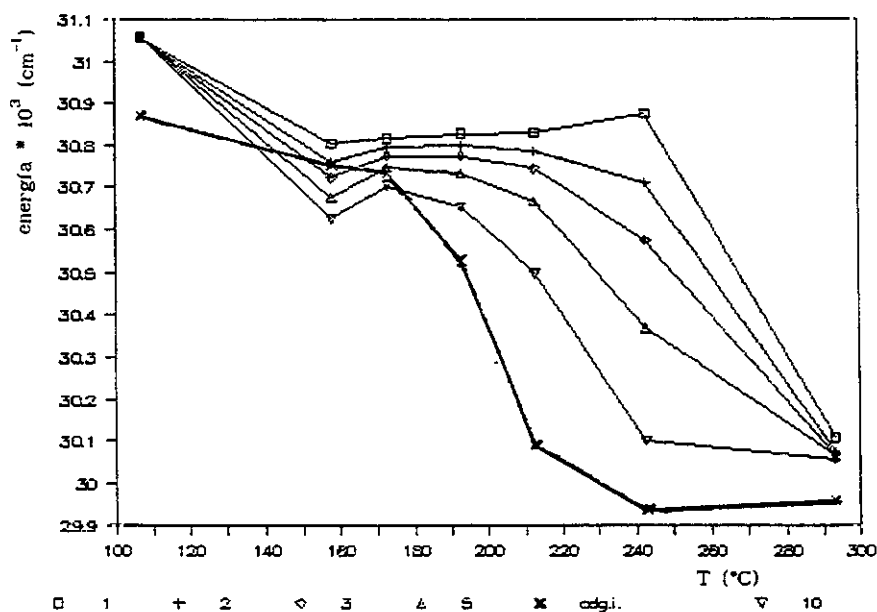


FIGURA 5.10. Centro de gravedad de diversos espectros resueltos, y su variación con la temperatura.

C. 5. Resolución temporal y temperatura

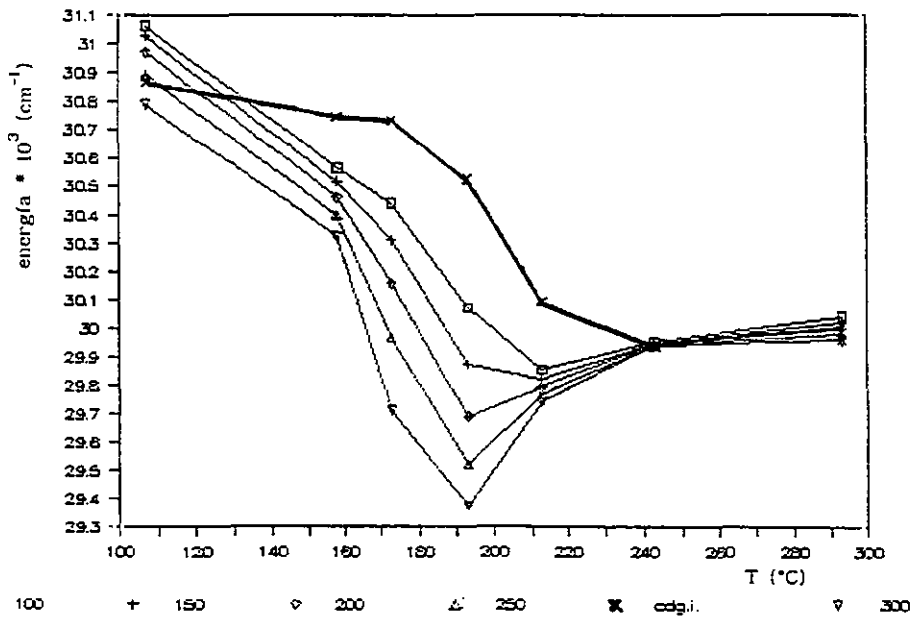


FIGURA 5.10. Continuación

A -90°C y -101°C , un nuevo tiempo de relajación aparece. El tiempo τ_L se ha hecho demasiado grande comparando con el de fluorescencia y escapa a nuestra observación. Este nuevo tiempo de reorganización de la capa de solvatación puede relacionarse con el segundo tiempo de Debye del butanol, pero al ser mucho más corto, hace pensar de nuevo en procesos de difusión y reorientación cooperando en la relajación del disolvente.

CONCLUSIONES

El estudio espectroscópico realizado con la molécula de NMI en disoluciones binarias a temperatura ambiente, ha puesto de manifiesto el proceso de enriquecimiento dieléctrico (aumento de la concentración del disolvente polar en las proximidades del soluto), que se da en estas disoluciones al aumentar el momento dipolar del NMI de $\bar{\mu}_g$ a $\bar{\mu}_e$. No parece necesario, en este sentido, suponer la existencia de estados excíplex ni la inversión de niveles ${}^1L_a - {}^1L_b$.

El índice de solvatación preferencial Z, muestra como dicho proceso de enriquecimiento puede ser muy crítico, y el cambio en la función dieléctrica local, $f'(\epsilon, n)$, realizarse en un intervalo de variación de la fracción molar de alcohol muy pequeño, lo que no debe ser interpretado como un cambio de nivel de emisión.

El enriquecimiento dieléctrico en el estado excitado está relacionado directamente con la diferencia en la distribución espacial del disolvente polar, según que la molécula de soluto esté en el estado fundamental o en el excitado. Esta diferencia es máxima, para el NMI, para concentraciones nominales de alcohol entre el 10% y el 20%.

Por lo tanto, el anómalo desplazamiento de Stokes que exhibe el NMI, en disoluciones binarias, puede ser explicado a través de este proceso de interacciones no específicas entre el soluto y su capa de solvatación.

Conclusiones

El estudio realizado en función de la temperatura pone de manifiesto diversos mecanismos de evolución temporal de la capa de solvatación según la temperatura (y viscosidad) a la que se encuentre la disolución. Podemos distinguir tres zonas:

Hasta -70°C la emisión fluorescente coincide en el tiempo con la reorganización de la capa de solvatación, y el proceso se puede evaluar bien a través de la función $C(t)$, como por medio de un modelo cinético de dos niveles. Las constantes de reorganización de la capa de solvatación obtenidas con ambos modelos coinciden, y a su vez pueden ser asociadas (a través de τ_L) con el primer tiempo de relajación del butanol.

No obstante, el tiempo experimental es siempre menor que τ_L y la discrepancia aumenta al disminuir la temperatura. La difusión del disolvente puede unirse aquí a la reorientación y contribuir a acelerar el proceso de relajación de la capa de solvatación.

Alrededor de -80°C , el modelo dual deja de tener validez, al no poder resolverse en especies roja y azul los espectros resueltos en el tiempo. El ajuste de la función $C(t)$ no es bueno, y el tiempo obtenido no es comparable con el longitudinal. La razón de este comportamiento reside en el hecho de que los espectros resueltos, y su centro de gravedad, no dejan de evolucionar durante todo el tiempo de vida de la molécula, debido posiblemente a la presencia de pérdidas no radiativas a esta temperatura.

Por debajo de -80°C y hasta -115°C , en que deja de haber evolución temporal debido a la alta viscosidad, el comportamiento de la capa de solvatación vuelve a ser monoexponencial con una nueva constante de tiempo que se puede relacionar con el segundo tiempo de relajación de Debye del butanol.

APENDICE A

Efecto de la despolarización de la fluorescencia

Aunque la luz excitadora esté despolarizada, la fluorescencia adquiere generalmente un cierto grado de polarización debido a que la probabilidad de absorción depende de la orientación del momento dipolar de la transición respecto al campo excitador, lo que conduce a una distribución no isótropa de moléculas excitadas (ley de fotoselección). De esta manera, si ningún proceso destruye la anisotropía inicial, la fluorescencia estará parcialmente polarizada.

Una vez que una molécula ha sido excitada, se producirá un fenómeno de relajación interna que la llevará a uno de los estados vibracionales de menor energía del estado excitado, desde el cual puede producirse la transición radiativa de fluorescencia hacia uno de los niveles vibracionales del estado fundamental. Además, en el tiempo transcurrido desde que la molécula ha sido excitada hasta que se produce la emisión del fotón de fluorescencia, la molécula puede haber modificado su posición debido al movimiento browniano o a algún tipo de interacción externa.

En definitiva, la luz de fluorescencia emitida por un conjunto de moléculas en solución, excitadas por un pulso corto, tendrá, en general, un grado de polarización que variará con el tiempo transcurrido desde la excitación y dependerá del tipo de moléculas, de las posibles transiciones de absorción y fluorescencia, de la viscosidad del medio, de la temperatura, etc.

Cuando la excitación se realiza con luz linealmente polarizada (figura A), el grado de polarización de la fluorescencia suele caracterizarse mediante el factor de anisotropía, dado por:

Apéndice A

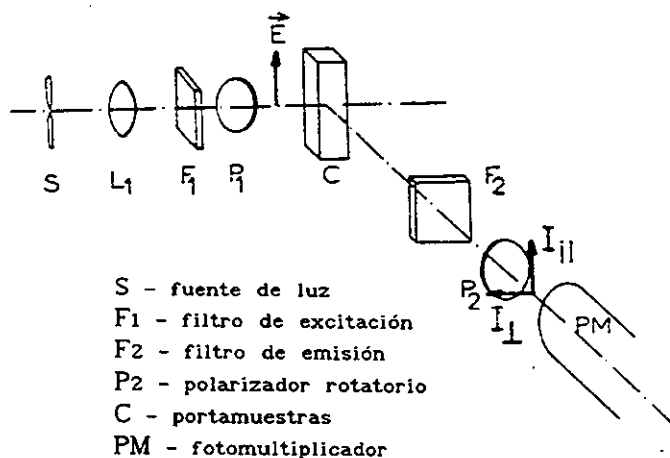


FIGURA A. Dispositivo experimental para la iluminación de la muestra.

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

donde I_{\parallel} e I_{\perp} denotan las intensidades de fluorescencia observadas a través de un polarizador situado respectivamente paralelo y perpendicular a la dirección de polarización de la luz excitadora. Se suele utilizar $r(t)$ en lugar del grado de polarización:

$$p = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}$$

Apéndice A

porque en el caso de la fluorescencia resuelta en el tiempo conduce a expresiones teóricas más sencillas [Wa83].

Si se considera una situación como la que se describe en la figura A, suponiendo a la muestra situada en el origen de un sistema de ejes de laboratorio, y, como es habitual, observando la fluorescencia en dirección normal a la excitación, siendo OX y OY las direcciones de los haces de excitación y de observación de la fluorescencia respectivamente y OZ la de polarización del haz excitador, el factor de anisotropía inicial r_0 (el correspondiente a un instante inmediatamente posterior a la excitación) se puede calcular [Shi72], obteniéndose:

$$r_0 = \frac{1}{5} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

siendo ϑ el ángulo formado por los momentos dipolares de la transición en absorción y en fluorescencia. Este factor, por lo tanto, dependerá de la frecuencia del haz excitador y de las posibles transiciones de emisión que dan lugar a la distribución energética de la fluorescencia. En cada caso, la excitación por un corto pulso de luz polarizada, produce diferentes curvas de decaimiento para la fluorescencia analizada con un polarizador paralelo o perpendicular al vector eléctrico de la excitación; en concreto, dando un valor arbitrario de 3 a la intensidad total emitida inmediatamente después de la excitación, las expresiones que dan los decaimientos temporales son [Shi72]:

$$I_{\parallel}(t) = e^{-\lambda t} (1 + 2r_0 e^{-kt})$$

$$I_{\perp}(t) = e^{-\lambda t} (1 - r_0 e^{-kt})$$

Apéndice A

donde λ es el tiempo de vida de la fluorescencia y k incluye los factores que dan cuenta de la despolarización de la fluorescencia en cada caso.

Si para registrar las curvas de decaimiento de la fluorescencia se sitúa delante del fotomultiplicador un polarizador P_2 orientado formando un ángulo α con la dirección de polarización de la luz excitadora (figura A), la intensidad que llega al fotomultiplicador se puede obtener como:

$$I(\alpha, t) = I_{\parallel}(t) \cos^2 \alpha + I_{\perp}(t) \sin^2 \alpha = e^{-\lambda t} \left[1 + r_0 e^{-kt} (3 \cos^2 \alpha - 1) \right]$$

con lo que, en el caso más general las curvas de decaimiento dependerán además de la exponencial en λ , de tantas exponenciales como transiciones haya de absorción y fluorescencia que dan lugar al término en r_0 y k . Sin embargo, la intensidad registrada no dependerá de este término si se elige el ángulo α de forma que:

$$3 \cos^2 \alpha - 1 = 0$$
$$\alpha = \arccos \left(\frac{1}{3} \right)^{1/2} = 54.7^\circ$$

en cuyo caso las curvas de decaimiento son en todo caso independientes de los fenómenos de despolarización y monoexponenciales con el tiempo de vida de la fluorescencia.

La situación experimental descrita se conoce como disposición en *ángulo mágico* y es la que nosotros hemos utilizado para el registro del decaimiento de la fluorescencia. Se observa la emisión en dirección perpendicular a la excitación, linealmente polarizada, e introduciendo entre la muestra fluorescente y el dispositivo de observación un polarizador lineal (POLAROID HPN'B), orientado en ángulo mágico respecto a la polarización de la luz incidente.

APENDICE B

Datos experimentales del decaimiento de la fluorescencia para NMI en disoluciones binarias de butanol y pentano. α_1 y α_2 son las preexponenciales; $f = \alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2$

NMI-pentano

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	6.166	.7212	.1611	.009	.9998334
310	6.2608	1.688	.157	.0098	.999488
320	6.2075	.6281	.1598	.0124	.9997469
330	6.1904	.6736	.1602	.012	.9997853
340	6.0549	0	.1651	0	.9996639
350	5.8827	0	.1699	0	.9994707
360	6.0243	0	.1659	0	.9994314

NMI-pentano+(5%)butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	6.0635	0	.1649	0	.9998712
310	6.109	.00091	.1636	.0149	.999446
320	6.1061	.607	.1626	.0108	.9994075
330	6.1269	0	.1632	0	.9999102
340	6.055	.1022	.1663	-.0692	.9998742
350	6.0631	.1078	.1683	-.1927	.9996467
360	6.0577	.1047	.1676	-.1475	.9998273

Apéndice B

NMI-pentano+(10%)butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.4044	.0283	.1852	-.0357	.999832
310	5.4817	.0934	.1871	-.275	.999411
320	5.4337	.0611	.187	-.2639	.999776
330	5.5927	.1437	.1846	-.2254	1.00022
340	5.5168	.1796	.1859	-.1427	.999442
350	5.5977	.2144	.1838	-.1372	.999416
360	5.5118	.2147	.1869	-.1399	1.00019
370	5.5297	.2024	.1862	-.1478	.999153
380	5.4009	.215	.1911	-.1491	1.00055
390	5.3595	.1876	.1925	-.169	.999993

NMI-pentano+(20%)butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.3745	0	.1861	0	.9999739
310	5.4048	.4574	.1830	.0233	.9999694
320	5.4144	.0399	.1859	-.1685	.9998139
330	5.4022	.1124	.1906	-.2678	.9995586
340	5.4032	.1253	.1901	-.2191	.9996951
350	5.4086	.1523	.1888	-.1404	.9997607
360	5.4067	.1487	.1893	-.1592	.9998153
370	5.4266	.1688	.1906	-.2036	.9999422
380	5.3606	.1456	.1912	-.1728	.999787
390	5.3614	.1483	.1915	-.1809	.9998806

Apéndice B

NMI-pentano+(40%)butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.2006	.4174	.1901	.0270	.9999123
310	5.0428	.0837	.1957	.158	1.000101
320	5.1055	0	.1958	0	.999657
330	5.1749	.0807	.197	-.244	.9997645
340	5.15	.07	.1955	-.2	.992825
350	5.1592	.0608	.1957	-.1564	1.000146
360	5.1545	0	.194	0	.9999731
370	5.1491	0	.1942	0	.9999552
380	5.0378	.1068	.2003	-.0885	.9996195
390	4.9278	.1006	.2074	-.22	.9998937

NMI-(100%)butanol

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.9737	.0379	.1964	.6074	.9998552
310	4.9998	.458	.1964	.0389	.999777
320	5.0081	.4875	.1967	.0299	.9996696
330	4.9831	.4927	.1981	.0259	.999913
340	5.0027	.6551	.1978	.0155	.999688
350	5.0202	.3051	.1971	.034	.9998547
360	5.1697	1.980	.1863	.0184	.9995526
370	5.1129	.4887	.193	.0262	.9995936
380	5.1194	.5672	.1917	.0322	.9996528
390	5.2613	1.836	.179	.0316	.9998796

APENDICE C.1

Datos experimentales del decaimiento de la fluorescencia para NMI+pentano, en función de la temperatura. % es el peso de la componente corta.

NMI+pentano. T=21°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	%
300	6.74	1.15	.1469	.0074	.85
310	6.72	.93	.1475	.0083	.70
320	6.67	.74	.1487	.0108	.70
330	6.71	1.00	.1476	.0086	.80
340	6.71	.77	.1475	.0121	.90
350	6.72	.64	.1474	.0147	.90
360	6.72	.52	.1468	.0247	1.10

NMI+pentano. T=-115°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	%
300	6.44	--	.1553	--	-
310	6.49	1.48	.1524	.0083	1.1
320	6.46	1.09	.1526	.0108	1.4
330	6.51	.99	.1524	.0086	.8.
340	6.52	1.12	.1514	.0121	1.3
350	6.58	.77	.1500	.0147	1.2
360	6.62	.75	.1489	.0247	1.3

APENDICE C.2

Datos experimentales del decaimiento de la fluorescencia para NMI+butanol, en función de la temperatura.

NMI+butanol. T=23°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.9737	.0379	.1964	.6074	.9998552
310	4.9998	.458	.1964	.0389	.999777
320	5.0081	.4875	.1967	.0299	.9996696
330	4.9831	.4927	.1981	.0259	.999913
340	5.0027	.6551	.1978	.0155	.999688
350	5.0202	.3051	.1971	.034	.9998547
360	5.1697	1.9803	.1863	.0184	.9995526
370	5.1129	.4887	.193	.0262	.9995936
380	5.1194	.5672	.1917	.0322	.9996528
390	5.2613	1.8365	.179	.03164	.9998796

NMI+butanol. T=-30°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.2698	.4486	.1678	.2574	.9997421
310	5.2396	.4758	.1772	.15	.9998272
320	5.2237	.4365	.1852	.074	.9997303
330	5.2504	.5257	.1891	.013	.9996848
340	5.258	.3589	.1927	-.0372	.9998655
350	5.2378	.4171	.1965	-.062	1.003368
360	5.2684	.4427	.1969	-.0848	.999807
370	5.2291	.4561	.2003	-.1047	.9996351
380	5.2564	.4773	.201	-.1191	.99969
390	5.335	.4578	.1987	-.1319	.9996806

Apéndice C.2

NMI+butanol. T=-30°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.2698	.4486	.1678	.2574	.9997421
310	5.2396	.4758	.1772	.15	.9998272
320	5.2237	.4365	.1852	.074	.9997303
330	5.2504	.5257	.1891	.013	.9996848
340	5.258	.3589	.1927	-.0372	.9998655
350	5.2378	.4171	.1965	-.062	1.003368
360	5.2684	.4427	.1969	-.0848	.999807
370	5.2291	.4561	.2003	-.1047	.9996351
380	5.2564	.4773	.201	-.1191	.99969
390	5.335	.4578	.1987	-.1319	.9996806

NMI+butanol. T=-40°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.2885	.6621	.158	.2481	.99985
310	5.2875	.6855	.1693	.1525	.9997125
320	5.2961	.7519	.1793	.0663	.9994643
330	5.2902	.8532	.1869	.013	.9998301
340	5.3108	.4973	.1921	-.0416	.999517
350	5.2852	.6332	.1977	-.0712	.9998002
360	5.3021	.6311	.1999	-.0953	.999746
370	5.2747	.6659	.204	-.1148	.9995935
380	5.294	.6959	.2055	-.1263	1.000025

NMI+butanol. T=-50°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.2134	.9723	.1508	.2198	.9998922
310	5.3276	1.0182	.1559	.1663	.9998995
320	5.3699	1.0686	.1678	.0925	.9999194
330	5.4165	.9547	.1787	.0336	1.000006
340	5.6246	0	.1778	0	1.000054
350	5.471	1.0529	.1929	-.0529	.999931
360	5.4102	1.0634	.2014	-.0844	.9998633
370	5.4295	1.0954	.2054	-.1054	.9997642
380	5.4283	1.0908	.2085	-.1208	1.000032
390	5.412	1.1556	.2129	-.1318	.9999068

Apéndice C.2

NMI+butanol. T=-60°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	5.1422	1.3235	.1422	.2028	.9999367
310	5.2592	1.325	.1511	.1548	.9999329
320	5.42	1.5153	.1607	.0848	.9999705
330	5.4044	1.4239	.1773	.0292	.9998634
340	5.6608	0	.1766	0	.9998671
350	5.488	1.4465	.1964	-.0540	.9999602
360	5.4685	1.432	.206	-.0884	.9999222
370	5.4321	1.5242	.2153	-.1112	1.00004
380	5.489	1.5021	.2176	-.1294	.9999831
390	5.4558	1.5477	.2235	-.1418	.9999074

NMI+butanol. T=-70°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.7389	1.6709	.1605	.1429	.9993651
310	5.0628	1.8937	.1517	.1224	.9998156
320	6.112	3.0352	.1022	.1236	.9997972
330	9.0368	4.5924	.0206	.1771	.9996529
340	5.6417	.4187	.1798	-.035	.9997231
350	5.759	1.3175	.1829	-.0408	.999567
360	5.8845	1.5965	.1863	-.0604	.9998537
370	5.9525	1.8745	.1909	-.0729	.9996812
380	6.001	1.971	.1919	-.0776	.9986423
390	6.2081	1.9701	.1832	-.07	.9994169

NMI+butanol. T=-80°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.5988	1.9697	.1828	.08092	1.000049
310	4.7224	1.8309	.1846	.06998	.9998814
320	5.23325	2.9853	.1487	.07423	.9997831
330	10.093	4.8219	.00658	.1935	.9994496
340	5.4865	.29065	.1844	-.04113	.9997562
350	5.7543	.9853	.1782	-.02582	.9999759
360	5.9941	1.3403	.1754	-.03828	1.000059
370	6.2479	1.3001	.16879	-.04196	1.000031
380	6.3195	1.8376	.1728	-.05	1.00013
390	6.5138	1.8772	.16716	-.04734	.9999802

Apéndice C.2

NMI+butanol. T=-90°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.4975	1.1749	.21051	.04527	.9999564
310	4.6678	1.3094	.2021	.04298	.9996403
320	5.2668	4.0131	.1264	.08325	.9998141
330	5.0575	.1492	.1977	0	.9998677
340	5.6343	4.378	.06683	.14238	.9998799
350	4.988	.1426	.2075	-.2475	.9997165
360	5.8958	.6643	.17286	-.0289	.9999497
370	6.1699	.2484	.17234	-.255	.9999786
380	6.372	.27908	.15884	-.04351	.9999858

NMI+butanol. T=-101°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.7031	1.1779	.2053	.02893	.9996231
310	4.7519	1.3146	.20162	.03184	.999935
320	4.9307	2.6722	.19912	.00680	.9999826
330	5.0100	.2799	.20105	-.02599	.9999916
340	5.207	.2861	.19383	-.03254	.999963
350	5.3463	.9386	.18986	-.01608	.9999558
360	5.5893	.4797	.18017	-.01472	.999963
370	5.7271	.2425	.17659	-.0469	.9999845

NMI+butanol. T=-115°C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.7911	.353	.19841	.1393	.9997751
310	5.2585	3.6807	.139	.073	.9996226
320	4.5189	5.9225	.1649	.043	.9998341
330	4.9318	0	.2027	0	.9996759
340	5.1174	3.1463	.1789	.0268	.9998237
350	5.249	3.679	.156	.0488	.9983792
360	5.5894	3.8848	.1245	.0782	.9996716
370	6.0748	3.8574	.0937	.1116	.9996946
380	5.9189	3.369	.116	.0930	.9999768
390	5.9189	3.369	.116	.093	.9999094

Apéndice C.2

NMI+butanol. T=-155 °C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	4.9402	0	.2024	0	.9998965
310	4.9169	0	.2033	0	.9996058
320	4.8884	0	.2045	0	.9996778
330	4.87	0	.2053	0	.999811
340	4.8756	0	.2051	0	.9999855
350	4.8051	0	.2081	0	.9999413
360	4.8066	0	.208,	0	.9997728
370	4.721	18.244	.2065	.0013	.9986037
380	4.6604	14.6114	.2064	.0025	.9984351
390	6.9469	4.2578	.0371	.1742	.9994388

NMI+butanol. T=-166 °C

λ_{obs}	τ_1	τ_2	α_1	α_2	f
300	0	4.9701	0	.2012	.9999841
310	0	5.0411	0	.1983	.9996502
320	0	5.013	0	.1994	.9995922
330	0	4.9735	0	.201	.9996735
340	4.4379	5.8596	.1274	.0744	1.001343
350	4.1458	5.504	.08009	.1213	.9996724
360	4.0522	5.7981	.09878	.1034	.9997998
370	4.0854	6.197	.1223	.08068	.9996184
380	4.206	6.6936	.1444	.05864	.9998591
390	3.3978	6.07315	.09187	.11325	.9999402

BIBLIOGRAFIA

- [Al73] O. Alamedine: *Tesis doctoral*. Universidad de Burdeos, (1973).
- [AmBu73] A.T.Amos, B.L.Burrows: *Adv. Quantum Chem.* 7, 289-313 (1973).
- [ASa13] H.Abraham, P.Sacerdote: *Recueil de Constantes Physiques* (Gauthier-Villars, Paris 1913).
- [Ba64] S.Basu: *Adv. Quantum Chem.* 1, 145-168 (1964).
- [BaCha91] B.Bagchi, A.Chandra: *Advances in Chemical Physics* 80, 1-126 (1991).
- [BruHy92] M.Bruehl, T.Hynes: *J. Physical Chem.* 96, 4068-4074 (1992).
- [DanCo55] W.Dannhauser, R.H.Cole: *J. of Chemical Physics* 23(10), 1762-1766 (1955).
- [DeTo83] R.P.DeToma: *Time Resolved Fluorescence Spectroscopy in Biochemistry and Biology* 69(A), 393-410 (Cundall-Dale, N.Y. 1983).
- [DutDo90] G.B.Dutt, S.Doraiswamy, N.Pariasamy, B.Venkataraman: *J.ChemicalPhys.* 93(12) 8498-8513 (1990).

Bibliografía

- [EsHer94] J.L.Escudero, M.Hernández, E.Martínez, T.Montoro: *Physical Rev. E. (Enviado)* (1994).
- [EsMon85] J.L.Escudero, T.Montoro, A.L.Campillo: *J. of Luminescence* **33**, 435-446 (1985).
- [GiMe90] U.Giorgianni, A.M.Mezzasalma, G.Mondio, G.Saitta: *Il Nuovo Cimento* **12(12)**, 1697-1698 (1990).
- [GryWi88] I.Gryczynski, W.Wicz, M.L.Johnson, J.R.Lakowicz: *Biophysic. Chem.* **32**, 173-185 (1988).
- [HerEs92] M.Hernández, J.L.Escudero, A.L.Campillo, E.Martínez, T.Montoro: *Laser Chemistry* **12**, 65-73 (1992).
- [HerEs94] M.Hernández, J.L.Escudero, E.Martínez, T.Montoro: *Pure & Applied Optics* **3**, 659-663 (1994).
- [Ili87] P.Ilich: *Canadian J. Spectroscopy* **32**, 19-27 (1987).
- [JarGi91] W.Jarzeba, G.C.Walker, A.E.Johnson, P.F.Barbara: *Chemical Phys.* **152**, 57-68 (1991).
- [KaMar79] A.Kadiri, M.Martineaud, C.Cazeau: *Chemical Phys. Letters* **65**, 484-490 (1979).
- [KawKa73] A.Kawski, G.Karcz: *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl 3 21*, 289 (1973)
- [KiMa80] D.Kivelson, P.A.Madden: *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31**, 523-558 (1980).
- [LaFei77] N.Lasser, J.Feitelson, R.Lumry: *Israel J. of Chemistry.* **16**, 330-334 (1977).

Bibliografía

- [LaGla86] H.Lami, N.Glasser: *J. Chemical Phys.* **84**(2), 597-604 (1986).
- [Lan35] *Landolt-Börnstein*. EbIII, Vol 97a, 397 (Springer, Berlin 1935)
- [MaBak70] Y.T.Mazurenko, N.G.Bakhshiev: *Optic Spectrosc.* **28**, 490-494 (1970).
- [MaFle87] M.Maroncelli, G.R.Fleming: *J. Chemical Phys.* **86**, 6221-6239 (1987).
- [MarEs86] E.Martínez, J.L.Escudero, A.L.Campillo: *J. Molecular Struc.* **143**, 317-320 (1986).
- [MarKa78] M.Martineaud, A.Kadiri: *Chemical Phys.* **28**, 473-479 (1978).
- [MarMon90] E.Martínez, T.Montoro, A.L.Campillo, J.L.Escudero: *Spectrochimica Acta* **46**(A), 845 (1990).
- [MaTo64] N.Mataga, Y.Torihashi, K.Ezumi: *Theor. Chim. Acta* **2**, 158 (1964).
- [MePhi83] S.R.Meech, D.Phillips, A.G.Lee: *Chemical Phys.* **80**, 317-328 (1983).
- [MePhi87] S.R.Meech, D.Phillips: *J. Chemical Soc. Faraday Trans. 2*, **83**(11), 1941-1956 (1987).
- [MidSu69] J.Midwinter, P.Suppan: *Spectrochimica Acta* **25**(A), 953-958 (1969).
- [MonCha88] T.Montoro, M.chabbert, J.Tyrzyk, H.lami: *J. Chemical Phys.* **89**(5), 2712-2719 (1988).

Bibliografía

[MonJou83] T.Montoro, C.Jouvet, A.L.Campillo, B.Soep: J. Physical Chem. 87(19), 3582-3584 (1983).

[NaBre87] V.Nagarajan, A.M.Brearily, T.Kang, P.F.Barbara: J. Chemical Phys. 86(6), 3183-3196 (1987).

[PhiDra85] D.Phillips, R.C.Drake, D.V.O'Connor, R.L.Christensen: *Analytical Instrumentation* 14(3,4), 267-292 (Marcel Dekker, N.Y.1985).

[RaBa94] S.Ravichandran, B.Bagchi: J. Physical Chem. 98, 2729-2731 (1994).

[Ri93] R.Richert: Chemical Phys. Letters 216, 223-227 (1993).

[Si88] J.D.Simon: Acc. Chem. Res. 21, 128-134 (1988).

[Shi72] M.Shinitzky: J. Chemical Phys. 56(12), 5979-5981 (1972).

[SkaRa80] B.Skalski, D.M.Rayner, A.G.Szabo: Chemical Phys. Letters 70(3), 587-590 (1980).

[Su87] P.Suppan: J. Chemical Soc. Faraday Trans. 87(1), 495-509 (1987).

[Su88] P.Suppan: Faraday Discuss. Chem, Soc. 85, 173-184 (1988).

[SuFu77] S.Suzuki, T.Fujii, A.Imai, H.Akahori: J. Physical Chem. 81(16), 1592-1598 (1977).

[SuKle89] A.Suwaiyan, K.A.Klein: Chemical Phys. Letters 159(2,3), 244-250 (1989).

[SuSi89] S.Su, J.D.Simon: J. Physical. Chem. 93, 753-758 (1989).

Bibliografia

[Wa83] Ph.Wahl: *Time Resolved Fluorescence Spectroscopy in Biochemistry and Biology* 69(A), 497-522 (Cundall-Dale, N.Y. 1983).

[WalBed67] M.S.Walker, T.W.Bednar, R.Lumry: *J. Chemical Phys.* 47(3), 1020-1028 (1967).

[War83] W.R.Ware: *Time Resolved Fluorescence Spectroscopy in Biochemistry and Biology* 69(A), 23-58 (Cundall-Dale, N.Y. 1983).

[Wo87] P.G.Wolynes: *J. Chemical Phys.* 86, 5133-5136 (1987).

[ZwHy83] G. van der Zwan, J.T.Hynes: *Chemical Phys. Lett.* 101, 367-371 (1983).

[ZwHy85] G. van der Zwan, J.T.Hynes: *J. Physical Chem.* 89, 4181-4188 (1985).