
Dinamika Ultraazkarrak Molekula Isolatu, Molekula-Bilduma eta Disoluzioetan: *Fase isolatu eta kondentsatuaren arteko lotura*

Doktoretza-tesia

Iker Lamas Frejo

Zuzendariak:

Asier Longarte Aldama

Raúl Montero Santos

Kimika Fisikoa Saila
Euskal Herriko Unibertsitatea
Leioan, 2021

Iker Lamas-ek Euskal Herriko Unibertsitateko ikertzaileak prestatzeko doktoretza aurreko kontratua izan zuen. Ikerketa hau Espainiako Ekonomia eta Lehiakortasun Ministerioak (CTQ2015-68148-C2-1-P eta PGC2018-098561-B-C21) eta Eusko Jaurlaritzako Ekonomiaren Garapen eta Lehiakortasun sailak (PIBA18-11 eta IT1162-19) finantziatu zuen. Eskerrak ere SGIker Laser zerbitzuari.

Aurkibidea

1. Sarrera	1
1.1. Molekulen Dinamika Ultraazkarra.....	3
1.1.1. Uhin-paketeen Dinamika	4
1.1.2. Ponpaketa-Zunda Metodoak	4
1.1.3. Born-Oppenheimer Hurbilketa	6
1.1.4. Franck-Condon Printzipioa	7
1.1.5. Ebakidura Konikoak	10
1.2. Molekulen Lasaikuntza Prozesuak.....	12
1.2.1. Lasaikuntza Ez-Erradiatzaileak.....	13
1.2.1.1. Bibrazio-Lasaikuntza.....	13
1.2.1.2. Barne Aldaketa	14
1.2.1.3. Sistemen arteko Gurutzaketa	14
1.2.1.4. Fotodisoziazioa	15
1.2.1.5. Tunel Efectua.....	15
1.2.2. Lasaikuntza Erradiatzaileak	15
1.2.2.1. Fluoreszentzia	16
1.2.2.2. Fosforeszentzia	16
1.3. Fotoegonkortasuna	16
1.4. Fotobabespena.....	18
1.5. Helburuak.....	19
1.6. Tesiaren Egitura	20
1.7. Erreferentziak.....	20
2. Sistema Esperimentala eta Metodologia	29
2.1. Sarrera	31
2.2. Femtosegundoko Laser Iturria	31
2.3. Gas-Egoerako Esperimentuak.....	34
2.3.1. Denboren Araberako Ioi-Etekinaren Espektroskopia	34

2.3.2. TR-IY Sistema Esperimentalak	35
2.3.2.1. Masa Espektrometroa	35
2.3.2.2. Atzerapen Lerroa	37
2.3.2.3. Optika	37
2.3.2.4. Sinkronizazioa	38
2.3.2.5. Datuen tratamendua eta analisisa	38
2.3.3. Denboraren Araberako Ioiien Despopulazioa	38
2.3.4. TR-ID Sistema Esperimentalak	39
2.4. Fase Kondentsatuko Esperimentuak	40
2.4.1. Xurgapen Iragankorreko Espektroskopia.....	40
2.4.1.1. Oinarritzko Egoeraren Xurgapena	42
2.4.1.2. Igorpen Estimulatua.....	42
2.4.1.3. Kitzikatutako Egoeraren Xurgapena.....	42
2.4.1.4. Fotoproduktuen Xurgapena	42
2.4.2. TA Sistema Esperimentalak.....	43
2.4.2.1. Ponpaketa Pultsuak.....	43
2.4.2.2. Zunda Pultsuak	44
2.4.2.3. Lagin Likidoak.....	45
2.4.2.4. Detekzioa	46
2.4.2.5. Sinkronizazioa eta Datuen Eskurapena.....	47
2.4.2.6. Datuen Azterketa	47
2.4.2.7. Denbora-Bereizmena	48
2.4.3. Denboraren Araberako Fluoreszentzia.....	51
2.4.4. FuC Sistema Esperimentalak	52
2.5. Metodologia Konputazionala.....	53
2.5.1. Seinalearen Doikuntza	53
2.5.1.1. Uhin-luzera Bakarreko Trantsitorioak	53
2.5.1.2. Denboraren eta Maiztasunaren Araberako Datuak.....	54
2.5.2. <i>Ab initio</i> Kalkuluak	55
2.6. Erreferentziak.....	56

3.	Azaindolen Dinamika Gas-Egoeran.....	61
3.1.	Sarrera	63
3.2.	Metodo Esperimentalak	64
3.2.1.	7-AI Homoklusterren Sorkuntza	65
3.3.	Metodo Konputazionalak	66
3.4.	Emaitzak eta Eztabaida	67
3.5.	Ondorioak.....	78
3.6.	Informazio Osagarria	80
3.6.1.	Kalkulatutako Kitzikapen Polarizazioa.....	80
3.6.2.	Puntu Kritikoen TD-DFT Energiak	80
3.6.3.	5-AI, 6-AI eta 7-AI-ren TD-DFT Lasakuntza Bideak	81
3.6.4.	Kalkulatutako Puntu Kritikoen Egiturak.....	82
3.6.5.	L_a/L_b Gurutzaketa 7-AI-rentzako	83
3.6.6.	7-AI-ren REMPI Espektroa	83
3.7.	Erreferentziak.....	83
4.	Azaindolen Dinamika Disoluzioan	89
4.1.	Sarrera	91
4.2.	Metodo Esperimentalak	92
4.3.	Metodo Konputazionalak	93
4.4.	Emaitzak eta Eztabaida	94
4.4.1.	Kalkulu Teorikoak	94
4.4.2.	Erregimen Geldikorreko Neurketak.....	96
4.4.3.	Denboraren Araberako Neurketak	100
4.4.3.1.	Azetonitriloazko Disoluzioak	101
4.4.3.2.	Diklorometanoazko Disoluzioak	106
4.4.3.3.	Metanolezko Disoluzioak	108
4.5.	Ondorioak.....	111
4.6.	Informazio Osagarria	112
4.6.1.	AI-en FuC Neurketak 300 nm-ko Kitzikapenarekin.....	112
4.7.	Erreferentziak.....	112

8. Ondorioak eta Aurrera Begirako Ikuspegiak.....	119
8.1. Laburpena.....	121
8.2. Etorkizunerako Ildoak.....	124
8.2.1. Azaindolen Fotofisika.....	124
8.2.2. Anilina eta Bere Deribatuen Fotofisika Disoluzioetan	125
8.2.3. Fotobabesleak.....	126
8.3. Erreferentziak.....	126

1 . SARRERA

1.1. Molekulen Dinamika Ultraazkarra

Espektroskopia argia eta materiaren arteko elkarrekintza aztertzen duen arloa da eta ezinbesteko tresna bilakatu da sistema molekularren egitura eta dinamika ulertzeko. Lehen terminoak molekula egonkorren antolaketa atomikoa arautzen duten elkarrekintza nagusien karakterizazioarekin zerikusia duen bitartean, bigarrenak sistemak denboran zehar pairatzen dituen aldaketak ikertzen ditu. Izan ere, dinamikan hainbat mekanismo fotokimiko eta fotofisiko behatzen dira, hala nola, elkarrekintza inter- eta intramolekularrak, egoera kitzikatuen arteko energia transferentzia edota errektibotasun kimikoa. Elkarrekintza hauek mekanika kuantikoaren bidez deskribatzen dira, arlo teoriko honek metodo semiklasikoak erabiltzen baititu emaitza esperimentalak azaldu zein iragartzeko.

Dinamika molekularren sustraia XIX. mendean sortu zen, Arrheniusek, 1889an, temperaturak erreakzio kimikoetan duen eragina deskribatu zuenean, aktibazio energia eta erreakzioaren faktore aurre-esponentziala erabiliz.¹ XX. mendean, ekarpen ugari egin ziren, esparru teorikoetan eta esperimentaletan: Alde batetik, 1913an Bohrrek hidrogeno atomoaren eredua² burutu zuen eta 1926an Schrödingerrek mekanika kuantikoa garatu zuen, De Broglie eta Heisenbergekin uhin-partikula dualtasuna³ eta ziurgabetasun printzipioa,⁴ hurrenez-hurren, zabaldu izan ostean. Gainera, Eyringek eta Polanyik, 1931n, metodo erdi-enpiriko bat garatu zuten, Heitler-London teoriaraino oinarritua, hiru atomoko erreakzio baten energia potentzialeko gainazala eraikitzeke.⁵ Ondoren, Eyring eta Evansek, eta Polanyik, bere aldetik, trantsizio egoeraren teoria garatu zuten.⁶ Beste alde batetik, 1949an, Norrish, Eigen eta Porterrek erreakzio azkarrak eta mikrosegundo ($1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{ s}$) gutxi bizitzen diren bitartekariak aztertzeke metodo berriak inplementatu zituzten, bereziki flash fotolisi teknikaren bidez.⁷⁻⁸ Dena den, higadura nuklearra zein elektronikoa denbora errealean ikertzeke denbora-bereizmen handiagoa duten teknika ultraazkarrak behar dira.

Lehen laser iturriak 1960ko hamarkadaren hasieran eraikiak izan ostean, iraupen laburragoak zituzten pultsuak eskuragarri bilakatu ziren, dinamika bizkorragoen behaketa bermatuz.⁹ 1974an, femtosegundoko ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) pultsuak sortzeke gai zen lehenengo laserra sortu zen.¹⁰ Hau dinamika molekularren arloan urrats iraultzaile bat izan zen, denbora-escala honetan lotura kimikoen antolakuntza burutzen delako. Zentzu honetan, Ahmed Zewail sistema molekularren behaketan aitzindaritzat kontsideratzen da,

molekula ugari aztertu zituelako ponpaketa-zunda metodoen bidez, sistema diatomiko eta triatomiko sinpleetatik, hala nola ICN,¹¹⁻¹² NaI¹³⁻¹⁵ edo I₂,¹⁶⁻¹⁷ molekula handiago eta konplexuagotara.¹⁸⁻²⁶ Hori dela eta, Zewailek 1999an Nobel Saria irabazi egin zuen *Femtokimikaren* funtsa sustatzeagatik.²⁷ Gaur egun, attosegundoko (1 as = 10⁻¹⁸ s) laser pultsuak sortzea lortu egin da harmoniko altuen generazioen bitartez, elektroien dinamika ikustatzea ahalbidetuz.²⁸⁻³¹

Lanabes hauetan oinarriturik, tesi honen helburu nagusia biologikoki garrantzitsuak diren molekulan lasaikuntza-dinamika gas-egoeran zein disoluzioan fs-ko denboraren araberako ponpaketa-zunda tekniken bidez aztertzea da. Hurrengo ataletan, ikerturiko dinamika molekularren oinarritzko printzipio eta funtsezko kontzeptuen gaineko azalpen bat ematen da, lortutako helburuen deskribapen labur batekin batera.

1.1.1. Uhin-paketeen Dinamika

Molekula baten portaera fotodinamikoa uhin-paketeen bidez deskriba daiteke. Femtosegundoko laser pultsuek espektro zabalak erakusten dituzte bere iraupen laburra dela eta, ziurgabetasun printzipioak ondorioztatzen duen moduan.^{4, 32} Denbora eta energiaren arteko erlazio honek fs-ko laser pultsu batentzat energia profil zabal bat dagokiola adierazten du, eta beraz, pultsu horrek kitzikapen elektronikoa gertatzerakoan bibrazio-maila ugari kitzikatuko ditu, hau da, bibrazioko uhin-pakete bat, $\Psi(x,t)$, eratuko da. Beraz, matematikoki uhin-paketea zenbait maila molekularren arteko superposizio lineala bezala espresa daiteke.³³⁻³⁵

$$\Psi(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \exp\left(-i \left[\frac{E_n t}{\hbar} + \phi_n \right]\right) \psi_n(x) \quad (1.1)$$

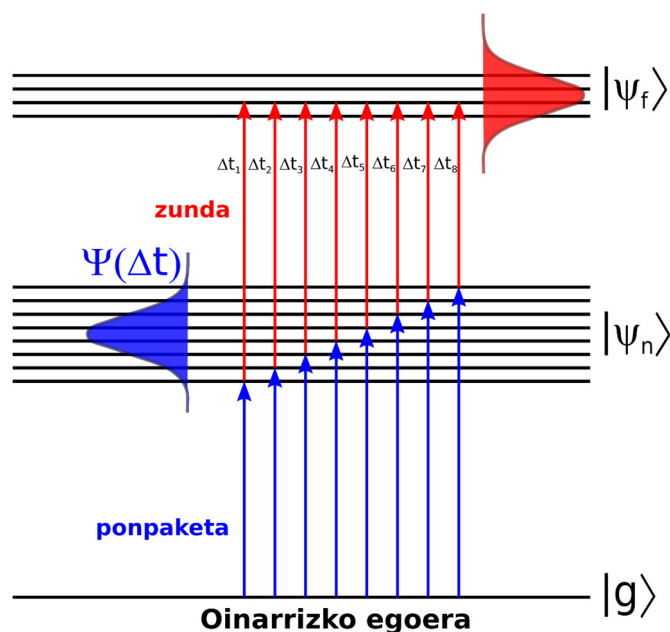
non ψ_n Hamiltondarraren balio propioa den, eta energia (E_n), anplitude (a_n) eta denboraren menpe dagoen fase (ϕ_n) espezifiko batzuk dituen. Fotokitzikapenaren ostean, uhin-paketea modu aske batean igaroko da dagokion energia potentzialeko gainazaletik. Anplitudearen balioan beherakada bat somatuko da bi egoeren arteko akoplamendu elektronikoa eta, beraz, populazioaren transferentzia energia-maila baxuagoetara gertatzen baldin bada. Ponpaketa-zunda teknikaren bidez uhin-paketearen eboluzioa jarraitu daiteke, hau denbora-atzerapen ezberdinetan azken egoera batera proiektatuz.

1.1.2. Ponpaketa-Zunda Metodoak

Ponpaketa-zunda metodoek denboran-ebatzitako teknika espektroskopikoen oinarria

osatzen dute.²⁷ Detektagailu optoelektronikoek denbora-bereizmen nahikorik erakusten ez dutenez, laser pultsu ultralaburrak erabiltzen dira sub-pikosegundoetako ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) eskalan burutzen diren prozesuak hasteko (aldi berean molekula multzo baterako) eta euren eboluzioa jarraitzeko. 1.1. Irudiak ponpaketa-zunda teknikaren oinarrizko kontzeptua uhin-paketearen ikuspuntutik irudikatzen du.³⁶ Metodo honetan, lehenengo eta behin, ponpaketa (*pump*) pultsuak aztertu nahi den sistema molekularra nahi den egoera elektronikora kitzikatzen du eta hori dela eta, prozesu fotodinamikoa hasten da non sorturiko uhin-paketea dagokion energia potentzialeko gainazaletik mugitzen den. Ostean, zunda (*probe*) pultsu batek sistemaren eboluzioa denbora-atzerapen (Δt) ezberdinetan aztertzen du. Modu honetan, sistemak pairatzen dituen aldaketa fotofisiko eta fotokimikoak ponpaketa-zunda denborarekiko behatu daitezke.

Testuinguru honetan, ponpaketa-zunda seinale gisa detektatzen den behagaiaren arabera, fs-ko denboraren araberrako teknika ugari ezberdindu daitezke. Adibidez, gas-egoeran burutzen direnean esperimentuak, molekulen fragmentu kargatuak edota elektroï askeak detektatu ahal dira.³⁷⁻⁴⁴ Aldiz, disoluzioekin lan egitean, absorbantziaren edota igorpenaren aldaketa kitzikapenaren ondoren neurtu daitezke.⁴⁵⁻⁴⁷ Tesi honetan erabilitako metodo espektroskopikoen oinarrizko kontzeptuak hurrengo kapituluaz azalduko dira.



1.1. Irudia Ponpaketa-zunda metodoa: ponpaketa pultsuak uhin-pakete bat oinarrizko egoeratik sortzen du $t = 0$ denean. Ondoren, uhin-paketea amaiera egoera espezifiko batera proiektatzen da zunda pulsuaren bidez denbora-atzerapen (Δt) ezberdinetan, burutzen ari den prozesuaren detekzioa ahalbidetuz. Erreferentzia 36-tik egokitua.

1.1.3. Born-Oppenheimer Hurbilketa

Uhin-paketeen dinamika modu klasikoan Born-Oppenheimer hurbilketa erabiliz deskribatzen da.⁴⁸⁻⁴⁹ Elektroiak nukleoak baino hiru magnitude-ordena arinagoak ($m_{\text{protoi}}/m_{\text{electroi}} \approx 1836$) direnez, onartu daiteke elektroien mugimendua bat-batekoa dela higidura-nuklearra ematen den denbora-eskalarekiko. Hori dela eta, elektroien eta nukleoaren mugimendua bereiz daitezke.

Edozein sistema molekularren uhin-funtzio eta energiak deskribatu ahal dira Schrödinger-en ekuazioa ebatziz:⁵⁰⁻⁵¹

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1.2)$$

non ψ molekula baten uhin-funtzioa den. Funtzio hau elektroien (r) eta nukleoaren (R) koordinatuen menpekua da. Era berean, E sistemaren energia totala da eta \hat{H} hamiltondar funtzioa adierazten du, zein sistemaren energia zinetiko eta potentzialen arteko batura den, 1.3. Ekuazioan ikusten den moduan.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (1.3)$$

Espresio honetan, \hat{T}_e eta \hat{T}_n elektroien eta nukleoaren energia zinetikoak dira hurrenez-hurren. Elektroien artean zein nukleoaren artean ematen den alderapen coulombikoa \hat{V}_{ee} eta \hat{V}_{nn} terminoek kontuan hartzen dituzte; ostera, \hat{V}_{en} terminoak elektroien eta nukleoaren arteko erakarpen coulombikoa errepresentatzen du. Aipagarria da 1.3. Ekuazioan spin-orbita elkarrekintza (SOC, *spin-orbit coupling*) bezalako beste termino batzuk ez direla kontuan hartu.

Beraz, Born-Oppenheimer hurbilketak mugimendu nuklearra era elektronikoa bereizten dituzenez, molekularren uhin-funtzio totala hurrengo eran adieraz daiteke:⁵⁰⁻⁵¹

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\psi_n(R) \quad (1.4)$$

non ψ_e eta ψ_n uhin-funtzio molekularren osagai elektronikoa eta nuklearra diren hurrenez-hurren. FaktORIZAZIO HONEK termino elektronikoa eta nuklearra bananduta daudela onartzen du eta ondorioz, Schrödinger-en ekuazioa termino bakoitzerako ebaztea ahalbidetzen du. Horrela, 1.5. Ekuazioan adierazten den moduan, molekularren energia totala termino nuklearra (E_n) eta elektronikoa (E_e) arteko batura izango da.

$$E = E_n + E_e \quad (1.5)$$

Era berean, kontuan hartu behar da uhin-funtzio nuklearra are gehiago faktORIZATU

daitekeela bibrazio (ψ_v) eta errotazio (ψ_r) osagaietan errore-zurrunaren hurbilketa kontuan hartzen baldin bada:⁵²

$$\psi_n(R, \theta, \phi) = \psi_v(R)\psi_r(\theta, \phi) \quad (1.6)$$

Gauzak horrela, Schrödinger-en ekuazio elektronikoa modu honetan adieraz daiteke:⁵⁰⁻⁵¹

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.7)$$

non

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (1.8)$$

nukleo finkoentzat \hat{T}_n zero baita, eta \hat{V}_{nn} , aldiz, konstante bat delako.

\hat{V}_{en} terminoa koordenatu nuklearren menpe dagoenez, ψ_e eta E_e ere bai, baina aldagai parametrikok kontsideratu ahal dira koordenatu nuklearrak geldikorrek direla onartzen baita.

Bestetik, nukleoen mugimendua Schrödinger-en ekuazio nuklearraren bidez deskribatzen da:⁵⁰⁻⁵¹

$$\hat{H}_n \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.9)$$

non

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e \quad (1.10)$$

Ondorioz, hurbilketa adiabatiko honek energia potentzialeko gainazalak eraikitzea bermatzen du, energia elektronikoren ekarpena behin eta berriz konfigurazio nuklear ezberdinentzat kalkulatu, Schrödinger-en ekuazio elektronikoa erabiliz. Dena den, molekula poliatomikoentzat oso zaila da energia potentzialeko gainazalak aurreikustea, atomo kopuru (N) handia duen sistema batean askatasun-gradu asko baitaude. Izan ere, $3N - 6$ koordenatu beharrezkoak dira molekula poliatomiko ez-lineal batean ($3N - 5$ molekula linealetarako) energia potentzialeko gainazala eraikitzeko. Hori dela eta, orokorrean dimentsio bakarreko kurba bat, energia potentzialeko ebaketa (PEC, *potential energy cut*) deritzona, kalkulatu da kitzikatutako egoeraren dinamika aztertzeko eta denboran-ebatzitako esperimenduaren interpretazioa gidatzeko. PECak enpirikoki eraiki daitezke energia potentzial funtzio ezberdinen bitartez, baina gehien erabiltzen dena Morse potentziala da.⁵³

1.1.4. Franck-Condon Printzipioa

Franck-Condon printzipioak bibrazio-trantsizioen intentsitate-banaketa xurgapen edota

emisio prozesuetan azaltzen du.⁵⁴⁻⁵⁶

Trantsizio baten intentsitatea bibrazio-mailen populazioaren araberakoa da, eta trantsizio-momentu dipolarraren (μ_{if}) karratuarekiko proportzionala da:^{50, 57}

$$I \propto |\mu_{if}|^2 \quad (1.11)$$

non trantsizio-momentu dipolarra hurrengo eran adieraz daiteke Born-Oppenheimer hurbilketa kontuan hartzen bada:

$$\mu_{i \rightarrow f} = \int \psi_{fe}^* \hat{\mu}_e \psi_{ie} d\tau_e \int \psi_{fn}^* \psi_{in} d\tau_n \quad (1.12)$$

Espresio honetan, ψ_i hasierako egoeraren uhin-funtzioa da, ψ_f^* amaierako egoeraren uhin-funtzio konjugatua da eta $\hat{\mu}_e$ momentu dipolarraren operadorea da. Ikusi daitezkeen e eta n azpiindizeek osagai elektroniko era nuklearrei erreferentzia egiten diote hurrenez-hurren.

Beraz, 1.12. Ekuazioko terminoek hautaketa-arauak zeintzuk diren definitzen dituzte, hau da, zein trantsizio baimenduta eta zeintzuk debekaturik dauden zehazten dute. Gainera, trantsizio bat formalki baimenduta egongo da termino guztiak zero ez badira. Lehenengo integralaren bidez hautaketa-araua elektronikoak definitzen dira. Hauek egoera elektronikoen simetria propietatetik eratorriak dira. Izan ere, trantsizio elektroniko bat gerta dadin, hasierako egoeraren (Γ_i), momentu dipolarraren (Γ_μ) eta amaierako egoeraren (Γ_f) irudikapen erreduzigarrien arteko produktuak molekularen talde puntual espezifikoaren irudikapen guztiz simetrikoa izan behar du, 1.13. ekuazioan zehazten den moduan.^{50, 57}

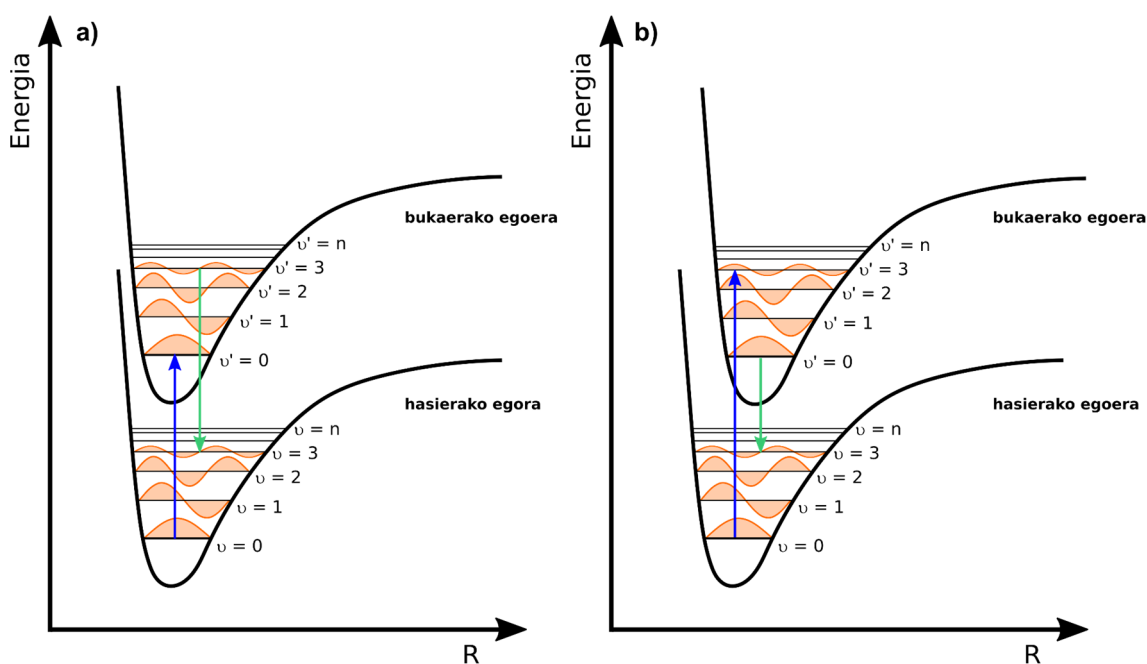
$$\Gamma_i \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_f \supseteq A \quad (1.13)$$

Hori dela eta, hautaketa-arau elektronikoak izaera bereko orbitalen arteko trantsizioak formalki baimenduta daudela ezartzen du. Adibidez, $\pi^* \leftarrow n$ edo $\sigma^* \leftarrow \pi$ trantsizioak optikoki ilunak direla esaten ohi da, hau da, trantsizio oso ahulak direla, osziladore-indar oso txikiekin ($f \ll 1$), eta ondorioz formalki debekatuak. Aldiz, $\pi^* \leftarrow \pi$ trantsizioak optikoki distiratsuak dira ($f \sim 1$). Modu berean, baimenduta dauden trantsizioetan spin elektronikoaren anizkoiztasun totala ez da aldatu behar ($\Delta S = 0$) spin hautaketa-arauaren dela eta. Horregatik, singlete – triplete trantsizioak formalki debekaturik daude, SOC handia ahalbidetzen duen karga nuklear handiko atomo bat ez baldin badago.^{50, 57}

1.12. Ekuazioaren bigarren terminoa bibrazio-egoeren arteko gainezartze integrala da eta bere balio karratuari Franck-Condon faktorea (S) deritzogu:^{52, 57}

$$|S(\nu_f, \nu_i)|^2 = \left| \int \psi_{f\nu}^* \psi_{i\nu} d\tau_n \right|^2 \quad (1.14)$$

Franck-Condon printzipioaren arabera, trantsizio elektronikoa bat-batean gertatzen denez, posizio nuklearrak konstante mantenduz, probabilitate handieneko trantsizio bibrazionala hasierako eta bukaerako egoeren uhin-funtzioen arteko gainezarpen handiena baimentzen duena izango da, Franck-Condon trantsizioa edo trantsizio bertikala deritzona. 1.2 irudian, hain zuzen, ikusi daiteke zelan trantsizio elektronikoen batean, hasierako eta amaierako egoera elektronikoen energia potentzialeko gainazalen topologiak trantsizio bertikalean eragin zuzena duen. Izan ere, hasierako eta bukaerako egoera elektronikoen potentzialak antzekoak badira, trantsizio bertikala hasierako egoeraren $\nu = 0$ mailatik bukaerako egoera elektronikoen $\nu' = 0$ mailara izango da, 1.2a irudian adierazten denez. Aldiz, kitzikatutako egoeraren energia minimoko geometria eta hasierako egoerarena ezberdinak direnean, probabilitate handieneko trantsizioan populazioa bibrazio-maila altuagoetara doa, 1.2b irudian ikusi daitekeen moduan.



1.2. Irudia Franck-Condon printzipioa: Gezi urdinak hasierako egoetatik bukaerako egoera elektronikora ematen den trantsizio bertikala adierazten du. Energia potentzialeko kurbak lerrokaturik baldin badaude (a) xurgapen intentsuena $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 0$ trantsizioa izango da. Ostera, potentzialak ezberdinak badira (b) kitzikapena bibrazio-maila altuagoetara helduko da, adibidez, kasu honetan $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 3$ trantsiziora. Era berean, gezi berdeak emisio bertikala adierazten du.

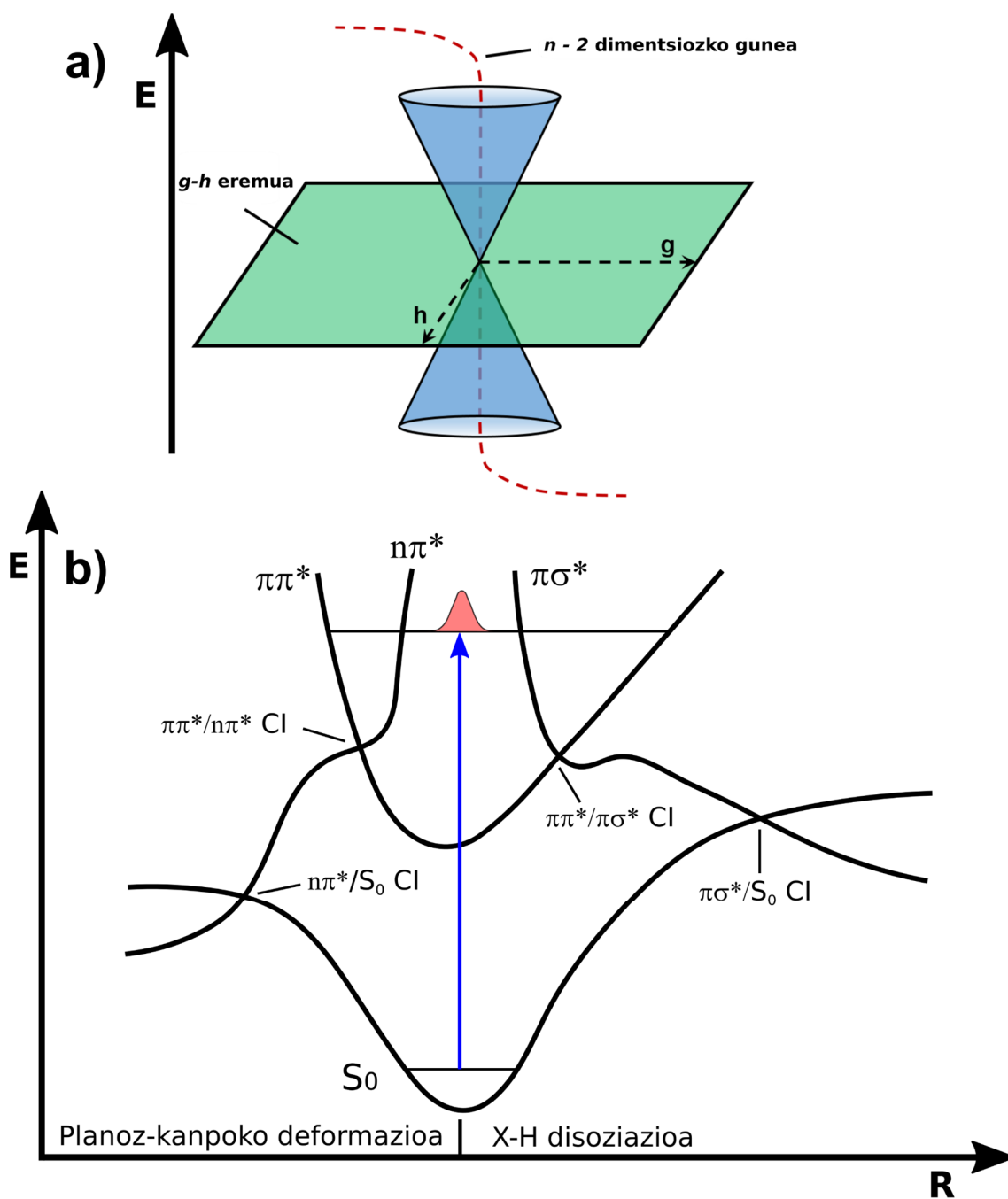
1.1.5. Ebakidura Konikoak

Lehen esan dugun moduan, Born-Oppenheimer hurbilketak elektroik eta nukleoen mugimendua banantzen ditu; hala ere, kasu batzuetan hurbilketa hau ez da betetzen eta horren ondorioz prozesu ez-adiabatikoak agertzen dira, non nukleoak eta elektroiak estuki lotuta dauden.⁵⁸⁻⁶⁰ Ebakidura konikoak (CI, *conical intersection*) fenomeno honen adibide bikaina dira. Bi egoera elektroniko edo gehiago degeneratuta daudenean, energia potentzialeko gainazalen arteko ebakipuntuari CI esaten zaio. Aipagarria da CI benetan $n - 2$ dimentsioko gune bat dela. Degenerazioa betetzen den espazio honi ere hiperlerro deritza, loturik dauden puntu kopuru infinitu gisa ikusi daiteke eta.⁶¹⁻⁶⁵ Ondorioz, sistema poliatomikoetan $n = 3N - 6$ koordenatu nuklear daudenez, $3N - 8$ dimentsiozko azpierrezu bat beharrezkoa da degenerazio-puntua sortzeko. Dena den, hainbat kasutan $3N - 8$ dimentsiozko azpierrezua sortzea ezinezkoa da, adibidez sistema diatomikoetan. Hori dela eta, CI bat izan beharrean saihesturiko gurutzaketa bat dute.

Degenerazio puntua dagoen azpierrezuari orokorrean eremu dibergentea (edota $g-h$ eremua) deritza, eta degenerazioa non galtzen den definitzen du. Plano hau $n - 2$ dimentsiozko CI hiperlerroarekiko ortogonal da. 1.3a. irudian bi dimentsioetako azpierrezu batean kokaturik dagoen CI ikusi daiteke. Kasu honetan, degenerazio-puntuaren topografiak kono bikoitz baten forma hartzen du. Irudian agertzen diren g eta h bektoreak, gradiente-diferentzia eta akoplamendu-deribatua bektoreak dira hurrenez-hurren. h bektoreak bi egoera elektronikoen arteko akoplamendu ez-adiabatikoaren indarra adierazten duen bitartean (indar hori bi egoera elektronikoen artean dagoen energia diferentziarekiko alderantzi proportzionala delarik), g bektoreak gurutzatze-puntura daraman gradientearen berri ematen du.⁶² Bektore hauek beste era batean espresa daitezke akoplamendu-bibrazionalaren teoria kontuan hartzen bada.⁶⁵ Izan ere, teoria honen arabera bi egoera elektronikoen artean ematen den populazio transferentzia bibrazio-modu espezifikoko batzuen bidez burutzen da: sintonizazio (g) eta akoplamendu (h) moduak, hain zuzen.^{62, 66-67} Lehenak bi egoera elektronikoen arteko energia diferentzia aldatzen du, eta bigarrenak, berriz, egoeren arteko akoplamendu elektroniko-bibrazionala modulatu du. Zentzu honetan, simetria-zko hautaketa-arauek ezinbesteko garrantzia dute akoplamendu eta sintonizazio modu inportanteenak identifikatzeko, eta ondorioz, CI-a modu egokian karakterizatzeko.^{62, 66-67}

CI-ren kontzeptua 1930ean definitu bazen ere,⁶⁸⁻⁷⁰ 1980ko hamarkadaren bukaerara arte

ez zuen adierazgarritasunik izan sistema molekularren fotokimika eta fotofisika aztertzerakoan. Izan ere, *ab initio* kalkuluen garapenak energia potentzialeko gainazalak konputatzea eta CI-ak aurkitzea ahalbidetu du.^{61, 71-79} Gaur egun, ontzat ematen da fotoinduzitutako fenomeno asko CI-ren bitartez gertatzen direla. Hori dela eta, azken hamarkadetan zenbait ikerketek baieztatu dute biomolekula aromatikoen dinamika CI ezberdinek kontrolatzen dutela.^{62, 80-82} Izan ere, CI-ek optikoki distiratsuak diren $\pi\pi^*$ egoeren akoplamendua $n\pi^*$ edo $\pi\sigma^*$ motako egoerekin, edota oinarrizko egoerarekin baimentzen dute, populazioaren lasaikuntza ez-erradiatzaile ahalbidetuz. Trantsizio ez-erradiatzaile hauek orokorrean pikosegundo azpiko denbora-eskalan ematen dira, baina inplikaturiko energia potentzialeko gainazalen topologiaren menpe daude.

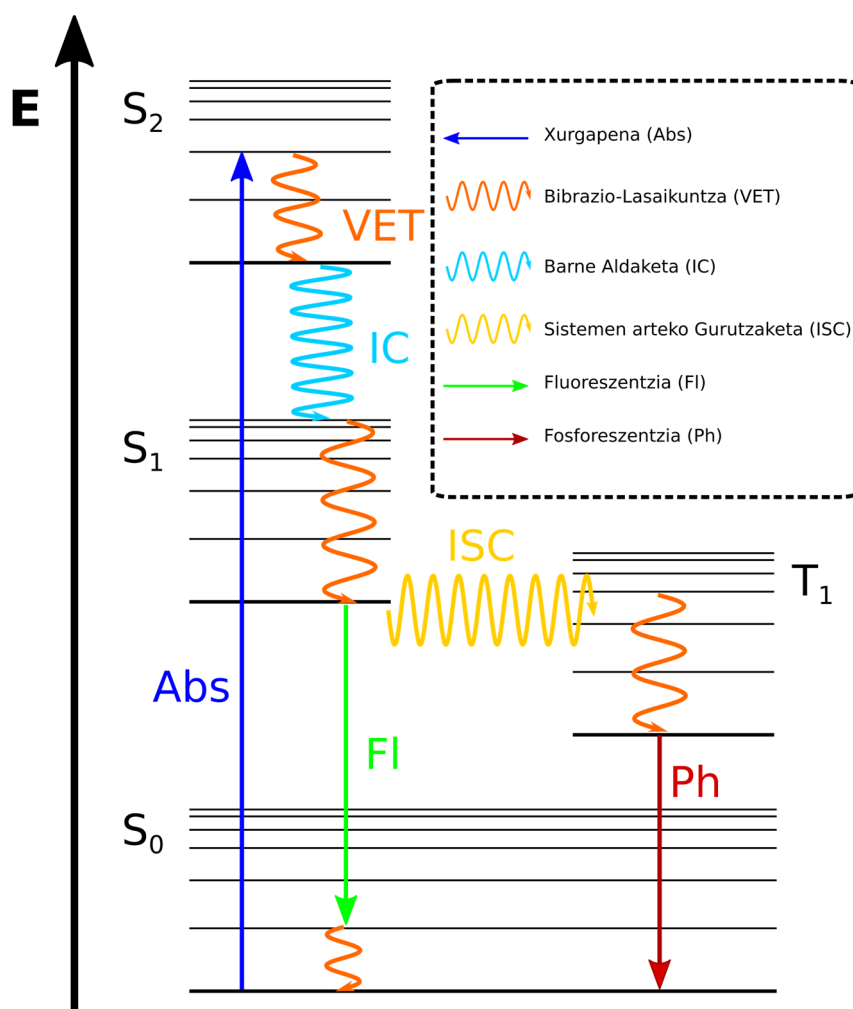


1.3. *Irudia Spin anizkoitzasun bereko bi egoera elektronikoen arteko ebakidura konikoa (a). Molekula heteroaromatiko batean aurki daitezkeen ebakidura koniko arruntenak (b).*

1.2. Molekulen Lasaikuntza Prozesuak

Kitzikapen elektronikoren ostean, molekulek energia irabazi egiten dute erradiazioaren fotoiak xurgatzearen ondorioz. Hori dela eta, sistemak duen gehiegizko energia barreiatzeko, eta beraz, oinarrizko egoerara itzultzeko zenbait lasaikuntza mekanismo ematen dira. 1.4. irudian prozesu guztiak laburbiltzen dituen Jablonski diagrama dugu.⁸³ Prozesu hauek bi taldeetan sailkatu daitezke: prozesu ez-erradiatzaileak eta

erradiatzaileak. Atal honetan lasaikuntza prozesu ezberdinak laburki azalduko dira.



1.4. Irudia Molekulek pairatzen dituzten lasaikuntza prozesu ez-erradiatzaile eta erradiatzaileak laburbiltzen dituen Jablonski diagrama. Informazio gehiago testu nagusian.

1.2.1. Lasaikuntza Ez-Erradiatzaileak

Lasaikuntza prozesu ez-erradiatzailetan, kitzikatutako molekulek xurgatutako energia erradiatzaile gabe barreiatzeko gai dira. Mekanismo ugari daude, eta orokorrean, fs – ps-ko denbora-eskalan ematen dira.

1.2.1.1. Bibrazio-Lasaikuntza

Bibrazioko energia transfetentzia (VET, *vibrational energy transfer*) prozesuan, egoera elektronikoko baten bibrazio-maila batetik beste baxuago batera erlaxatzea da. Prozesu honen mekanismoa ezberdina da molekula isolatuetan edo disoluzioan. Gas-egoeran, sistemak energia mantentzen duenez, energia molekularren koordinatu baten bibrazio-

moduen bitartez barreiatzen da. Prozesu honi bibrazio-birbanaketa intramolekularra (IVR, *intramolecular vibrational redistribution*) deritzogu, eta trantsizioaren probabilitatea Fermi-ren urrezko arauaren bidez modeliza daiteke:^{52, 57}

$$k_{NR} = \frac{2\pi}{\hbar} J_{if}^2 \rho(E_f) \quad (1.15)$$

non k_{NR} abiadura-konstante ez-erradiatzailea den, zein egoeren arteko akoplamenduaren indarrarekiko (J_{if}) eta bukaerako egoeren dentsitatearekiko ($\rho(E_f)$) proportzionala den. Hori dela eta, IVR prozesua eraginkorragoa da molekula handieran bibrazio-modu asko dituztelako.

Bestalde, disoluzioetan molekulek energia bero moduan inguruko disolbatzaile molekulei transferitzen diete, eta beraz, prozesua molekularreko energia-trukaketa (IET, *intermolecular energy transfer*) bezala ezagutzen da.⁸⁴

1.2.1.2. Barne Aldaketa

Barne aldaketa (IC, *internal conversion*) anizkoiztasun berdineko bi egoera elektronikoen artean ematen den energia trukaketa da. Orokorrean, IC-ren mekanismoa bi egoera elektronikoen arteko bibrazio-moduen akoplamendu ez-adiabatikoan datza, CI baten bidez.⁵² Hala ere, CI barik ere gerta daiteke bi egoera elektronikoen arteko desaktibazio ez-erradiatzailea. Bi egoera elektronikoen arteko akoplamendu aproposa simetriaren menpe dago. Izan ere, hasierako eta bukaerako egoeren irudikapen erreduzigarrien arteko produktua molekularen talde puntual espezifikoaren irudikapen guztiz simetrikoa izan behar da.⁸⁵ IC prozesuaren probabilitatea egoera elektronikoen arteko energia diferentziaren (ΔE) menpe dago. Horrela, zenbat eta txikiago izan energia diferentzia horrek, gero eta altuagoa izango da probabilitatea.⁸⁶ Beraz, probabilitate maximoa egoera elektronikoa degeneraturik daudenean ($\Delta E = 0$) izango da, hau da, CI edota saihesturiko gurutzaketa bat dugunean.

1.2.1.3. Sistemen arteko Gurutzaketa

Sistemen arteko gurutzaketa (ISC, *intersystem crossing*) anizkoiztasun ezberdineko bi egoera elektronikoen artean (adibidez, $S_n \rightarrow T_n$) ematen den prozesu ez-erradiatzailea da. Simetriatik prozesu hau formalki debekatuta baldin badago ere, El-Sayed-eko arauaren arabera ISC gertatzeko probabilitatea handitzen da singlete eta triplete egoeren arteko energia diferentzia txikia denean eta SOC handia bada.⁸⁷ Izan ere, SOC simetria ezberdineko egoeren arteko trantsizioetan faboratuta dago, adibidez $S_1 ({}^1n\pi^*) \rightarrow T_2 ({}^3\pi\pi^*)$

ISC-an. Orokorrean, ISC prozesua IC baino motelagoa da, ns-ko eskalan, nahiz eta ISC ultraazkarrak ere behatu diren.⁸⁸⁻⁹⁰

1.2.1.4. Fotodisoziazioa

Kasu batzuetan, lasaikuntza prozesuek molekularen disoziaziora daramate. Bide hau gertatzen da kitzikapenaren ondorioz molekularen egoera elektronikoko disoziatzaileak populatzen direnean edo, bestela, egoera elektronikoko ligatu baten lotura-energia gainditzen denean. Egoera disoziatzaile batek izaera alderatzailea du koordenatu espezifiko batean. Esate baterako, molekula heteroaromatiko askok $\pi\sigma^*$ egoera kitzikatuak dituzte. Mota honetako egoerak sortzen dira π orbital bateko elektroien batek σ^* orbital batera promozionatzen duelako. Orbital honek, Franck-Condon eremuan 3s Rydberg izaera badu ere, X-H (X = O, N, *etc.*) loturaren luzera handitu ahala bere σ^* izaera ez-lotzailea handitzen da. Nahiz eta egoera elektronikoko hauek normalean optikoki ilunak diren, osziladore-indar txikiekin, zuzenean populatu ahal dira egoera elektronikoko distiratsu batekin akoplamendu bibrazionala gertatzen baldin bada. Modu berean, zeharka ere popula daitezke beste egoera elektronikoko batetik; adibidez, $\pi\pi^*$ egoera distiratsu batekin duen CI baten bitartez.⁹¹⁻⁹³ 3s/ $\pi\sigma^*$ egoeren kasuan, X-H lotura distantzia handitu ahala $\pi\sigma^*$ egoeraren izaera disoziatzailea handitzen da, eta hori H atomo baten galera edota IC prozesu ultraazkarra oinarritzko egoerara ematea $\pi\sigma^*/S_0$ CI baten bitartez (ikusi 1.3b irudia). Rydberg/ $\pi\sigma^*$ egoerak erakusten duen energia hesiaren arabera prozesua azkarrago edo motelagoa izango da.

1.2.1.5. Tunel Efektua

Orain arte azaldutako prozesuek ikuspuntu klasikotik azaldu egin dira, hau da, tunel efektu kuantikoa arbuiatu egin da. Deskribapen klasikoan, populazioak energia potentzialeko gainazalean gainditu ezin duen energia hesi bat aurkitzen duenean, lasaikuntza bide hori helezina dela diogu. Aldiz, tunel efektuak energia hesia igarotzea baimentzen du, hesiaren beste aldean molekula bat egoteko probabilitatea ez baita inoiz zero izango. Tunel prozesua energia hesiaren altuera eta igarotzen duen espeziaren masaren menpe dago.⁵² Horregatik, tunneling denbora azkarrak bakarrik masa oso txikiko partikuletan behatu dira, adibidez elektroien eta protoietan.

1.2.2. Lasaikuntza Erradiatzaileak

Prozesu erradiatzailetan, molekularen desaktibazioa oinarritzko egoerara fotoi bat igorritz

gertatzen da. Bi motako mekanismo erradiatzaile daude: Fluoreszentzia (Fl) eta fosforeszentzia (Ph). Prozesu hauek denbora-escala luzeagoetan burutzen dira lasaikuntza ez-erradiatzailekin konparatuta. Fluoreszentzia ns- μ s-ko denbora-escalan ematen den bitartean, fosforeszentzia hainbat segundo iraun daiteke.

1.2.2.1. Fluoreszentzia

Fluoreszentzia, trantsizio erradiatzailea anizkoiztasun berdineko bi egoera elektronikoen artean ematen da. Oro har, fluoreszentzia egoera kitzikatuaren erlaxazio bibrazionalaren (VET) ostean gertatzen da. Hori dela eta molekula baten igorpen espektroa uhin-luzera handiagoetan behatu daiteke xurgapen espektroarekin konparatuz gero, izan ere, molekulak igorritako energia xurgatutako baino txikiago da. Fenomeno hau Stokes lerrakuntza bezala ezagutzen da eta beste prozesu batzuen ondorioz era gerta daiteke, adibidez, disolbatzailearen efektua, egoera kitzikatutako erreakzioak edo konplexuen eraketa.⁴⁷

1.2.2.2. Fosforeszentzia

Igorpen prozesua anizkoiztasun ezberdineko egoeren artean gertatzen denean, prozesu erradiatzaileari fosforeszentzia deritzo. Adibidez, trantsizio hau gertatzen da triplete egoera populatua izan ostean ISC-ren bidez oinarrizko egoerara lasaitu baino lehen. $T_n \rightarrow S_0$ trantsizioa debekatua denez, prozesuaren bizitza-denbora hainbat magnitude-ordena motelagoa da fluoreszentzia baino ($\tau_{Ph} > 10^{-3}$ s).^{47, 52}

1.3. Fotoegonkortasuna

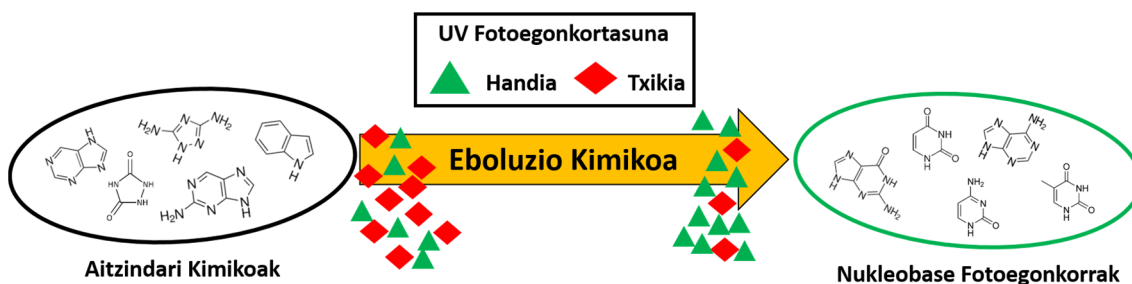
Bizitzaren sorrera Lurrean zelan burutu zen azaltzea gaur egun oraindik ezezaguna den erronka zientifiko nagusienetariko bat da. Oro har onartuta dagoen hipotesiak eboluzio kimikoa sustatzen du, non biomolekula prebiotiko batzuk aitzindari gisa jokatu zuten gaur egungo nukleobase eta bizitzarako ezinbestekoak diren konposatuentzat (ikus 1.5. irudia). Mundu prebiotikoan erradiazio ultramorearen (UV) maila askoz handiagoa zen gaur egun baino, ozono-geruzarik ez baitzegoen. Hori dela eta, aitzindari prebiotikoak UV irradiazio baldintza bortitzak jasateko gai molekula aromatikoak direla suposatzen da.⁹⁴⁻⁹⁷ Ondorioz, molekula hauek fotoegonkorrak izan behar ziren, hau da, xurgatutako energia modu eraginkor batean barreiatzeko gai ziren, bere egitura molekularra kaltetu barik. Molekulek kitzikatuak izan ostean hau lortu dezakete lasaikuntza ez-erradiatiboan bidez. Izan ere, prozesu ez-erradiatiboan bizitza-denbora txikiak (pikosegundoetatik

femtosegunduetara) molekularen osotasuna bermatzen dute, prozesu erradiatibo luzeek erreazio fotokimiko eta ondorioz fotoproduktuen formakuntza sustatzen dutelako.⁹⁸⁻⁹⁹

Azken hogeitun urteetan, ikerkuntza-talde esperimental eta konputazional ugari egon dira nukleobaseen eta bere deribatuen propietate fotofisikoak eta estrukturalak aztertzen. Orokorrean, konposatu hauek fluoreszentiako etekin kuantiko baxuak eta bizitzadendora oso laburrak erakusten dituzte. Hori dela eta, oro har molekula hauen lasaikuntza mekanismoa kitzikatutako egoeratik funtsezko egoerara ematen den IC ultraazkar baten bidez gertatzen dela onartu egin da.^{98, 100}

Pirimidina kanonikoen kasuan, populazioaren parte bat IC ultraazkarraren bidez oinarritzko egoerara bueltatzen da $\pi\pi^*/S_0$ CI baten bidez. Bide honek $C_5=C_6$ loturaren koordinatuan deformazioa gertatzea inplikatzeko du. Gainerako populazioa $n\pi^*$ egoera batera erlaxatzen da, IC oinarritzko egoerara edo ISC energia baxueneko triplete egoerara joan aurretik.^{98, 100-105} Purinen kasuan (adenina eta guanina), lasaikuntza prozesu nagusiak $\pi\pi^*/S_0$ CI baten bitartez burutzen dira, non C_2-N_3 loturan planoz-kanpoko deformazio bat (eraztun aromatikoaren zimurdura) ematen den.^{98, 100-106} Dena den, egoera kitzikatuen energia potentziako gainazalen topologiak, zeina konposatuaren egitura molekularren menpe dagoen,¹⁰⁷ molekularen lasaikuntza prozesua zehazten du eta ondorioz molekulen fotoegonkortasuna mugatzen du. Horrexegatik, nukleobase eta deribatu edota tautomero batzuen arteko dinamika hain ezberdina da.^{100-101, 105, 108-109}

Zergatik Naturak molekula zehatz batzuk aukeratu ditu bizitzaren sorrerako? Funtsezko galdera honi erantzuteko, behetik-gorako hurbilketa (*bottom-up approach*) molekula hauen lasaikuntza azkarra kontrolatzen duten ezaugarri estrukturalak zeintzuk diren zehazteko baliagarria izan ez ezik, konplexuagoak eta biologikoki garrantzitsuagoak diren sistemak hobeto ulertzeko teknika egokia da. Azken batean, molekula bat zenbat eta handiagoa izan gero eta egoera kitzikatu gehiago aurkezten ditu, emaitza esperimentalen interpretazioa oztopatuz. Hau dela eta, errazagoa bilakatzen da eredu sinpleen propietateak ikertzea eta ostean, aldiro-aldiro, sistemaren konplexutasuna handitzea, ordezkatzailer taldeak edota disolbatzailer molekularak gehituz.



1.5. Irudia Aitzindari kimikoek pairatutako eboluzio kimikoa.

1.4. Fotobabespena

UV erradiazioak biomolekula ezberdinetan ondorio latzak izan ahal dituela frogatu da, egitura molekularrean aldaketak eta erradikal askeen eraketa sustatzen baita. Gizakietan osasun-arazo ezberdinak ekar ditzake hala nola eritema, DNAREN mutazioa edota larruazaleko minbiziak (kartzinomak eta melanomak).¹¹⁰⁻¹¹⁴ Ondorio kaltegarri hauek ekiditeko asmoz, gizakiok, beste bizitza formekin batera, mekanismo fotobabesle desberdinak garatu ditugu UV erradiazioa xurgatzen duten molekulen bitartez: melaninak. Fotoegonkortasun handiko pigmentu hauek hiru talde ezberdinetan sailka daitezke: eumelaninak, feomelaninak eta neuromelaninak. Azkenengo hau burmuinean bakarrik aurkitu daitekeen bitartean, eumelanina eta feomelanina giza larruazalean daude eta, beraz, UV erradiazioaren aurkako ditugun fotobabesle nagusienak dira. Edonola ere, pertsona bakoitzaren fotobabespen maila metalogenesi prozesuak erregulatzen du, erantzun genetiko honek melaninaren produkzioa egokitzeko gai baita jasaten dugun UV erradiazioaren arabera. Melanogenesi prozesua bat-batekoa ez denez (3-5 egun behar dira melanina gehiago sortzeko), larruazala mintzea gerta daiteke behar bezala babestuta ez baldin badago. Gainera, duela gutxi jakinarazi egin da eumelaninak fototoxikoak izan daitezkeela UV-A erradiazioa denbora luzez jasaten bada.¹¹⁵

Hori dela eta, gero eta interes handiagoa dago fotobabesle artifizialetan, bereziki naturan aurkitu daitezkeen UV iragazkien propietate fotofisikoak imitatzeke gai diren konposatu sintetikoetan. Fotobabesle komertzialetan bi talde nagusi ezberdinu daitezke dituzten UV osagai aktiboen arabera: blokeatzaile fisikoak eta xurgatzaile kimikoak. Lehenengo taldea orokorrean nanopartikula inorganikoak dira, oro har titanio dioxido (TiO_2) edo zink oxidozkoak (ZnO), UV erradiazioa islatzeko dai direnak. Bigarren taldea, aldiz, fotoegonkorrak eta UV-A/UV-B erradiazio asko xurgatzeko ahalmena duten molekulak dira. Normalean, UV-A/UV-B eremu osoan zehar babesa bermatzeko, iragazki organiko

ezberdinak nahasten dira konposatu komertzialetan eta, gainera, ehundura, kolorea, aplikatzeko erraztasuna, kolorea, usaina edota urarekiko erresistentzia bermatzen duten beste osagai batzuk ere gehitzen zaie.¹¹³

Dena den, fotobabesle komertzialen fotoegonkortasuna zein segurtasuna eztabaidan dago, ikerkuntza batzuek agerian utzi baitzuten benzofenonen deribatuek fotoalergikoak izan ahal direla.¹¹⁶ Era berean, sinapato eta zinamatoen deribatuek fotisomerizazio prozesuen ondorioz bizitza-denbora oso luzeak dituzten fotoproduktuak sortzen dituztela behatu da denboraren arabera esperimenduekin.¹¹²⁻¹¹⁴ Gauzak horrela, molekula hauen dinamika kontrolatzen duten mekanismo fotofisikoak zeintzuk diren argitzeko asmoz, eta etorkizuneko UV fotobabesleen generazio berriari begira, molekula hauek denboran-ebazitako tekniken bidez ikertzea ezinbestekoa da.

1.5. Helburuak

Tesi honen helburu nagusia biologikoki garrantzitsuak diren molekulen lasaikuntza prozesu fotofisiko eta fotokimikoen ulermena da. Horretarako egitura molekularrean ematen diren aldaketek edota interakzio intermolekularrek molekulen fotokimika/fotofisika dituzten eragina aztertuko da. Ikertutako molekulek $\pi\pi^*$ trantsizio intsentsuen bidez kitzikatuak izan ahal diren kromoforo aromatikoak dituzte. Horri esker, UV erradiazioa erraz xurgatu dezakete. Sistema hauentzat, Naturak desaktibazio bide espezifikoak hautatu ditu, bizitzan dituzten funtzioaren arabera. Beraz, ezinbestekoa da biomolekula kromoforikoen dinamika aztertzea, betetzen dituzten funtzioak, eta agian bere jatorria, ondo ulertzeko, eta baita propietate hauek imitatzeko gai diren konposatu sintetikoaren diseinu arrazionala ahalbidetzeko.

Aztertutako lehen motiboa azaindolak izan ziren, base purinikoen aitzindaritzat hartzen baitira. Familia honen lasaikuntza mekanismoak baldintzatzen dituzten egitura-faktoreak eta disolbatzaileak izan ditzakeen efektua identifikatzea funtsezkoa da ulertzeko nola bizitzaren eboluzioak adenina eta guanina aukeratu zituen DNA baseak izateko.

Bigarrenik, kromoforoek disolbatzailearekin edota beste molekula kromoforikoekin ezartzen dituzten elkarrekintzak aztertzeko, bi motatako sistemak ikertu dira tesi honetan: kromoforo sinpleak (pirrolak, anilinak) dituzten kluster multi-kromoforikoak, eta pirrol-ura klusterra. Lehenengo sistemaren helburu nagusia kitzikapena eta lasaikuntza prozesuak nola ematen diren hainbat kromoforo dituzten sistemetan ulertzea da. Bigarrenean, aldiz, disolbatzaile molekulek pirrolaren dinamikan izan dezaketen eragina

aztertzea da.

Azkenik, UV fotobabesle batzuen dinamika aztertu da kimika organiko arloko talde batekin dugun kolaborazio bati esker. Mota honetako molekulek xurgatutako energia modu ez-kaltegarri batean zelan sakabanatzeko gai diren ulertzeak euren babes ahalmena karakterizatzea ahalbidetuko digu.

1.6. Tesiaren Egitura

Tesiaren gainerako atalak hurrengo eran antolatuta daude:

2. Kapituluak gas-egoeran eta disoluzioetan neurketak egiteko erabili diren sistema esperimentalen xehetasunak azaltzen dira. 3. Kapituluak, azaindol egitura-isomeroen fotofisika aztertu da fase isolatuan. Ondoren, 4. Kapituluak, sistemaren konplexutasuna handitu egin da azaindolen dinamika disoluzio ezberdinetan ikertuz, eta eskuratutako datuak gas-egoeran eskuratutakoekin konparatuz. 5. Kapituluak despopulazioaren (*ion-dip*) metodologia ulertzeko aukera ematen da eta pirrola duten klusterren dinamika aztertzen da. Zentzu honetan, pirrol eta N-metilpirrol molekulen arteko homo- eta heteroklusterak ikertu egin dira. Gainera, uraren eragina pirrolen dinamikan ere aztertu egin da. 6. Kapituluak anilina homoklusterren kitzikatutako egoeraren dinamikaren behaketa eta konklusioak aurkezten ditu. 7. Kapituluak fotobabesle sintetiko familia baten desaktibazio ez-erradiatzailea aztertu egin da, UV erradiatziotik babesteko erabilgarriak diren ezagutzeko. Azkenik, 8. Kapituluak tesi honetan aurkezten diren lanetatik eratorritako ondorioak eta etorkizunari begira egin ahal diren esperimentuak aipatzen dira.

1.7. Erreferentziak

1. Laidler, K. J., The development of the Arrhenius equation. *Journal of chemical Education* **1984**, *61* (6), 494.
2. Bohr, N., I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *26* (151), 1-25.
3. MacKinnon, E., De Broglie's thesis: A critical retrospective. *American Journal of Physics* **1976**, *44* (11), 1047-1055.
4. Heisenberg, W., Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *43* (3), 172-198.
5. Eyring, H.; Polanyi, M., On Simple Gas Reactions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2013**, 227

(11), 1221-1246.

6. Laidler, K. J.; King, M. C., Development of transition-state theory. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87* (15), 2657-2664.
7. Norrish, R. G. W.; Porter, G., Chemical Reactions Produced by Very High Light Intensities. *Nature* **1949**, *164* (4172), 658-658.
8. Porter, G.; Norrish, R. G. W., Flash photolysis and spectroscopy. A new method for the study of free radical reactions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1950**, *200* (1061), 284-300.
9. Maiman, T. H., Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **1960**, *187* (4736), 493-494.
10. Shank, C. V.; Ippen, E. P., Subpicosecond kilowatt pulses from a mode-locked cw dye laser. *Applied Physics Letters* **1974**, *24* (8), 373-375.
11. Scherer, N. F.; Knee, J. L.; Smith, D. D.; Zewail, A. H., Femtosecond Photofragment Spectroscopy: The Reaction $\text{ICN} \rightarrow \text{CN} + \text{I}$. *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89* (24), 5141-5143.
12. Dantus, M.; Rosker, M. J.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. II. The dissociation reaction of ICN. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (10), 6128-6140.
13. Rosker, M. J.; Rose, T. S.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time dynamics of photofragment-trapping resonances on dissociative potential energy surfaces. *Chemical Physics Letters* **1988**, *146* (3), 175-179.
14. Rose, T. S.; Rosker, M. J.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. IV. The reactions of alkali halides. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91* (12), 7415-7436.
15. Cong, P.; Roberts, G.; Herek, J. L.; Mohktari, A.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 18. Experimental and Theoretical Mapping of Trajectories and Potentials in the NaI Dissociation Reaction. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (19), 7832-7848.
16. Yan, Y.; Whitnell, R. M.; Wilson, K. R.; Zewail, A. H., Femtosecond chemical dynamics in solution. Wavepacket evolution and caging of I₂. *Chemical Physics Letters* **1992**, *193* (5), 402-412.
17. Lienau, C.; Zewail, A. H., Solvation Ultrafast Dynamics of Reactions. 11. Dissociation and Caging Dynamics in the Gas-to-Liquid Transition Region. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (48), 18629-18649.
18. Dantus, M.; Bowman, R. M.; Gruebele, M.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. V. The reaction of IHgI. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *91* (12), 7437-7450.
19. Mokhtari, A.; Cong, P.; Herek, J. L.; Zewail, A. H., Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical reaction. *Nature* **1990**, *348* (6298), 225-227.
20. Sims, I. R.; Gruebele, M.; Potter, E. D.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. VIII. The bimolecular reaction $\text{Br} + \text{I}_2$. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97* (6), 4127-4148.
21. Herek, J. L.; Pedersen, S.; Bañares, L.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions.

- IX. Hydrogen-atom transfer. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97* (12), 9046-9061.
22. Janssen, M. H. M.; Dantus, M.; Guo, H.; Zewail, A. H., Femtosecond reaction dynamics of Rydberg states. Methyl iodide. *Chemical Physics Letters* **1993**, *214* (3), 281-289.
23. Cheng, P. Y.; Zhong, D.; Zewail, A. H., Transition states of charge-transfer reactions: Femtosecond dynamics and the concept of harpooning in the bimolecular reaction of benzene with iodine. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103* (12), 5153-5156.
24. Baskin, J. S.; Bañares, L.; Pedersen, S.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 20. Dynamics of Twisting, Alignment, and IVR in the trans-Stilbene Isomerization Reaction. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (29), 11920-11933.
25. Motzkus, M.; Pedersen, S.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 19. Nonlinear (DFWM) Techniques for Probing Transition States of Uni- and Bimolecular Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (14), 5620-5633.
26. Diau, E. W.-G.; Feyter, S. D.; Zewail, A. H., Direct observation of the femtosecond nonradiative dynamics of azulene in a molecular beam: The anomalous behavior in the isolated molecule. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110* (20), 9785-9788.
27. Zewail, A. H., Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond. *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104* (24), 5660-5694.
28. L'Huillier, A.; Balcou, P., High-order harmonic generation in rare gases with a 1-ps 1053-nm laser. *Physical Review Letters* **1993**, *70* (6), 774-777.
29. Christov, I. P.; Murnane, M. M.; Kapteyn, H. C., High-Harmonic Generation of Attosecond Pulses in the "Single-Cycle" Regime. *Physical Review Letters* **1997**, *78* (7), 1251-1254.
30. Paul, P. M.; Toma, E. S.; Breger, P.; Mullot, G.; Augé, F.; Balcou, P.; Muller, H. G.; Agostini, P., Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation. *Science* **2001**, *292* (5522), 1689.
31. Hentschel, M.; Kienberger, R.; Spielmann, C.; Reider, G. A.; Milosevic, N.; Brabec, T.; Corkum, P.; Heinzmann, U.; Drescher, M.; Krausz, F., Attosecond metrology. *Nature* **2001**, *414* (6863), 509-513.
32. Rulliere, C., *Femtosecond laser pulses*. Springer: 2005.
33. Heller, E. J., Time dependent variational approach to semiclassical dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *64* (1), 63-73.
34. Abramczyk, H., *Introduction to laser spectroscopy*. Elsevier: 2005.
35. Wu, G.; Hockett, P.; Stolow, A., Time-resolved photoelectron spectroscopy: from wavepackets to observables. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (41), 18447-18467.
36. Stolow, A., Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Polyatomic Molecules. *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54* (1), 89-119.
37. Antonov, V. S.; Knyazev, I. N.; Letokhov, V. S.; Matiuk, V. M.; Movshev, V. G.; Potapov, V. K.,

Stepwise laser photoionization of molecules in a mass spectrometer: a new method for probing and detection of polyatomic molecules. *Optics Letters* **1978**, *3* (2), 37-39.

38. Rosker, M. J.; Dantus, M.; Zewail, A. H., Femtosecond real-time probing of reactions. I. The technique. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89* (10), 6113-6127.

39. Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H., Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments* **1997**, *68* (9), 3477-3484.

40. Reid, K. L., Photoelectron Angular Distributions. *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54* (1), 397-424.

41. Roberts, G. M.; Nixon, J. L.; Lecointre, J.; Wrede, E.; Verlet, J. R. R., Toward real-time charged-particle image reconstruction using polar onion-peeling. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80* (5), 053104.

42. Suits, A. G.; Continetti, R. E., Imaging in Chemical Dynamics: The State of the Art. In *Imaging in Chemical Dynamics*, American Chemical Society: 2000; Vol. 770, pp 1-18.

43. Stolow, A.; Bragg, A. E.; Neumark, D. M., Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (4), 1719-1758.

44. Seel, M.; Domcke, W., Model studies on femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of excited-state vibrational dynamics and vibronic coupling. *Chemical Physics* **1991**, *151* (1), 59-72.

45. Beechem, J. M.; Brand, L., Time-Resolved Fluorescence of Protein. *Annual Review of Biochemistry* **1985**, *54* (1), 43-71.

46. Shah, J., Ultrafast luminescence spectroscopy using sum frequency generation. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **1988**, *24* (2), 276-288.

47. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media: 2013.

48. Born, M.; Oppenheimer, R., Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, *389* (20), 457-484.

49. Eckart, C., The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules. *Physical Review* **1934**, *46* (5), 383-387.

50. Hollas, J. M., *Modern spectroscopy*. 4th ed. ed.; J. Wiley: Chichester ;, 2004.

51. Levine, I. N., *Quantum chemistry*. 7th ed. ed.; Pearson: [Boston], 2014.

52. Atkins, P. W.; Paula, J. d., *Atkins' Physical Chemistry*. 9th ed. ed.; Oxford University Press: Oxford, 2010.

53. Murrell, J. N., *Molecular potential energy functions*. J. Wiley: Chichester [West Sussex]; New York, 1984.

54. Franck, J.; Dymond, E., Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the*

Faraday Society **1926**, *21* (February), 536-542.

55. Condon, E., A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review* **1926**, *28* (6), 1182-1201.
56. Condon, E. U., Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules. *Physical Review* **1928**, *32* (6), 858-872.
57. Requena Rodríguez, A.; Zúñiga Román, J., *Espectroscopía*. Pearson Educación: Madrid, 2003.
58. Garraway, B. M.; Suominen, K. A., Wave-packet dynamics: new physics and chemistry in femto-time. *Reports on Progress in Physics* **1995**, *58* (4), 365-419.
59. Worth, G. A.; Cederbaum, L. S., Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection. *Annual Review of Physical Chemistry* **2004**, *55* (1), 127-158.
60. Jasper, A. W.; Zhu, C.; Nangia, S.; Truhlar, D. G., Introductory lecture: Nonadiabatic effects in chemical dynamics. *Faraday Discussions* **2004**, *127* (0), 1-22.
61. Yarkony, D. R., Conical Intersections: The New Conventional Wisdom. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (26), 6277-6293.
62. Domcke, W.; Yarkony, D.; Köppel, H., *Conical intersections: electronic structure, dynamics & spectroscopy*. World Scientific: 2004; Vol. 15.
63. Matsika, S.; Krause, P., Nonadiabatic Events and Conical Intersections. *Annual Review of Physical Chemistry* **2011**, *62* (1), 621-643.
64. Domcke, W.; Yarkony, D. R., Role of Conical Intersections in Molecular Spectroscopy and Photoinduced Chemical Dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63* (1), 325-352.
65. Schuurman, M. S.; Stolow, A., Dynamics at Conical Intersections. *Annual Review of Physical Chemistry* **2018**, *69* (1), 427-450.
66. Köppel, H.; Domcke, W.; Cederbaum, L. S., Multimode molecular dynamics beyond the Born-Oppenheimer approximation. *Advances in chemical physics* **1984**, *57*, 59-246.
67. Domcke, W.; Stock, G., Theory of Ultrafast Nonadiabatic Excited-State Processes and their Spectroscopic Detection in Real Time. In *Advances in Chemical Physics*, 1997; pp 1-169.
68. Hund, F., Zur deutung der molekelspektren. I. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *40* (10), 742-764.
69. von Neuman, J.; Wigner, E., Über merkwürdige diskrete Eigenwerte. Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen. *Physikalische Zeitschrift* **1929**, *30*, 467.
70. Teller, E., The Crossing of Potential Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry* **1937**, *41* (1), 109-116.
71. Koga, N.; Morokuma, K., Determination of the lowest energy point on the crossing seam between two potential surfaces using the energy gradient. *Chemical Physics Letters* **1985**, *119* (5), 371-374.
72. Bonačić-Koutecký, V.; Koutecký, J.; Michl, J., Neutral and Charged Biradicals, Zwitterions,

Funnels in S1, and Proton Translocation: Their Role in Photochemistry, Photophysics, and Vision. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, *26* (3), 170-189.

73. Yarkony, D. R., Diabolical conical intersections. *Reviews of Modern Physics* **1996**, *68* (4), 985-1013.

74. Yarkony, D. R., Conical Intersections: Diabolical and Often Misunderstood. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31* (8), 511-518.

75. Farazdel, A.; Dupuis, M., On the determination of the minimum on the crossing seam of two potential energy surfaces. *Journal of Computational Chemistry* **1991**, *12* (2), 276-282.

76. Atchity, G. J.; Xantheas, S. S.; Ruedenberg, K., Potential energy surfaces near intersections. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95* (3), 1862-1876.

77. Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A., Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chemical Society Reviews* **1996**, *25* (5), 321-328.

78. Zilberg, S.; Haas, Y., Molecular Photochemistry: A General Method for Localizing Conical Intersections Using the Phase-Change Rule. *Chemistry – A European Journal* **1999**, *5* (6), 1755-1765.

79. Levine, B. G.; Coe, J. D.; Martínez, T. J., Optimizing Conical Intersections without Derivative Coupling Vectors: Application to Multistate Multireference Second-Order Perturbation Theory (MS-CASPT2). *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (2), 405-413.

80. Robb, M. A.; Garavelli, M.; Olivucci, M.; Bernardi, F., A Computational Strategy for Organic Photochemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*, 2000; pp 87-146.

81. Olivucci, M., *Computational photochemistry*. Elsevier: 2005.

82. Improta, R.; Santoro, F.; Blancafort, L., Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3540-3593.

83. Jablonski, A., Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature* **1933**, *131* (3319), 839-840.

84. Rosspeintner, A.; Lang, B.; Vauthey, E., Ultrafast Photochemistry in Liquids. *Annual Review of Physical Chemistry* **2013**, *64* (1), 247-271.

85. Kuhlman, T. S.; Sauer, S. P. A.; Sølling, T. I.; Møller, K. B., Symmetry, vibrational energy redistribution and vibronic coupling: The internal conversion processes of cycloketones. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137* (22), 22A522.

86. Englman, R.; Jortner, J., The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics* **1970**, *18* (2), 145-164.

87. El-Sayed, M. A., Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *38* (12), 2834-2838.

88. Minns, R. S.; Parker, D. S. N.; Penfold, T. J.; Worth, G. A.; Fielding, H. H., Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the “channel 3” region of benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (48), 15607-15615.

89. Zobel, J. P.; Nogueira, J. J.; González, L., Mechanism of Ultrafast Intersystem Crossing in 2-Nitronaphthalene. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (20), 5379-5387.
90. Mewes, L.; Ingle, R. A.; Megow, S.; Böhnke, H.; Baranoff, E.; Temps, F.; Chergui, M., Ultrafast Intersystem Crossing and Structural Dynamics of [Pt(ppy)(μ -tBu2pz)]₂. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (20), 14643-14653.
91. Paterson, M. J.; Townsend, D., Rydberg-to-valence evolution in excited state molecular dynamics. *International Reviews in Physical Chemistry* **2020**, *39* (4), 517-567.
92. Ashfold, M. N. R.; King, G. A.; Murdock, D.; Nix, M. G. D.; Oliver, T. A. A.; Sage, A. G., $\pi\sigma^*$ excited states in molecular photochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (6), 1218-1238.
93. Roberts, G. M.; Stavros, V. G., The role of $\pi\sigma^*$ states in the photochemistry of heteroaromatic biomolecules and their subunits: insights from gas-phase femtosecond spectroscopy. *Chemical Science* **2014**, *5* (5), 1698-1722.
94. Sagan, C., Ultraviolet selection pressure on the earliest organisms. *Journal of Theoretical Biology* **1973**, *39* (1), 195-200.
95. Joyce, G. F., RNA evolution and the origins of life. *Nature* **1989**, *338* (6212), 217-224.
96. Beckstead, A. A.; Zhang, Y.; de Vries, M. S.; Kohler, B., Life in the light: nucleic acid photoproperties as a legacy of chemical evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (35), 24228-24238.
97. Rios, A. C.; Tor, Y., On the Origin of the Canonical Nucleobases: An Assessment of Selection Pressures across Chemical and Early Biological Evolution. *Israel Journal of Chemistry* **2013**, *53* (6-7), 469-483.
98. Middleton, C. T.; Harpe, K. d. L.; Su, C.; Law, Y. K.; Crespo-Hernández, C. E.; Kohler, B., DNA Excited-State Dynamics: From Single Bases to the Double Helix. *Annual Review of Physical Chemistry* **2009**, *60* (1), 217-239.
99. Gustavsson, T.; Improta, R.; Markovitsi, D., DNA/RNA: Building Blocks of Life Under UV Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (13), 2025-2030.
100. Barbatti, M.; Borin, A. C.; Ullrich, S., Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I: Nucleobases in the Gas Phase and in Solvents. Springer: Cham, 2015.
101. Crespo-Hernández, C. E.; Cohen, B.; Hare, P. M.; Kohler, B., Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (4), 1977-2020.
102. Saigusa, H., Excited-state dynamics of isolated nucleic acid bases and their clusters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2006**, *7* (4), 197-210.
103. Shukla, M. K.; Leszczynski, J., Electronic Spectra, Excited State Structures and Interactions of Nucleic Acid Bases and Base Assemblies: A Review. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* **2007**, *25* (1), 93-118.

104. Barbatti, M.; Aquino, A. J. A.; Szymczak, J. J.; Nachtigallová, D.; Hobza, P.; Lischka, H., Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107* (50), 21453.
105. Kleinermanns, K.; Nachtigallová, D.; de Vries, M. S., Excited state dynamics of DNA bases. *International Reviews in Physical Chemistry* **2013**, *32* (2), 308-342.
106. Marchetti, B.; Karsili, T. N. V.; Ashfold, M. N. R.; Domcke, W., A 'bottom up', ab initio computational approach to understanding fundamental photophysical processes in nitrogen containing heterocycles, DNA bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (30), 20007-20027.
107. Otterstedt, J. E. A., Photostability and molecular structure. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, *58* (12), 5716-5725.
108. Kobayashi, T.; Kuramochi, H.; Harada, Y.; Suzuki, T.; Ichimura, T., Intersystem Crossing to Excited Triplet State of Aza Analogues of Nucleic Acid Bases in Acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (44), 12088-12093.
109. Crespo-Hernández, C. E.; Martínez-Fernández, L.; Rauer, C.; Reichardt, C.; Mai, S.; Pollum, M.; Marquetand, P.; González, L.; Corral, I., Electronic and Structural Elements That Regulate the Excited-State Dynamics in Purine Nucleobase Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (13), 4368-4381.
110. Sinha, R. P.; Häder, D.-P., UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1* (4), 225-236.
111. Dahle, J.; Kvam, E., Induction of Delayed Mutations and Chromosomal Instability in Fibroblasts after UVA-, UVB-, and X-Radiation. *Cancer Research* **2003**, *63* (7), 1464.
112. Rodrigues, N. D. N.; Staniforth, M.; Stavros, V. G., Photophysics of sunscreen molecules in the gas phase: a stepwise approach towards understanding and developing next-generation sunscreens. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2016**, *472* (2195), 20160677.
113. Baker, L. A.; Marchetti, B.; Karsili, T. N.; Stavros, V. G.; Ashfold, M. N., Photoprotection: extending lessons learned from studying natural sunscreens to the design of artificial sunscreen constituents. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (12), 3770-3791.
114. Abiola, T. T.; Whittock, A. L.; Stavros, V. G., Unravelling the Photoprotective Mechanisms of Nature-Inspired Ultraviolet Filters Using Ultrafast Spectroscopy. *Molecules* **2020**, *25* (17), 3945.
115. Premi, S.; Wallisch, S.; Mano, C. M.; Weiner, A. B.; Bacchiocchi, A.; Wakamatsu, K.; Bechara, E. J. H.; Halaban, R.; Douki, T.; Brash, D. E., Chemiexcitation of melanin derivatives induces DNA photoproducts long after UV exposure. *Science* **2015**, *347* (6224), 842.
116. Heurung, A. R.; Raju, S. I.; Warshaw, E. M., Benzophenones. *Dermatitis* **2014**, *25* (1), 3-10.

**2. SISTEMA
ESPERIMENTALA
ETA METODOLOGIA**

2.1. Sarrera

Kapitulu honetan erabilitako sistema experimentalen atal nagusiak eta kalkulu konputazionalak egiteko erabili diren metodologia ezberdinak deskribatuko dira. Tesi honetan egindako neurketa guztiak 2.1.irudian agertzen diren laserrarekin eta sistema experimentalen bidez gauzatu dira. Isolatutako fasean esperimentuak denboraren araberako ioi-etekinaren (TR-IY, *time-resolved ion yield*) espektroskopia erabiliz burutu dira. Aldiz, disoluzioan xurgapen iragankor (TA, *transient absorption*) espektroskopia eta denboran-ebazitako fluoreszentsia (FuC, *fluorescence up-conversion*) teknikekin lan egin da. Gainera, gas-egoera eta disoluzioaren arteko ezberdintasunak hobeto ulertzeko, kluster molekularren fotofisika denboraren araberako ioien despoblazio (TR-ID, *time-resolved ion dip*) metodoa erabiliz aztertu dira. Izan ere, teknika honek fragmentazio arazoak ekiditeaz gain, kluster espezifiko baten dinamika ultraazkarra aztertzea eta bere espektro infragorria (IR) eskuratzea ahalbidetzen du. Horretarako, bereizmen handiko ns-ko laserrak eta intentsitate altuko fs-ko pultsuak konbinatzen dira. Modelizazio teorikoari dagokionez, eskuratzen diren datu experimentalak simulatzeko hurbilketa zinetiko ezberdinak erabiltzen diren bitartean, *ab initio* metodoekin molekulen egitura elektronikoa eta lasaikuntza bide nagusiak aurrezaten dira. Esperimentu bakoitzari dagokion informazio experimentalak eta konputazionalak 3-7. Kapituluetan aurki daitezke.

2.2. Femtosegundoko Laser Iturria

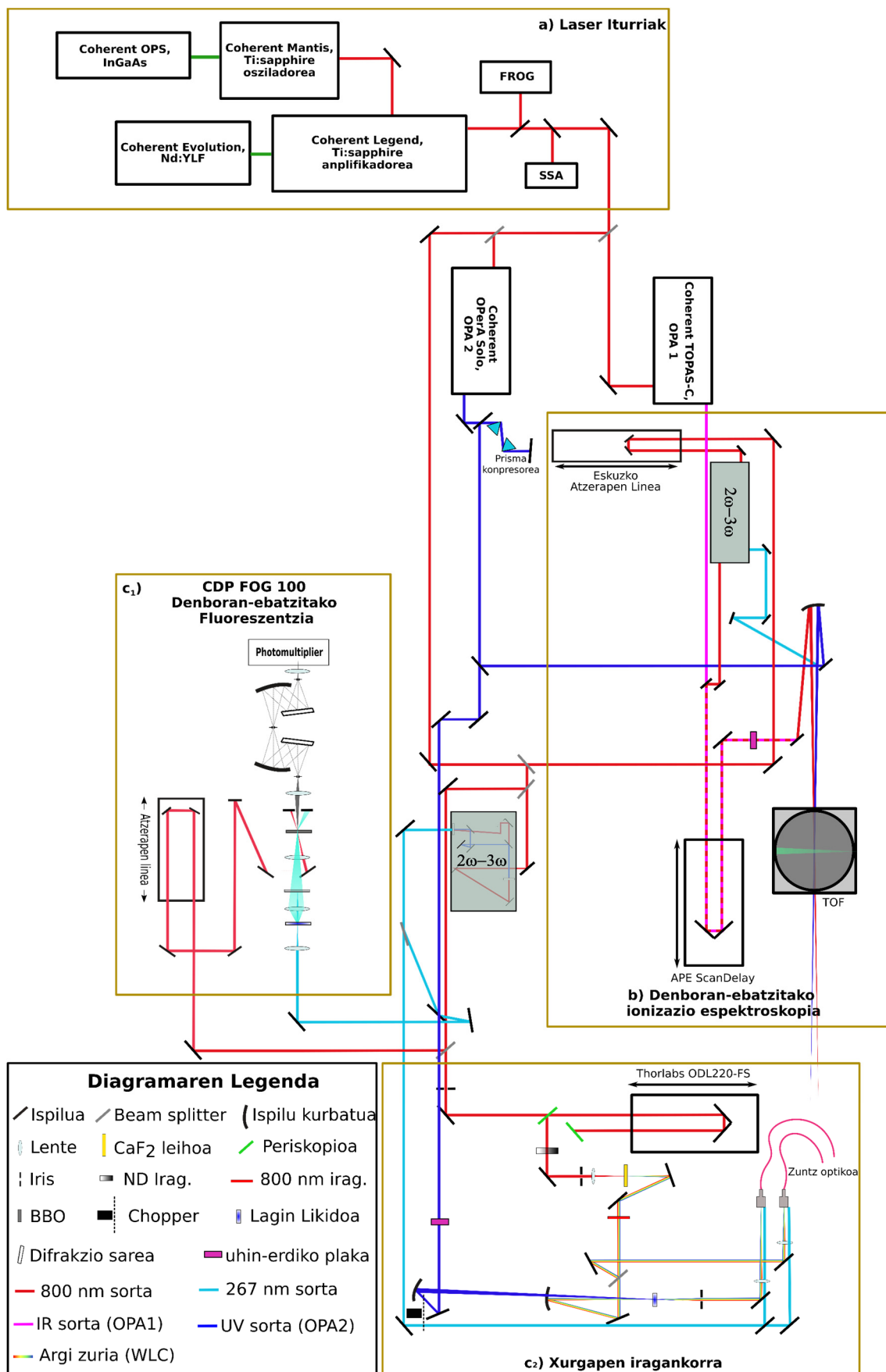
Laser pulsu ultralaburrak komertziala den Ti:zafiro osziladore-amplifikadore laser sistema (Coherent Mantis – Coherent Legend Elite) baten bidez sortzen dira. Osziladorea 532 nm-tan 5W-ko maiztasun bikoitzeko eta uhin jarraituko erdieroale laser (Coherent OPS) baten bitartez ponpatzen da, 800 nm-tan eta ~15 fs-ko pulsu tren bat prestatzeko, non pulsuaren uhin-zabalera altuera erdian (FWHM, *full width at half maximum*) 55 nm-koa den. Pultsuen maiztasuna 80 MHz-koa da, ~450 mW-ko potentziarekin (~6 nJ pulsu bakoitzeko).

Osziladoreak sortutako fs-ko pulsuak gure esperimentuak burutzeko intentsitate nahikorik ez dutenez, hauek Legen Elite CPA (*chirped pulse amplifier*) anplifikadorean sartzen dira. Pulsu hauek bigarren Ti:zafiro barrunbe batean anplifikatu egiten dira. Horretarako 527 nm-tan eta 20 W-ko maiztasun bikoitza duen Nd:YLF laser (Coherent Evolution-30) batekin ponpatzen dira. Anplifikazio pausaren ostean, 1 kHz-ko eta 800 nm-ko pulsuak eskuratzen dira, zeintzuk 30 nm-ko uhin-zabalera (FWHM) eta 3.5 mJ-

ko energia duten. Fourierren transformatutik eskuratzen den pultsu iraupen limitea 35 fs-koa da. Funtsezko sorta honen iraupena eta anplitude-fasea karakterizatzeko bigarren mailako autokorrelazioa¹ (SSA) edo GRENOUILLE² gailua erabiltzen dira, hurrenez-hurren.

800 nm-ko funtsezko sorta hainbat adarretan banatzen da sistema experimental bakoitzak behar dituen sortak eratzeko. Lehengo eta behin, funtsezko sorta bi zatitan banatzen da (1.5 eta 2 mJ-ko energiekin) bi anplifikadore optiko parametrikokoak (OPA, *optical parametric amplifier*) ponpatzeko.³⁻⁴ Transmittutako 1.5 mJ-ko sorta OPA1-era (Coherent TOPAS-C) zuzentzen da, non 235-5000 nm-ko uhin-luzerak sortuko ahal diren. Islatutako 2 mJ-ko sorta bitan zatikatuko da: zati bat bigarren OPA2-a (Coherent OPerA Solo) ponpatzeko erabiliko da, 300-2600 nm-ko uhin-luzerak sortzea ahalbidetuz. Erradiazio hau gas-faseko zein disoluzioeko esperimientuetan erabiliko da. Bigarren zatia (~1 mJ), berriz, bigarren ($2\omega = 400$ nm), hirugarren ($3\omega = 267$ nm) edo laugarren ($4\omega = 200$ nm) harmonikoak sortzeko erabiltzen da. Horretarako, β -bario boratozko (BaB_2O_4 , BBO) kristalak dituen bi sistema dauzkagu gas-faseko (TR-IY eta TR-ID) zein disoluziozko (TA eta FuC) sistema esperimentaletan. 2ω sortzeko, I-motako BBO kristal ($\theta = 29^\circ$) bat erabiltzen da bigarren harmonikoaren sorkuntza (SHG, *second harmonic generation*) prozesuan. 3ω eratzeko, 400 nm-ko sorta 800 nm-ko funtsezkoarekin konbinatzen da I-motako BBO kristal ($\theta = 39^\circ$) batean maiztasunen batura (SFG, *sum-frequency generation*) gerta dadin. Azkenik, 4ω sortzeko SFG prozesua burutzen da 267 eta 800 nm-ko erradiazioekin I-motako BBO kristalean ($\theta = 63.7^\circ$).^{3, 5-6} Erradiazioaren karakterizazio espektrala egiteko 200-1100 nm-ko tartean lan egiten duen espektrometro bat (Ocean Optics HR2000) erabiltzen da. Aipagarria da, UV pultsuen dispersioa CaF_2 prisma konpresore baten bidez orekatzen dela.

Funtsezko 800 nm-ko sortaren zati bat (~500 nJ) zunda modura erabiltzeko erreserbatzen da beharrezkoa baldin bada. Gas-egoerako esperimientuetan, funtsezko sorta hau atzerapen-lerro (APE ScanDelay) batera eramaten da, TR-IY eta TR-ID esperimientuen atzerapen-denbora kontrolatzeko. Disoluzioekin lan egitean, beste atzerapen-lerro batera (Thorlabs ODL220-FS) zuzentzen da funtsezko erradiazioa, TA esperimientuen atzerapen-denbora kontrolatzeko eta argi zuria (WLC, *white light continuum*) sortzeko. Gainera, TA-ko sistemara heldu aurretik, funtsezko erradiazioa FuC esperimientuetara zuzendu daiteke.

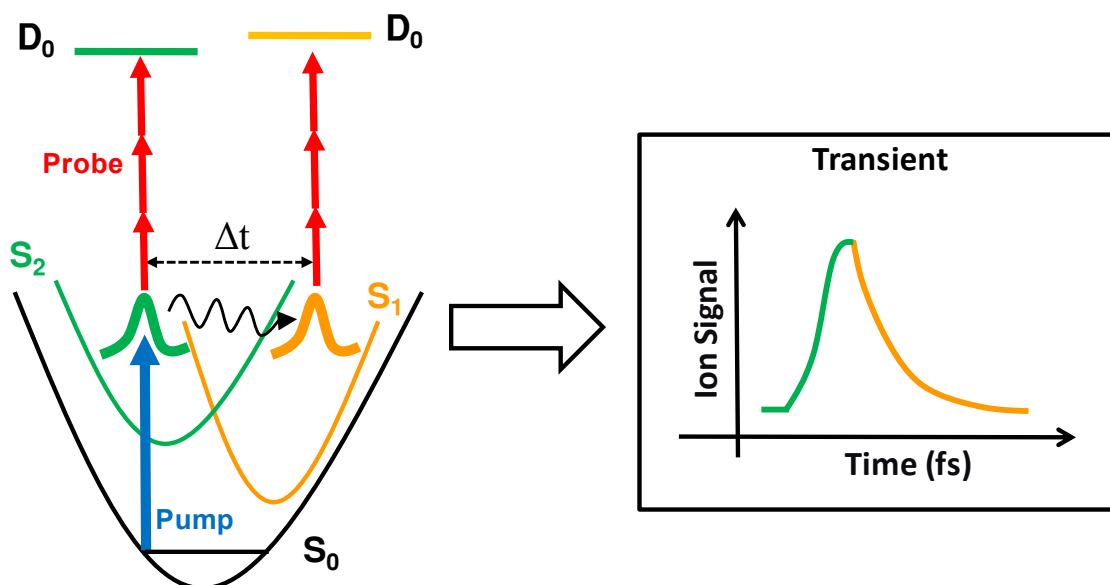


2.1. Irudia Laser sistemaren (a) eta gas-egoeran (b) zein disoluzioetan (c₁₋₂) buruturiko denboraren arabeko esperimentuen eskema.

2.3. Gas-Egoerako Esperimentuak

2.3.1. Denboraren Araberako Ioi-Etekinaren Espektroskopia

Gas-faseko ponpaketa-zunda teknika honetan, lehenengo eta behin, ponpaketa pultsu batek aztertu nahi den molekula kitzikatzen du nahi dugun energia-mailara. Ostean, sistemaren eboluzioa molekula bigarren infragorri pultsu baten bidez (zunda) ionizatuz jarraitzen da.⁷⁻¹¹ Izan ere, sortutako ioiak ponpaketa eta zunda pultsuen arteko denbora-atzerapenarekiko (Δt) aztertuz gero, hasieran prestatutako kitzikatutako egoeraren lasaikuntza dinamika jarraitu daiteke (ikusi 2.2.irudia). Aipagarria da ionizazio prozesua fotoi bat edo gehiago xurgatzearen ondorioz gerta daitekeela. Era berean, hegaldi-denbora (TOF, *time-of-flight*) espektrometro batean lan egiteak molekula nagusiaren eta sortutako espezieen dinamika aztertzea baimentzen gaitu beraien masa-karga (m/z) erlazioaren arabera.



2.2. Irudia TR-IY espektroskopiaren irudi eskematikoa

Kluster molekularrak sortzeko metodoek tamainaren banaketan kontrol mugatua eskaintzen dutenez, kluster zehatz baten dinamika aztertzeko gai diren denboran-ebatzitako metodoak beharrezkoak dira. Izan ere, lotura ahulak dituzten konposatu hauen fragmentazioak nabarmen zailtzen du benetan jakitea zein espezie dugun masa-kanal bakoitzean. Arazo hau ekiditeko, TR-ID metodoa aplikatzen da. Teknika hau TR-IY-ren aldaera bat da, fs-ko ponpaketa-zunda metodoa IR ns laser batekin konbinatzen dituen. Teknika honen inguruan informazio gehiago 2.3.3. atalean emango da.

2.3.2. TR-IY Sistema Esperimentalak

2.3.2.1. Masa Espektrometroa

Erabilitako Wiley-McLaren¹² TOF masa espektrometroak hurrengo atalak ditu:

a) Lagin ganbera

Laginaren baporea espantsio supersoniko modura¹³⁻¹⁵ sartzen dira masa espektrometroa akoplaturik dagoen ganbera batera. Espantsioa sortzeko, solenoidezko balbula pultsatu bat (Parker General Valve Series 9) erabiltzen da, 100 Hz-tan lan egiteko gai dena. Ionizazio gunera sartu aurretik, espantsioaren atal hotzena 0.8 mm-ko zirrikitu baten bidez aukeratzen da. Zirrikitua 0.51 mm-ko tobera batetik 2 cm-ra aurkitzen da gure sisteman. Orokorrean ikertzen ditugun laginak lurrun-presio txikiak dituzten likido edo solidoak direnez, tenperatura altuak beharrezkoak dira lagin gaseoso nahikoa eskuratzeko. Horretarako, zinta berogailu (JP Selecta 3031715) bat lotzen da lagin-biltegia eta balbula konektatzen dituen hodian. Tenperatura kontrolagailu digital (Philips KS40) baten bitartez tenperatura handitu daiteke eta horrela kondentsazio arazoak toberan ekiditen dira. Baldintza esperimentalak (balbula pultsuaren iraupena, gas-garraiatazilearen presioa, laginaren tenperatura eta laser-balbula atzerapena) kontrolatu egiten ohi dira intereseko seinalea maximizatzeko eta nahi ez diren espeziak arbuiatzeko.

b) Ionizazio gunea

Ionizazio gunean tentsio altuko hiru plater daude: erauzte, ateragailu eta azelerazio platerak. 2.3. irudian eskema bat aurkezten da. Ioiak laserra eta molekula sortak, erauzte eta ateragailu platerak kokaturik dauden gunean, duten arteko elkarrekintzaren ondorioz sortzen dira. Erauzte eta ateragailu plateren arteko distantzia 12.7 cm-koa da eta 4.3 eta 3.75 kV tentsioa dute, hurrenez-hurren. Sortutako ioiak ateragailu eta azelerazio plateren arteko tentsio diferentzia handiaren eraginez azeleratu egiten dira. Laser zein molekula sortak TOF hodiarekiko perpendikularrak dira, beraz, ioiak aske hegan egiten dute detektagailura. Laserra ionizazio ganberan sartzen da 3 mm-ko lodiera duten silizezko lehoietatik. Hutsa TOF masa espektrometroan bi ponpa turbomolekularren bidez lortzen da: Lehenengoa ionizazio ganberaren azpian (Alcatel PTM 5900, 400 Ls⁻¹ N₂) eta bigarrena detektagailuaren ondoan (Leybold Turbovac TW 250 S, 230 Ls⁻¹ N₂). Ponpa turbomolekularrak ponpa birakarietara konektatuta daude (Leybold TRIVAC D 25 B, 71.4 Ls⁻¹), 2·10⁻³ mbar-eko hasierako hutsa sortuz. Orokorrean, ionizazio ganberan 10⁻⁷

mbar-ko presioa lortzen da eta neurtzeko lan-baldintzetan $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar-ekoa izaten ohi da.

c) TOF hodia eta detektagailua

Azeleraturiko ioien abiadura zuzenki proportzionala da duten m/z erlazioarekiko. Hori dela eta, ioi ezberdinen banaketa 86.5 cm-ko luzera duen TOF hoditik garraiatzen diren bitartean ematen da. Hurrengo espresioaren bitartez ioi espezifiko baten heltze-denbora estima daiteke:

$$t_i = t_{ref} \sqrt{\frac{m_i}{m_{ref}}} \quad (2.1)$$

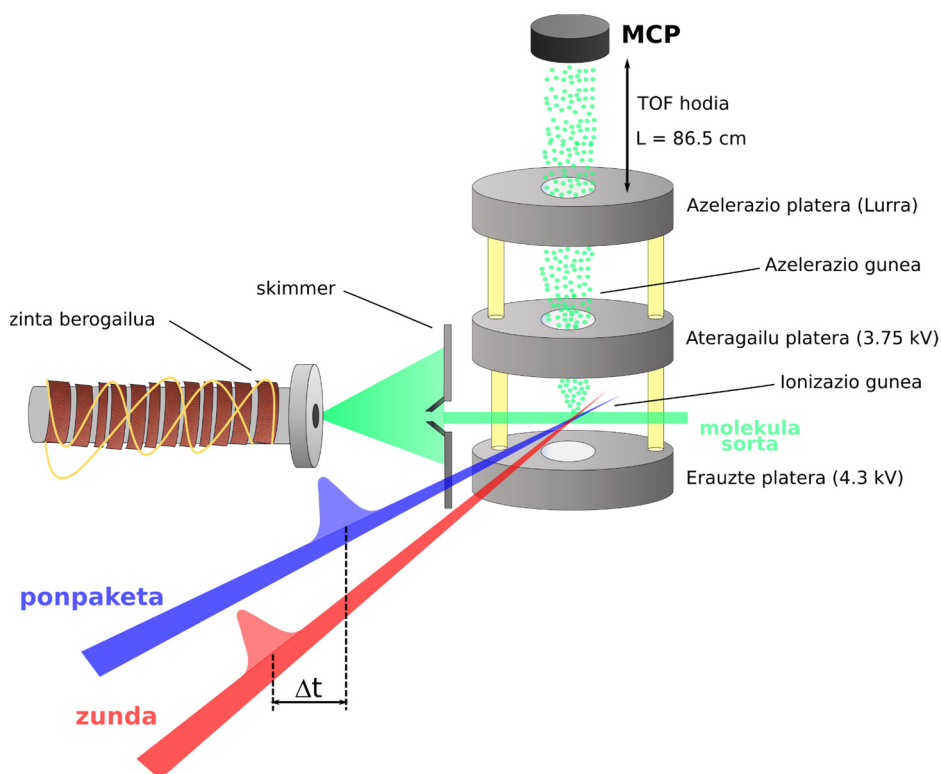
non t_{ref} erreferentzia molekula baten heltze-denbora den eta m_{ref} bere masa.

TOF hodiaren zehar, lau ioi-lente perpendikularki kokaturik daude (bi x-ardatzean eta beste bi y-ardatzean) hegaldi ardatzarekiko (z). Euren potentzialak aldakorak dira ioi abiaduraren zeharkako osagaia zuzentzeko. Masa espektrometroaren masa-bereizmena hurrengo eran determina daiteke:

$$R_t = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{m}{2\Delta m} \quad (2.2)$$

non t helgaldi-denbora den, m molekularen masa eta Δt seinalea (FWHM).

Detektagailuari dagokionez, hau 18 mm-ko bi plater aktibodun (MCP, *microchannel plate*) dira, chevron (v-stack) konfigurazioan. Seinalea osziloskopio batean (Tektronix TDS 2024/Agilent technologies DSO7054B) behatzen da. Hiru Boxcarren (Stanford SR250) bidez hiru ioi ezberdinen seinalea aldi berean integratzeko gai gara. Ondoren, A/D bihurgailu (National Instruments PCI-6221) baten bitartez seinalea digitalizatu egiten da eta ordenagailu batean gordetzen da. Neurketa normal batean oro har $5 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$ puntu esperimental neurtzen dira (ioien seinalea vs. ponpaketa-zunda denboratzerapena) LabVIEW-ko (National Instruments) programa propio batekin.



2.3. Irudia TR-IY sistema esperimentalen eskema

2.3.2.2. Atzerapen Lerroa

Ponpaketa-zunda atzerapen-denbora zilarrez estalitako atzerako erreflektore bat duen atzerapen-lerroa baten (APE ScanDelay 150), bidez kontrolatzen da. Lerro honek 150 ps-ko (2.25 cm) atzerapen maximo bat baimentzen du, 5 fs-ko zehaztasunarekin.

2.3.2.3. Optika

Atal honetan gas-faseko esperimentuak burutzeko erabiltzen diren laser sorta ezberdinen deskribapena ematen da. Aldez aurretik 2.1. irudian azaldu den moduan, TR-IY neurketetan OPA2-tik edota harmonikoak sortzen dituen sistematik eskuratzen den erradiazioa ponpaketa iturri gisa erabiltzen da. Modu berean, funtsezko 800 nm-ko erradiazioa edo OPA1-etik sortzen diren pultsuak erabili ahal dira zunda bezala. Ponpaketa eta zunda pultsuen arteko polarizazioa uhin-erdiko plaka ($\lambda/2$, 800 nm) batekin kontrolatzen da eta, oro har, angelu magikoan (54.7°) zehazten da errotazio efektuak arbuizatzeko.¹⁶⁻¹⁸ Ponpaketa eta zunda sortak espazialki gainjarrita daude ionizazio gunean. Hau lortzeko, 2° -ko angelu batekin (ia kopropagaturik) enfokatu egiten dira huts ganberan aluminiozko ispilu esferiko bat erabiliz. Fokuratze baldintzak ezberdinak dira egin nahi den esperimentuaren arabera. Izan ere, 800 nm-ko zunda erabiltzen bada 600 mm-ko foku-distantzia duen ispilu bat erabiltzen da ponpaketa eta zunda sortentzako.

Aldiz, zunda uhin-luzera handiagoak beharrezkoak direnean eta OPA1 erabiltzen denean 300 nm-ko foku-distantzia duen ispilu bat erabiltzen da. Izan ere, ionizazioa burutzeko fotoi dentsitate altuak beharrezkoak direnean hobeto da argi-irekidura handiak erabiltzea. Ponpaketa eta zunda erradiazioen intentsitatea dentsitate neutrozko (ND, *neutral density*) iragazkiekin ajustatzen da. Orokorrean, 10^9 eta 10^{12} Wcm⁻²-ko intentsitateak erabiltzen dira ponpaketa eta zundarako, hurrenez-hurren.

2.3.2.4. Sinkronizazioa

Nahiz eta laser sistemaren maiztasuna 1 kHz-koa izan, fase isolatuan burutzen diren esperimentuetan bukaerako maiztasuna 100 Hz-koa da erabiltzen dugun balbula dela eta. Laserra, balbula eta detektagailuaren arteko sinkronizazioa denbora kontrolagailu (Stanford DG535) batekin zehazten da.

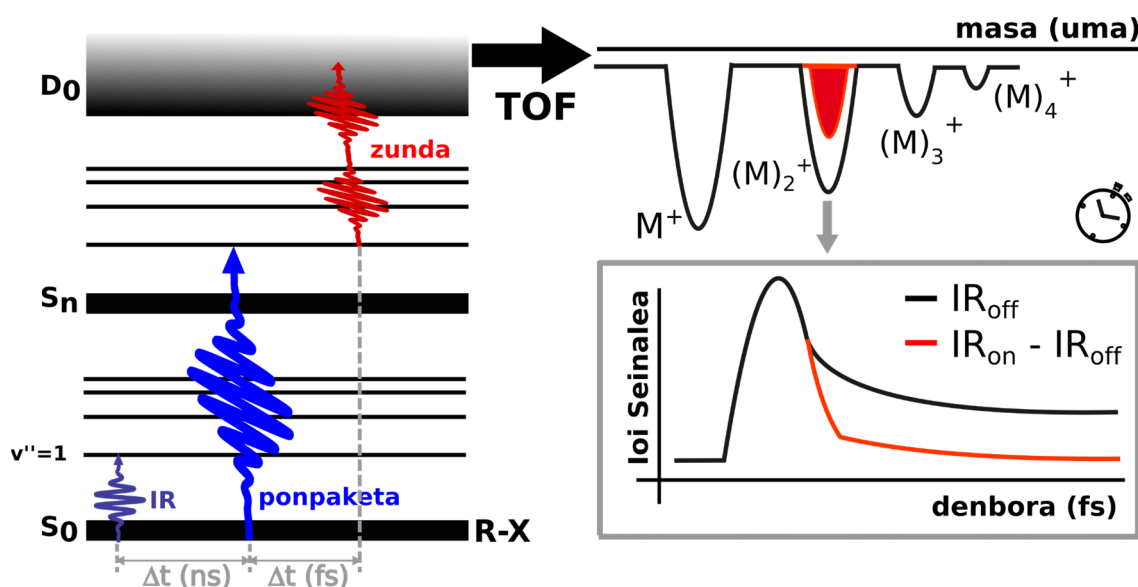
2.3.2.5. Datuen tratamendua eta analisisa

Eskuratzen diren datu esperimentaletatik molekulen dinamika zein den ezagutzeko ekuazio zinetikoetan oinarrituta dagoen eredu bat erabiltzen dugu. Horretarako, molekulen erantzun multiesponentzialaren eta ponpaketa-zundaren korrelazio gurutzatuaren (CC, *cross-correlation*) arteko konboluzioa egiten da. Informazio gehiago ioien datuak zelan doitzen diren inguruan 2.5. atalean aurki daiteke.

2.3.3. Denboraren Araberako Ioien Despopulazioa

TR-IY espektroskopiaren desabantaila nagusia, molekula-bildumekin lan egiterako orduan, tamaina zehatz bateko ioi baten dinamika behatzea da ematen diren ionizazioan urratsean ematen diren fragmentazio prozesuen ondorioz. Hau dela eta, batzuetan kluster baten dinamika masa-kanal baxuagotan ager daiteke. Modu berean, interesatzen zaigun masa-kanala kluster handiago batetik eratorritako kontribuzioak izan ditzake. Beraz, fragmentazio prozesu hauen ondorioz masa-kanal baten eboluzioa jarraitzea oso zaila edota ezinezkoa bilakatzen da.¹⁹ Zailtasun hauek gainditzeko asmoz, TR-ID teknika erabiltzen da, non kluster baten dinamika isolatu daiteke. Horretarako, lortzen den seinalea klusterraren IR xurgapen banda zehatz batekin erlazionatzen da. Teknika honen funtsa, nanosegunduko eta femtosegunduko pultsuak konbinatzean datza, horrela denbora eta maiztasun bereizmena eskuratzeko (ikusi 2.4. irudia).²⁰⁻²² Lehenik eta behin, ns-ko IR laser pulsu batek interesatzen zaigun molekula-bildumaren bibrazio trantsizio bat kitzikatuko du. Ostean, fs-ko ponpaketa-zunda pultsuen bitartez aztertu nahi dugun egoera kitzikatua prestatu eta jarraituko da.²³ Infragorri erradiazioaren bidezko

despopulaketaren metodoetan gertatzen den moduan,²¹⁻²² klusterrak IR erradiazioa xurgatzerakoan fragmentazio prozesua ematen da. Izan ere, sistemari emandako energia klusterraren lotura energia intermolekularra baino handiago denez, horrek aztertzen ari garen masa-kanalaren ioi seinalea txikituko du (edo batzutan handitu). Gauzak horrela, IR erradiazioak suertatzen dituen aldaketak aztertuz gero klusterraren dinamika lortzeaz gain, klusterraren IR-dip espektroa eskura daiteke. Horretarako, IR erradiazioa eskaneatzen da, fs-ko ponpaketa-zunda pultsuek denbora zehatz baten gainjarrita daudelarik (oro har, $\Delta t = 0$ fs). Eskuratzen den seinalea IR erradiazioarekin eta erradiaziorik gabe ($IR_{on}-IR_{off}$) integratuz gero, IR-dip espektroa lortzen da. Beste alde batetik, klusterren dinamika aztertzea baimentzen duten TR-ID trantsitorioak eskuratzeko, IR erradiazioa klusterraren bibrazio batean zehazten da eta, aldi berean, $IR_{on}-IR_{off}$ seinalea ponpaketa-zunda denbora-atzerapenarekiko neurtzen da.

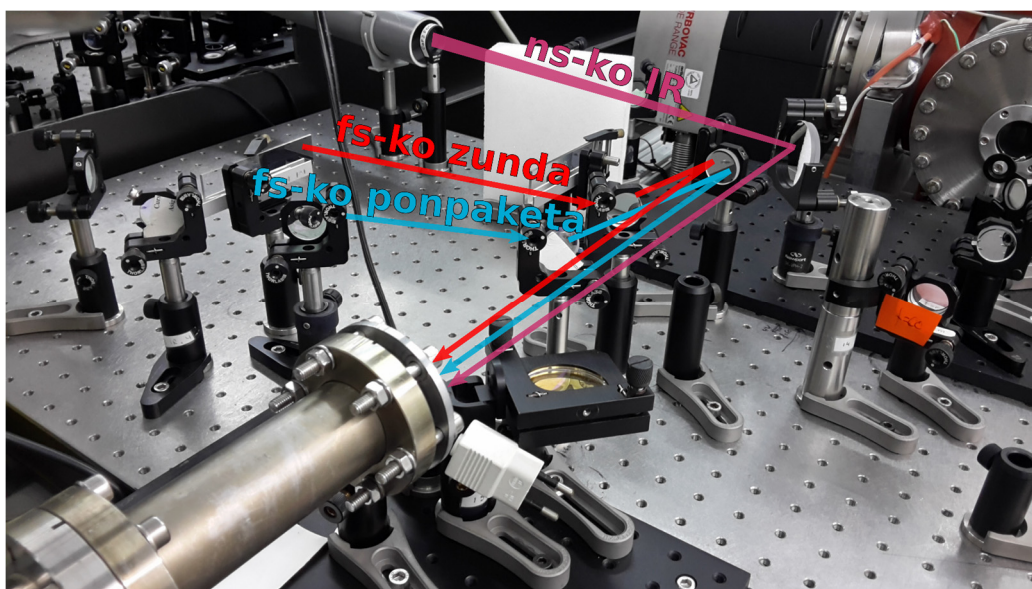


2.4. Irudia Klusterren lasaikuntza dinamika aztertzeke erabiltzen den TR-ID metodoaren irudi eskematikoa. Erreferentzia 23-tik egokituta.

2.3.4. TR-ID Sistema Esperimentalak

TR-ID esperimentuak burutzeko, alde aurretik TR-IY sistemarako deskribatu diren elementu gehienak erabiltzen dira: fs-ko laserra, optika, balbula, masa espektrometroa eta atzerapen-lerroa. Horrez gain, 10 cm^{-1} -ko uhin-zabalera duen osziladore optiko parametrikoko (OPO, *optical parametric oscillator*)/OPA laser sistema komertzial bat (Laser Vision) erabiltzen da. Sistema hau Nd:YAG (Continuum Surelite) laser baten bidez ponpatzen da $2500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ -ko IR erradiazioa (~ 10 mJ pulsu bakoitzeko)

eskuratzeko. IR erradiazioaren 0.5 mJ inguru 100 cm-ko lente baten bidez fokuratu eta espazialki gainjartzen dira ponpaketa eta zunda sortekin masa espektrometroaren interakzio gunean (ikus 2.5 irudia). IR pultsuek 100 ns aurretik joateak fragmentazio prozesuak gertatzeko denbora nahikoa bermatzen du. TR-ID esperimentuetan fs-ko ponpaketa-zunda atzerapen-denbora APE ScanDelay atzerapen-lerroarekin kontrolatzen da. fs-ko eta ns-ko laser iturriak balbula pultsuarekin sinkronizatzeko, bi denbora kontrolagailu (Stanford SR535) erabiltzen ditugu 20 eta 10 Hz-tan, hurrenez-hurren, balbula eta ns-ko IR laserra kontrolatzeko. Ondorioz, esperimentuen maiztasuna 10 Hz-tara mugatuta dago. Hiru Stanford SR250 Boxcarren bidez hiru masa-kanalen IR_{on} eta IR_{off} seinaleak aldi berean integra daitezke. Datu esperimentalen eskurapena eta analisisa TR-IY esperimentuen prozedura berdinarekin bitartez burutzen dira.



2.5. Irudia TR-ID sistema esperimentalean erabiltzen den konfigurazioa laser sorta ezberdinak masa espektrometroan sartzeko.

2.4. Fase Kondentsatuko Esperimentuak

2.4.1. Xurgapen Iragankorreko Espektroskopia

Xurgapen iragankorreko (TA, *transient absorption*) espektroskopia ponpaketa-zunda teknika bat da disoluzio diluituak kitzikatu ostean ematen diren prozesu fotofisiko eta fotokimikoak aztertzeko. Esperimentu honetan, lehenik eta behin UV/Vis ponpaketa pulsu batek molekula nahi den egoera kitzikatuan prestatuko du. Ostean, atzerapen-denbora (Δt) ezberdinetan, ponpaketarekiko espazialki gainjarrita dagoen zunda pultsua

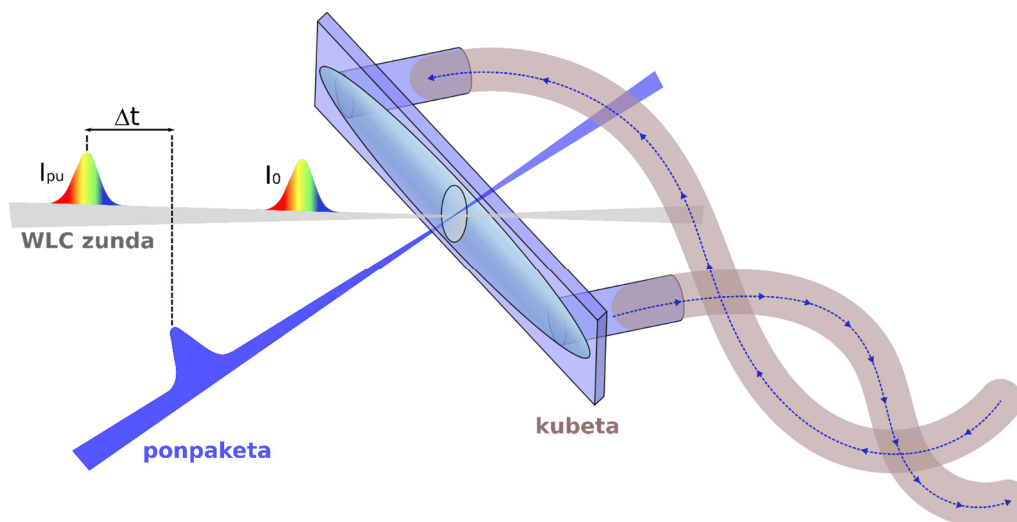
espektrometro batera zuzentzen da laginetik igaro eta gero. Beraz, zundaren intentsitate aldaketa denbora-atzerapenarekiko aztertuz gero, laginaren eboluzioa jarraitu ahal da. Dena den, gas-faseko tekniketara ez bezala, TA esperimentuetan banda zabaleko zunda pultsuak erabiltzen dira. Horretarako argi zuria zafiro, ura edo CaF_2 moduko ingurune ez-linealetan sortzen da.²⁴⁻²⁶ Ondorioz, laginaren xurgapena aldi berean zunda uhin-luzera ezberdinetan jarraitzen denez, kitzikapenak sortutako espezieen denboraren arabera UV/Vis xurgapen espektroa lor daiteke.

TA esperimentuetako seinalea laginaren dentsitate optikoak jasten duen aldaketa (ΔOD) ponpaketa-zunda denbora-atzerapenarekiko bezala definitzen da:²⁷⁻²⁸

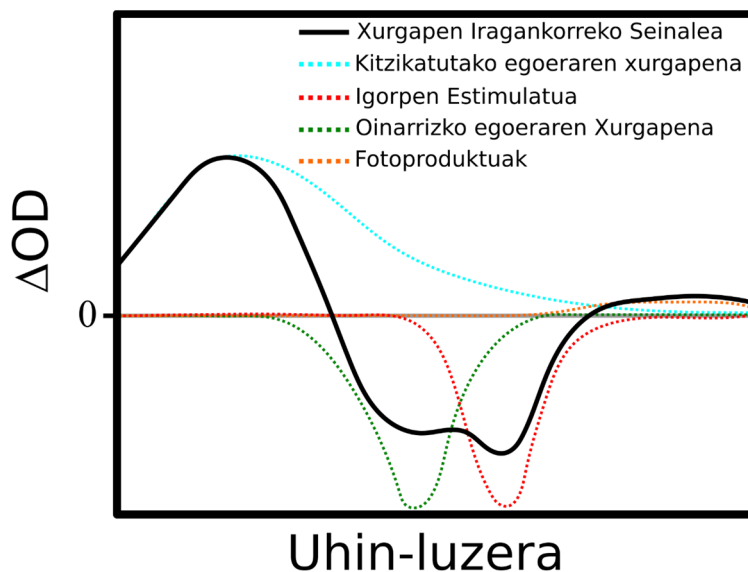
$$\Delta OD(\lambda_{pr}, \Delta t) = -\log\left(\frac{I_{pu}(\lambda_{pr}, \Delta t)}{I_0(\lambda_{pr})}\right) \quad (2.3)$$

non I_0 eta I_{pu} transmititutako zundaren intentsitatea den kitzikatua izan ez den eta kitzikatua izandako laginetik igaro ostean (ikusi 2.6. irudia).

Oro har, eskuratutako TA espektroa ΔOD -an efektua duten lau kontribuzio ezberdinen emaitza da, 2.7. irudian ikusi daitezkeen modura: oinarrizko egoeraren xurgapena (GSB, *ground state bleach*), igorpen estimulatua (SE, *stimulated emission*), egoera kitzikatuaren xurgapena (ESA, *excited state absorption*) eta fotoproduktuen xurgapena.^{24, 29}



2.6. Irudia TA esperimentuetan ematen den ponpaketa-zunda prozesua. Aldizka, zunda pultsuek kitzikaturiko eta kitzikatu gabeko laginarekin elkar eragiten dute.



2.7. *Irudia* TA espektroan eragina duten kontribuzioak. Erreferentzia 24-tik egokituta.

2.4.1.1. Oinarrizko Egoeraren Xurgapena

GSB seinale negatibo ($\Delta OD < 0$) gisa agertzen da oinarrizko egoerak xurgatzen duen eremu espektralean. Kitzikapena eman ondoren, oinarrizko egoeraren populazioa nabarmen txikitzen da eta, ondorioz, oinarrizko egoeraren xurgapena ere bai. Hau da, kitzikapena gertatu eta gero, erradiazio gehiagok igarotzen du lagina ($I_{pu} > I_0$). GSB-ren eboluzioa jarraitzeak kitzikatutako molekulek oinarrizko egoerara bueltatzeko erabiltzen dituzten lasaikuntza prozesuen inguruan informazioa eman dezake.

2.4.1.2. Igorpen Estimulatua

SE prozesua bakarrik gertatzen da zunda fotoi batek molekularen birkitzikapena ahalbidetzen duenean. Honen ondorioz, zundaren intentsitatea handitzen da, hau da, TA espektroan seinale negatibo bat behatuko da. Orokorrean, kontribuzio hau molekularen igorpena ikusten den uhin-luzeretan behatzen da.

2.4.1.3. Kitzikatutako Egoeraren Xurgapena

Kitzikapenaren ostean, zunda pultsuek molekula egoera kitzikatu altuagoetara birkitzikatu dezakete. Zunda erradiazioa kitzikatutako molekulek xurgatzen dutenez, lagina igaro ostean transmititzen den zunda intentsitatea txikiagoa da ($I_{pu} < I_0$). Beraz, ESA seinale positibo ($\Delta OD > 0$) moduan agertzen da TA espektroan.

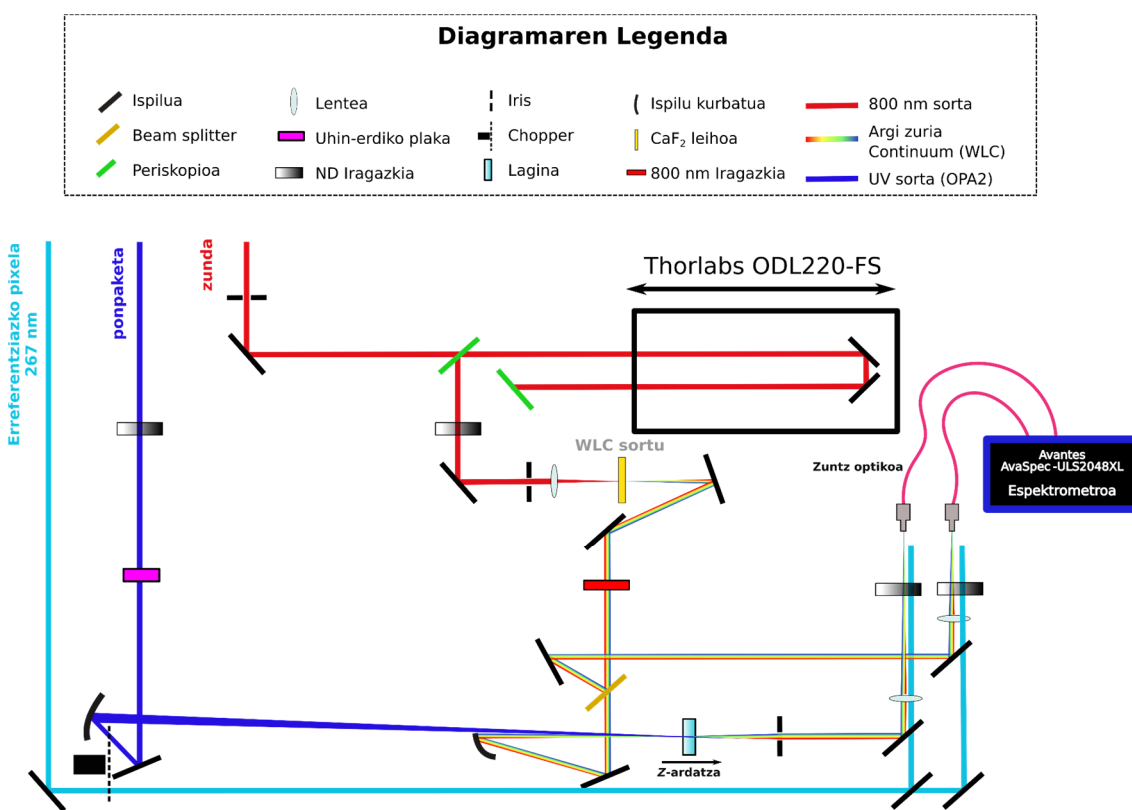
2.4.1.4. Fotoproduktuen Xurgapena

Kitzikatutako molekulak erlaxatzerakoan, hauek egoera disoziatzailetan bukatu daitezke

eta, ondorioz, bizitza-denbora handiak dituzten produktuak eratu daitezke. Espezie hauen kontribuzioa TA espektroan positiboa da. Fragmentazio prozesua ahalbidetu duen egoera elektronikoaren izaeraren arabera TA espektroan fotoproduktu neutroen, erradikalen edota katioi/anioien aztarna ikusi daitezke.

2.4.2. TA Sistema Esperimentalak

Atal honetan, TA esperimentuak gauzatzeko erabiltzen den sistema esperimentalaren elementuak deskribatzen dira. Tesi honetan fase kondentsatuan burutu diren neurketentzat (4. eta 7. Kapituluak) erabili da TA teknika. Sistemaren irudi eskematiko bat 2.8. irudian ikus daitezke.



2.8. Irudia TA sistemaren eskema.

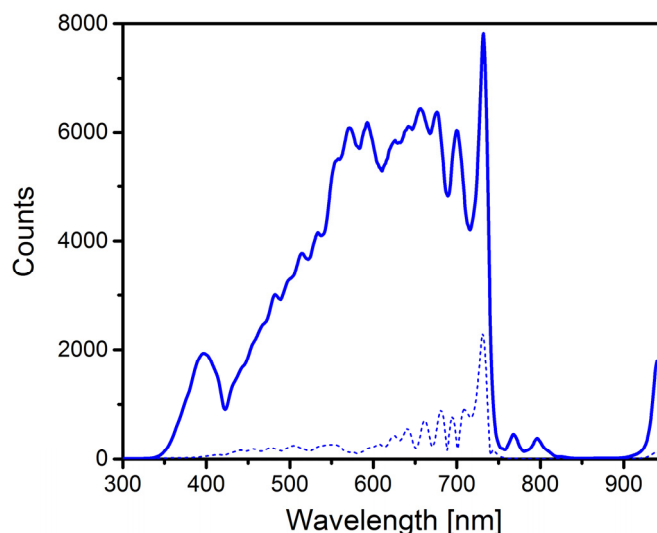
2.4.2.1. Ponpaketa Pultsuak

Aldez aurretik 2.2. atalean azaldu den moduan, bi forma ezberdin dauzkagu ponpaketa pultsuak sortzeko 800 nm-ko funtsezko sortatik abiatuta. Alde batetik, OPA2-a erabili dezakegu 235-5000 nm-ko tartea dagoen erradiazioa sortzeko. Bestetik, harmonikoen sorkuntza prozesuaren bidez 400, 267 edo 200 nm-ko uhin-luzerak eskuragarri dauzkagu ere bai. Ponpaketa sortek bide optiko gehiena elkarbanatzen dute eta laginera fokuratzen dira 500 nm-ko foku-distantzia duen aluminiozko ispilu batekin. Transmittutako

zundaren intentsitatea kitzikapenarekin eta kitzikapenik gabe eskuratzeko, 100 Hz-tan lan egiten duen izpi-mozgailu birakari (*chopper*) bat erabiltzen da. Ponpaketa pultsuen energia ND iragazkiak erabiliz kontrolatzen den bitartean, zundarekiko duen polarizazio erlatiboa Berek-ren uhin-plaka aldakor batekin ajustatzen da. Orokorrean 0.2-2 μJ -ko ponpaketa pultsuekin lan egiten da, ponpaketa-zunda polarizazioa angelu magikoan (54.7°) dagoelarik.

2.4.2.2. Zunda Pultsuak

2.2. atalean deskribatu den bezala, funtsezko sortaren 500 nJ erabiltzen dira WLC zunda pultsua sortzeko. Prozesu hau 2.8. irudian ikusi daiteke. Lehenengo eta behin, 800 nm-ko funtsezko sorta atzerapen-lerro batera (Thorlabs ODL220-FS) zuzentzen da. Atzerapen-lerro honi esker ~ 1.5 ns-ko (22 cm) atzerapen-denbora maximo bat eskura daiteke, 0.3 μm -ko (~ 1 fs) zehaztasunarekin. Tesi honetan, atzerapen lerroren atzerapen-denbora ~ 2.5 ns-etara arte handitzea lortu da. Horretarako, atzerapen-lerroan bi ispilu gehitu dira eta bi periskopio erabili dira. Ostean, 800 nm-ko funtsezko sortaren 1 μJ gutxi gorabera 2 mm-ko lodiera duen CaF_2 -zko ($\langle 001 \rangle$) leiho batean fokuratzen dira WLC sortzeko asmoarekin. Sortutako argi zuriaren egonkortasuna bermatzeko energia eta fokuratze baldintzak kontu handiz doitzen dira ~ 4 mm-ko irekidura duen iris bat, ND iragazki aldakorra eta $f = 100$ mm duen silizezko lente batekin. Nahiz eta CaF_2 -ak argi zuri egonkor bat eskuratzeko baimentzen duen 350 eta 750 nm-ko tartean (ikusi 2.9. irudia), desabantaila handi bat dauka: Materiala erraz kaltetu daiteke WLC-a sortzerakoan.³⁰ Hau ekiditeko, CaF_2 -zko leihoa 3-ardatzetako lerro batean muntatzen da. Leihoaren fokudistantzia (z-ardatza) mikrometrozko zehaztasuna duen eskuzko eragingailu batekin kontrolatzen den bitartean, bi korrante zuzeneko serbomotor eragingailuen bidez leihoa perpendikularki mugitzen da (x eta y-ardatzak) irradiatua den eremua berritzen dela ziurtatzeko. Hau eta gero, sortutako argi zuria kolimatu ($f = 100$ mm) egiten da eta bitan banatzen da laginera aluminiozko ispiluen bidez fokuratu ($f = 250$ mm) aurretik. WLC sortaren frakzio txiki bat (%40), erreferentzia gisa erabiltzen dena seinale/zarata erlazioa hobetzeko, zuzenean espektrometrora bidaltzen da $f = 150$ mm duen lente batekin. Aipagarria da geratzen den 800 nm-ko erradiazioa (~ 1 μJ) kendu behar dela laginarekin elkarrekintzarik sortu ez dezan eta espektrometroaren saturazioa ekiditeko. Horretarako, gelditzen den 800 nm-ko sortaren parte gehiena islapen altuko ispilu dielektriko batekin (750-850 nm) iragazten da.



2.9. Irudia WLC-aren espektroa (marra urdina) bere desbideratze estandarrekin (marra etena). 750-900 nm-ko tartean behatzen den intentsitate falta 800 nm-ko erradiazio iragaztearen ondorioa da.

2.4.2.3. Lagin Likidoak

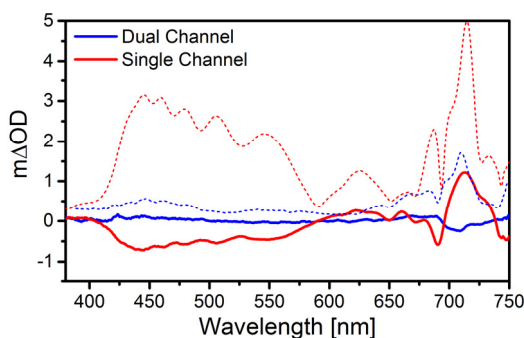
Lagin likidoaren biltegi aproposa aukeratzeak ezinbesteko garrantzia du TA neurketetan. Faktore oso inportante bat biltegiaren lodiera (bide optikoa) da, laginaren kontzentrazioan eragina izan ez ezik, esperimentuaren denbora-bereizmenean ere eragina duelako. Ponpaketa eta zunda laser pultsuek lagina zeharkatzerakoan, talde abiadura dispersioa (GVD, *group velocity dispersion*) jasaten dute. Izan ere, laser pultsu batek dispersio normala duen ingurune batetik hedatzerakoan, fase distortsio bat pairatzen du. Horren ondorioz, pultsuaren iraupena handitzen da, maiztasun guztiek ez baitute ingurunea abiadura berdinean zeharkatzen. Argi urdinaren errefrakzio indizea gorriarena baino handiagoenez, eremu gorrian dauden uhin-luzerek bizkorrago hedatzen dira.³¹ Horretaz gain, ponpaketa eta zunda pultsuen arteko talde abiaduraren desegokitzapenak (GVM, *group velocity mismatch*) esperimentuaren denbora-bereizmenean ere eragin handia du. Efektu hau kitzikapen eta zundaren arteko uhin-luzerak oso antzekoak direnean arbuigarria da, aldiz, oso ezberdinak badira efektu nagusia da. Gauzak horrela, GVM eta GVD efektuak murrizteko ezinbestekoa da adostasun balio batera heltzea esperimentuaren denbora-bereizmenaren eta seinale/zarata erlazioaren artean. Informazio gehiago esperimentuaren denbora-bereizmenari buruz 2.4.2.7. atalean aurki daiteke.

Gure sistema esperimentalari dagokionez, lan baldintzak aztertu nahi den laginaren araberakoak dira. Orokorrean, fluxu-kubeta bat (Starna Scientific UTWA2) erabiltzen dugu. Kubeta honen silizezko leihoak 0.2 mm-koak dira eta lagina bere barrutik

zirkulatzen da ponpa zentrifugo (RS PRO M400-S) edo magnetiko (Pittman 9413E269) bati esker. Likidoa biltegitik (50 cm^3) kubetara garraiatzeko silikonazko hodiak (Tygon S3 E-3603) erabiltzen dira. Lagina behin eta berriro freskatua egon dadin ponpaketa pulsu bakoitzerako, $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ -ko emari minimo bat beharrezkoa da. Mikrometrozko zehaztasuna duen eskuzko eragingailu batekin kubetaren foku-distantzia (z-ardatza) kontrolatzen den bitartean, bi serbomotor eragingailuekin zelula x eta y-ardatzen norabideetan mugitzen da era independentean. Dena den, batzuetan UV kitzikapena dela eta sortzen diren fotoproduktuak kubetaren leihoetan itsatsirik gelditzen dira. Kasu hauetan, likido geruzak sortzeko gai den sistema propio bat erabiltzen dugu.

2.4.2.4. Detekzioa

Laginetik igaro ostean, argi zuria, kitzikapen sortaren zati txiki batekin batera, 100 mm-ko lente baten bidez espektrometrora (Avantes AvaSpec-ULS2048XL) konektaturik dagoen zuntz optiko batera fokuratu da. Detektagailura heltzen den dispersioa galarazteko, ponpaketa sorta iris baten bitartez blokeatu da. Jada 2.4.2.1. atalean azaldu den moduan, sortutako WLC-a bitan banatzen da erreferentziako WLC bat sortzeko. Erreferentziako argi zuri honek ez du lagina zeharkatzen eta 120 mm-ko lente baten bidez espektrometroaren bigarren kanalera bidaltzen da. Espektrometroaren saturazioa ekiditeko, bi WLC sortek ND iragazkietatik igarotzen dira. 2.10. irudian, sistemaren sentikortasuna zelan hobetzen den erreferentziako WLC-a erabiltzerakoan ikusi daiteke. Bertan, metanolaren TA espektroa atzerapen-denbora negatiboetan ($\Delta t = -1 \text{ ps}$) konparatzen da, beraz, seinalea zero izan behar da edozein zunda uhin-luzeran. Ikusi daitekeen moduan, erreferentziako WLC-a erabiltzean (bi kanaletako konfigurazioa) seinale/zarata erlazioa nabarmen handitzen da. Modu honetan, sistemaren sentikortasuna $0.1 \text{ m}\Delta\text{OD}$ -ra arte heltzea lortu da.



2.10. Irudia TA sistemaren base lerroa erreferentziako WLC erabiltzean (marra urdina) edo kanal bat bakarrik erabiltzen denean (marra gorria). Marra etenetan konfigurazio bakoitzaren desbiderapen erlatiboa adierazten da.

2.4.2.5. Sinkronizazioa eta Datuen Eskurapena

Datu esperimentalen neurketa eta tratamendua LabVIEW (National Instruments) softwarea erabiliz idatzitako algoritmo baten bidez egin da. TA espektroaren seinalea hurrengo espresioaren bitartez kalkulatzen da:

$$\Delta OD(\lambda_{pr}, \Delta t) = \log \left(\frac{I_0(\lambda_{pr}) - I_0^{ref}(\lambda_{pr})}{I_{pu}(\lambda_{pr}, \Delta t) - I_{pu}^{ref}(\lambda_{pr}, \Delta t)} \right) \quad (2.4)$$

non I_0 kitzikaturik izan ez den laginetik igaro ostean transmititutako zundaren intentsitatea den, I_{pu} kitzikaturik izan den lagina zeharkatu eta gero transmititutako zundaren intentsitatea den, I_0^{ref} kitzikapenik gabeko erreferentziazko zunda den eta I_{pu}^{ref} lagina kitzikatua izatean erreferentziazko WLC-a duen intentsitatea den.

TA neurketen maiztasuna datuak espektrometrotik ordenagailura pasatzeko behar diren 3.5 ms-ko iraupenak mugatzen du. Honen ondorioz, ezinbestekoa da konpromiso balio bat lortzea datuak integratzen eta transferitzen diren denboren artean seinale/zarata erlazio on bat bermatzeko. Hortaz, gure espektrometroak zundaren espektroa 6 ms-ko leihotan integratzen du, kitzikapena aldizka erregistratuz 100 Hz-tan lan egiten duen *chopper* bati esker. Stanford SR535 denbora kontrolagailu baten bitartez laserra, *chopperra* eta espektrometroa sinkronizatzen dira. Ponpaketaren seinalea ere eskuratzen da kitzikapena ematen ari den detektatzeko eta intentsitate fluktuazioak zuzentzeko.

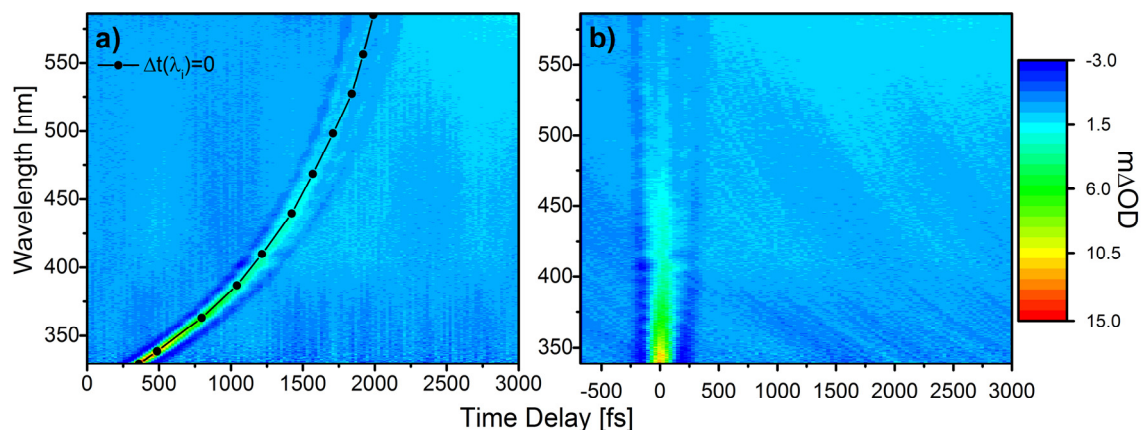
2.4.2.6. Datuen Azterketa

Lortutako datuetatik frekuentzia-espektroak eta denbora-eboluzioa eskuratzeko, datuen tratamenduak urrats hauek ditu:

a) Chirp eta Lerro-basearen Zuzenketa

Lehenengo eta behin, eskuratutako TA espektroak denboran lerrokaturik egon behar dira. Horretarako, gezurrezko seinale koherentea (CAS, *coherent artifact signal*, ikusi 2.4.2.7. atala) zero atzerapen-denbora ($\Delta t = 0$) erreferentzia gisa erabiltzen da.^{28, 32-34} Izan ere, chirparen ondorioz WLC-aren uhin-luzera ezberdinak laginera denbora ezberdinetan ailegatzen dira. 2.11a. irudian metanola 267 nm-ko erradiazioarekin kitzikatu izan ostean lortzen den TA espektroa erakusten da. Ikusi daitekeen moduan, WLC zunda eta ponpaketa pultsuen arteko gainezarmenak uhin-luzeraren menpe den CAS sortzen du, zein 2 ps-ko denbora-leihoan ikusi daiteke 350 eta 700 nm-ko tartean. TA espektroa zuzentzeko, laugarren mailako funtzio polinomiko bat erabiltzen dugu CAS-ren posizioa

uhin-luzera ezberdinetan zein den zehazteko. Azkenik, funtzio hau aplikatuz espektroaren denbora-ardatza zuzentzen da, 2.11b. irudian agertzen den espektroa lortuz. Zenbait kasutan ponpaketa pultsuaren dispersioa edota laginaren emisioa espektrometrora iristen direnez, lerro-basea ere zuzentzen da. Horretarako, TA espektroei atzerapen-denbora negatiboan ($\Delta t < 0$) eskuratutako espektro bat kentzen zaie.³⁵



2.11. Irudia Metanolaren TA espektroa, 267 nm-tan kitzikatua izan ostean, chirp zuzenketa egin baino lehen (a) eta egin ondoren (b). Espektroan metanolaren CAS ikus daiteke.

b) Datuen Doikuntza

Gas-faseko neurketetan bezala, eskuratu diren trantsitorioen doikuntza, zunda uhin-luzera baterako baldin badira, molekularen erantzun multiesponenzialaren eta laserraren CC funtzioaren arteko konboluzioa gauzatzuz eskuratu da, LabVIEW-ren bidez. Gainera, doikuntza orokor bat egitea ere posible da, hau da, uhin-luzera ezberdinetzat faktore aurrezponenzial ($A_i(\lambda_{pr})$) ezberdinak baina bizitza-denbora (τ_i) berdinak erabiltzea. Horrela lasaikuntza bidez elkartutako espektroak (DAS, *decay associated spectrum*) eskura daitezke. 2.5. atalean TA datuen modelizazioari buruzko xehetasun gehiago ematen dira.

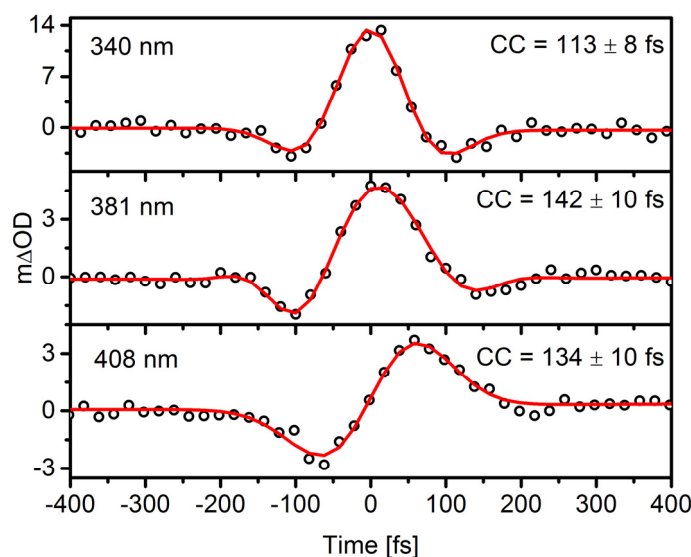
2.4.2.7. Denbora-Bereizmena

Hainbat faktorek TA sistemaren denbora-bereizmenean eragin zuzena dute, hala nola, ponpaketa eta zunda pultsuen iraupena, sorten geometria interakzio gunean edota GVM eta GVD efektuak.^{31, 36-38} Denbora-bereizmena erraz neurtu ahal da ponpaketa eta zundaren CC funtzioa disolbatzaile puru baten CAS-a zunda uhin-luzera guztietan neurtuz gero.^{28, 32} Seinale faltsu koherentea, nagusiki, fase-gurutzatuaren modulazio efektuaren ondorioz sortzen da, nahiz eta bi fotoien xurgapenak eta Raman estimatuaren

amplifikazioa ere parte hartzen duten CAS-ean.³⁹⁻⁴⁰ Fenomeno hau WLC zunda pultsuetan talde teoriko askok ikertu dute eta,^{26, 32, 39, 41-42} horren ondorioz, hurrengo espresioa erabili da CAS-a doitzeko (ikusi 2.12. irudia):²⁶

$$\Delta OD_{CAS} = \sin(f_1 t + f_2 t^2 + \varphi) A \exp\left(\frac{t^2}{\omega^2}\right) \quad (2.5)$$

non f_1 , f_2 eta φ ajustatu daitezkeen parametroak diren bitartean, ω sistemaren erantzun instrumentala (FWHM) den. Aipagarria da, seinale faltsu koherentearen zabalera uhin-luzera handitu ahala handitzen dela. Hau gertatzen da GVM efektuaren ondorioz, eta, beraz, sistemaren denbora-bereizmenean nabarmen nabaritzen da (ikusi 2.11a. irudia).



2.12. Irudia Metanola 267 nm-tan kitzikatu ostean eskuratzen den CAS-a zunda uhin-luzera ezberdinetan.

Kitzikapen-geometria denbora-bereizmenean eragin handia duen beste faktore bat da. Ponpaketa eta zunda sorten arteko angelua eta euren tamaina CAS-ren zabalera zehazten du. Izan ere, ponpaketa eta zunda pultsuen CC funtzioa hurrengo eran definitzen da:³⁸

$$R(\tau) = \iiint \int_{-\infty}^{\infty} I_{pu}(t, x, y, z) I_{pr}(t - \tau, x, y, z) dt dx dy dz \quad (2.6)$$

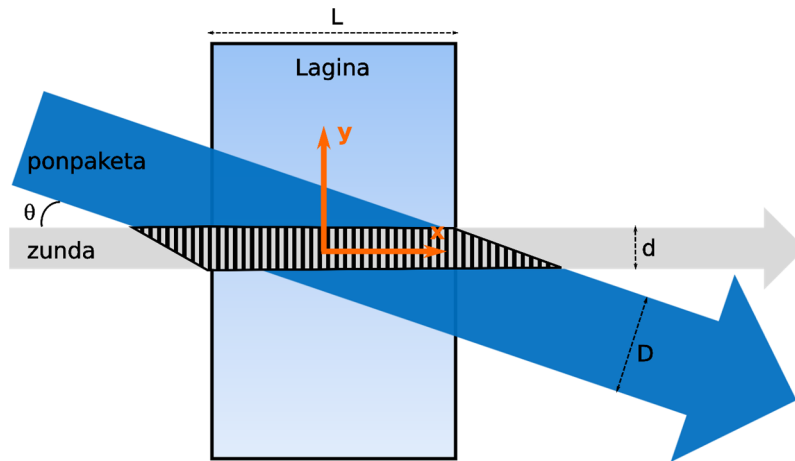
non I_{pu} eta I_{pr} , hurrenez-hurren, ponpaketa eta zunda sorten intentsitatea diren eta τ pultsuen arteko atzerapen-denbora den.

2.13. irudian, sorten geometria kitzikapena ematen den gunean adierazten da, non L laginaren lodiera den, D eta d ponpaketa eta zunda sorten diametroak diren eta θ bi pultsuen arteko angelua den. Pultsuek denbora-profil eta banaketa espazial gaussiarra dutela kontuan hartuta, pultsuen intentsitatea hurrengo eran adieraz daiteke:³⁸

$$I_{pu}(t, x, y, z) = I_{pu}^0(z) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\tau_{pu}^2} \left[t - x \frac{\cos \theta}{v_{pu}} + y \frac{\sin \theta}{v_{pu}}\right]^2\right) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{D^2} [x \sin \theta + y \cos \theta]^2\right) \quad (2.7)$$

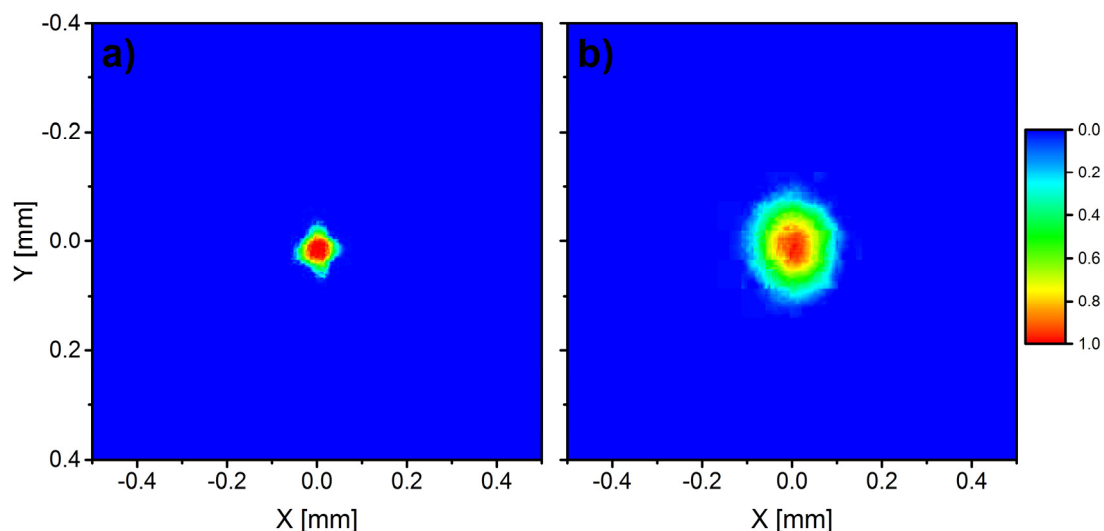
$$I_{pr}(t - \tau, x, y, z) = I_{pr}^0(z) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\tau_{pr}^2} \left[t - \tau - \frac{x}{v_{pr}}\right]^2\right) \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{d^2} y^2\right) \quad (2.8)$$

non τ_{pu} eta τ_{pr} ponpaketa eta zundaren iraupenak eta, v_{pu} eta v_{pr} abiadura taldeak diren.



2.13. Irudia Ponpaketa-zunda interakzio geometriaren eskema. Erreferentzia 38 –tik egokitua.

Beraz, 100 fs-ko pultsuentzat eta zundaren diametroa 200 μm bada, 5° baino handiagoa den angelu (θ) batek CC funtzioa nabarmen handitzen du. Iraupen txikiko pultsuentzat angeluaren balioa are eta txikiagoa izan daiteke. Izan ere, zunda sortaren diametroa ponpaketa sortaren diametroa baino txikiagoa bada ($D > d$), azken honen tamainak ez du eraginik bereizmenean. Aldiz, zunda sortaren diametroa handitzen bada denbora-bereizmenak nabarmen behera egiten du. Arrazoi honengatik, gure sistema esperimentalean bi pultsuek 2° -ko angelua erakusten dute, interakzio gunean 130 eta 65 μm -ko erradioak dituztela. Bi sorten diametroak karakterizatzeko CCD kamera bat erabiltzen dugu (ikusi 2.14. irudia). Prozedura hau oso erabilgarria da bi pultsuen arteko gainzarmen espaziala eskuratzeko.

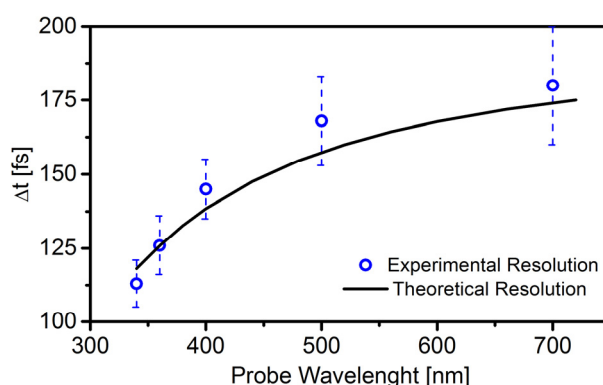


2.14. Irudia Zunda (a) eta ponpaketa (b) pultsuen argazkiak interakzio gunean.

Beste faktore batek denbora-bereizmenean eragina du ere bai: talde atzerapen dispersioa (GDD, *group delay dispersion*). GDD efektuak kontuan hartzen du ponpaketa eta zunda pulstuen arteko denbora ezberdintasuna distantzia (L) bat igarotzean ($GDD = GVD \cdot L$).⁴³ Dena den, efektu hau arbuia daiteke erabiltzen den kubetaren lodiera oso txikia baldin bada edota ponpaketa eta zundaren arteko uhin-luzerak antzekoak baldin badira. Ondorioz, esperimentuaren denbora-bereizmen teorikoa azaldutako efektu guztien batura bezala definitu ahal da:

$$R = \tau_{pulse} + \Delta \tau_{GVM} + \Delta \tau_{geom} + \Delta \tau_{GDD} \quad (2.9)$$

Zentzu honetan, 2.15. irudian ikusi daitekeen moduan, esperimentalki determinatzen den CC funtzioa bereizmen teorikotik hurbil dago.



2.15. Irudia Denbora bereizmen experimentalak eta teorikoaren arteko konparaketa.

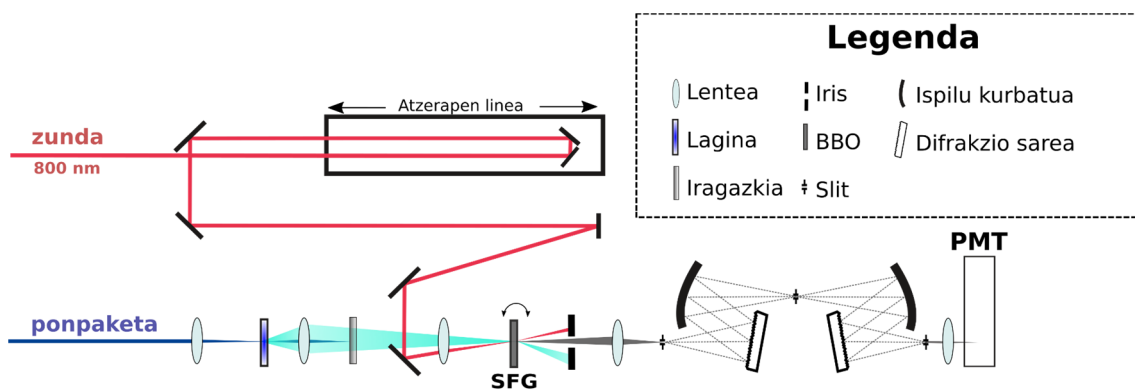
2.4.3. Denboraren Araberako Fluoreszentzia

Denboraren araberako fluoreszentzia (FuC, *fluorescence up-conversion*) teknikaren bidez disoluzioetan ematen diren prozesu ultraazkarrak ikertu daitezke, hala nola, solbatazio

dinamikak, kitzikatutako egoeren erlaxazioa edota bibrazio-lasaikuntza prozesuak. FuC TA espektroskopiaren osagarriko teknika bezala kontsideratzen da.⁴⁴⁻⁴⁷ Teknika honetan, aztertu nahi den molekularen kitzikatutako egoera prestatzen da, eta ostean, bere emisio fluoreszentea fs-ko bereizmenarekin jarraitzen da. Horretarako, laginaren emisioa (ω_{fl}) fs-ko zundarekin (ω_g) nahasten da kristal ez-lineal batean ($\omega_{SF} = \omega_{fl} + \omega_g$). Beraz, zundaren atzerapen-denbora kitzikapenarekiko aldatzen bada, fluoreszentiaren denbora-eboluzioa jarraitzea posiblea da.

2.4.4. FuC Sistema Esperimentalak

2.16. irudiak denboraren arabera fluoreszentsia esperimentuen sistema erakusten du. Erabiltzen dugun sistema, kit komertzial batean (CDP FOG 100) oinarriturik dago, baina aldaketa batzuk burutu dira OPA2-tik datorren ponpaketa pultsuak sartu ahal izateko. Orokorrean lagina 200-800 nm-ko erradiazioaren bitartez kitzikatzen da. Ponpaketa sorta lente baten bidez ($f = 60$ mm) 0.3 mm-ko bide optikoa eta aztertu nahi den disoluzioa duen kuartzoko kubeta birakari fokuratu da. Ondoren, laginak igortzen duen emisioa $f = 60$ mm-ko beste lente batekin jaso eta $f = 150$ mm-ko bigarren lente batekin 0.2 mm-ko lodiera duen BBO kristal batera fokuratu da. Bertan erradiazioa funtsezko 800 nm-ko pultsuekin batzen da, jarraitu nahi den seinalea sortuz. Seinalea detektatzeko monokromadore (CDP220D) bati akoplaturik dagoen fotobiderkatzaile bat erabiltzen da. Seinalea BOXCAR (CDP 2021A) baten bidez integratzen da. Geratzen den kitzikapena cut-off iragazkiekin kentzen da. Pultsuen arteko atzerapen-denbora kontrolatzeko 1.5 fs-ko zehaztasuna duen atzerapen-lerro bat erabiltzen da, zeinek 2 ns-ko atzerapen maximo bat bermatzen duen. BBO kristalaren angelua optimizatu behar da detektatu nahi den emisio uhin-luzeraren arabera. Neurketa arrunt baterako, atzerapen-posizio bakoitzean 1500 puntu neurtzen dira eta 5-10 errepikapen burutzen dira. Esperimentuaren denbora-bereizmenari dagokionez, orokorrean 150-250 fs-ko balioak eskuratu dira aztertutako kitzikapen eta emisio uhin-luzeretan.



2.16. Irudia Denboraren arabeko fluoreszentzia sistemaren eskema.

2.5. Metodologia Konputazionala

2.5.1. Seinalearen Doikuntza

Neurtutako datuetatik molekulen dinamikaren inguruko informazioa eskuratzeko, analisi metodo ezberdinak erabiltzen dira. Gas-faseko eta FuC esperimentuetan dimentsio bakarreko trantsitorioak lortzen ditugu (seinalea vs. Δt), neurketak zunda uhin-luzera bakar batean burutzen baitira. Berriz, TA espektroskopian lortzen diren datuak bi dimentsio dauzkate, molekulen eboluzioa WLC-aren uhin-luzera guztietan erregistratzen baita. Hori dela eta, kasu honetan datu esperimentalen doikuntza orokor bat egin daiteke.

2.5.1.1. Uhin-luzera Bakarreko Trantsitorioak

Zunda uhin-luzera zehatz batean egin diren neurketak hurrengo konboluzio funtzioaren bidez doitu daitezke:⁴⁸

$$S(\lambda_{pr}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} M(\lambda_{pr}, t - t') R(\lambda_{pr}, t') dt' \quad (2.10)$$

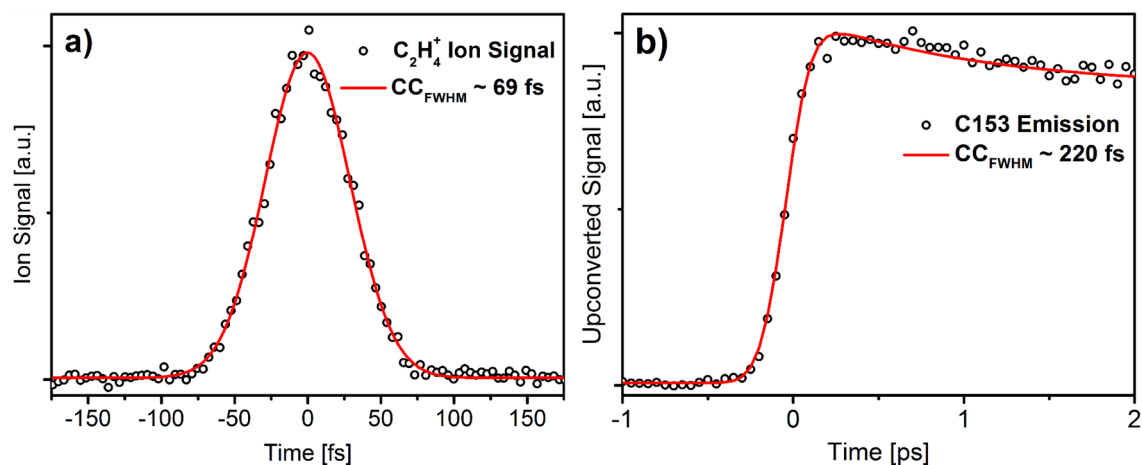
non

$$M(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.11)$$

molekularen erantzun multi-esponentziala den, a_i anplitudea (positiboa bada seinalea behera egiten duela adieraten du eta negatiboa bada, aldiz, handitzen dela), τ_i erabilitako esponentzialen bizitza-denbora eta $R(\lambda, t)$ laser pultsuen CC funtzioa izanda. Metodo honetan, zunda uhin-luzera bakoitzak banaka doitzen denez, uhin-luzera bakoitzerako τ_i eta a_i balio ezberdinak lortzen dira.

Fase isolatuko esperimentuetan CC funtzioa eta zero atzerapen-denbora ($\Delta t = 0$) lortzeko etilenoaren (C_2H_4) edo xenoaren ionizazio seinale ez-erresonantea neurtzen da. Erabiltzen

den ponpaketa-zunda uhin-luzeren arabera 70-120 fs-ko (FWHM) balioak eskuratzen dira, 2.17a. irudian adierazten den moduan. Fase kondentsatuan, oster, metodo ezberdinen bitartez eskuratzen da CC balioa erabiltzen den teknika espektroskopikoaren arabera. Aldez aurretik 2.4.2.7. atalean azaldu den bezala, TA esperimentuetan CC funtzioa eta zero atzerapen-denbora disolbatzaile puru batetik uhin-luzera ezberdinetan eskuratzen den CAS-etik neurtzen da (ikusi 2.12. irudia). Oro har, 120-190 fs-ko balioak eskuratzen dira CC funtzio gisa 350-700 nm-ko tartean. FuC esperimentuen denbora-bereizmena orokorrean disolbatzailearen Raman seinalea neurtuz eskuratzen da.⁴⁹ Gure sistema esperimentalean hau ezinezkoa da 275 nm baino txikiagoak diren kitzikapen uhin-luzerak erabiltzen direnean, Raman seinalearekin emango litzatekeen baturak gure monokromadoreak duen detekzio mugatik (220 nm) kanpo egongo litzatekelako. Ondorioz, kasu hauetan CC funtzioa bizitza-denbora luzea duen espezie batek (Kumarina 153, adibidez) ematen duen fluoreszentiatik neurtzen da, 2.17b. irudian adierazten den moduan.⁵⁰



2.17. Irudia TR-IY (a) eta FuC (b) sistemetan lortu diren CC funtzioak: a) Etilenoaren 1+4' ionizazio seinale ez-erresonantea, 260 nm kitzikapena burutu ostean eta 800 nm-ko zunda erabiliz, 69 fs-ko CC funtzio gaussiar batekin doitu daiteke. b) Diklorometanotan disolbaturiko kumarina 153, 267 nm-ko erradiazioarekin kitzikatu izan ostean, 495 nm-ko igorpen uhin-luzeran 220 fs-ko CC funtzioa eskuratu da.

2.5.1.2. Denboraren eta Maiztasunaren Araberako Datuak

TA esperimentuetatik eskuratzen diren datuak bidimentsionalak dira, hau da, dimentsio aske bat zundaren uhin-luzera da eta bestea, aldiz, ponpaketa-zundaren atzerapen-denbora. Honi esker, molekulek pairatzen dituzten prozesu dinamikoaren ikuspegi kualitatibo bat eskura daiteke zunda uhin-luzera guztiak aldi berean modelatzen badira.

Horretarako, doikuntza orokorraren prozedura erabiltzen da.^{35, 51-53} Metodo honetan datuek denborarekiko eta uhin-luzerekiko duten menpekotasuna banatu ahal direla onartzen da eta, ondorioz, lortzen diren trantsitorio guztiak n funtzio esponentzialen baturarekin doitu daiteke, hauek CC funtzioarekin konbolutuz:

$$S(\lambda_{pr}, t) = \sum_i^n A_i(\lambda_{pr}) e^{-t/\tau_i} \otimes R(\lambda_{pr}, t') \quad (2.12)$$

non $A_i(\lambda_{pr})$ i -esponentzialari dagokion DAS balioa den, bere bizitza-denbora τ_i izanda. Zunda uhin-luzera guztiak aldi berean doitzen direnez, uhin-luzera guztiak τ_i berdina aurkezten dituzte, baina $A_i(\lambda_{pr})$ -ren balioa ezberdina da uhin-luzera bakoitzerako. Gure kasuan, analisia bi urratsetan egiten dugu LabVIEW-ko software propio baten bidez. Lehenengo eta behin, zunda uhin-luzera batzuentzat n esponentzial dituen bizitza denborak eskuratzen ditugu. Ostean, eskuratutako bizitza-denborak erabiliz faktore aurreesponentzialak lortzen dira zunda uhin-luzera guztientzat. Horri esker, DAS-a (A_i vs. λ_{pr}) irudikatzea posiblea da, espektroan eragina duten kontribuzio ezberdinak zeintzuk diren antzematea baimenduz. Oro har, hiru funtzio esponentzialekin nahikoa da eskuratutako datuak zunda uhin-luzera guztietan doitzeko.

2.5.2. *Ab initio* Kalkuluak

Atal honetan, egoera elektronikoko kalkulatzeko eta, batzuetan, energia minimoko bideak (MEPs, *minimum energy pathways*) zeintzuk diren aurreikusteko erabiltzen diren metodo konputazionalen deskribapen labur bat ematen da.

Hasteko, tesi honetan aurkezten diren esperimentuetan, oinarritzko egoeren geometriak optimizatzeko orokorrean dentsitate funtzionalaren teoria (DFT, *density functional theory*) Lee-Yang-Parr korrelazio funtzioanalak erabiltzen duen 3 parametroko metodo hibrido Becke Coulomb atenuazioarekin (CAM-B3LYP)⁵⁴ egiten dugu lan, Pople motako 6-311++G(d,p)⁵⁵⁻⁵⁶ funtzio-basearekin eta Grimme-ren disperseioarekin batera (GD3BJ).⁵⁷⁻⁵⁸ Dena den, zenbait kasuetan M06-2X⁵⁹ edo Perdew-Burke-Ernzerhof funtzionalak (PBE0)⁶⁰ ere erabiltzen dira. Gainera, *ab initio* metodoak ere erabiltzen dira, adibidez Møller–Plesset 2. ordeneko perturbazio teoria (MP2) erabiliz.⁶¹

Bigarrenik, kitzikatutako egoera elektronikoko optimizatzeko eta kitzikapen energia bertikalak (VEE, *vertical excitation energy*) zein osziladore-indarrak kalkulatzeko denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TD-DFT) erabiltzen da CAM-B3LYP funtzionala eta 6-311++G(d,p) base eta GD3BJ disperseioarekin. Konputazio

maila honekin erlaxatu gabeko energia kurbak bibrazio-koordinatu zehatzetan ere kalkulatu dira. Molekulen lotura energiak kalkulatzeko Boys eta Bernardiren metodoa (BSSE) erabili da.⁶² Metodo guzti hauek Gaussian 09 programan inplementaturik daude.⁶³

Aipagarria da, tesi honetan aurkezten diren zeinbait kalkulu beste ikerketa taldeek burutu dituztela. Lluís Blancafort-ek (Universitat de Girona) 3. Kapituluaren erakusten diren azaindolen lasaikuntza bideak kalkulatu zituen gas-fasean. Modu berean, Diego Sampedrok (Universidad de La Rioja) 7. Kapituluaren aztertutako diren fotobabesleen energia minimoko erlaxazio bideak aurreikusi zituen.

2.6. Erreferentziak

1. Brun, A.; Georges, P.; Saux, G. L.; Salin, F., Single-shot characterization of ultrashort light pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1991**, *24* (8), 1225-1233.
2. O'Shea, P.; Kimmel, M.; Gu, X.; Trebino, R., Highly simplified device for ultrashort-pulse measurement. *Optics letters* **2001**, *26* (12), 932-934.
3. Boyd, R. W., *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, Inc.: 2008.
4. Greenfield, S. R.; Wasielewski, M. R., Near-transform-limited visible and near-IR femtosecond pulses from optical parametric amplification using Type II β -barium borate. *Optics Letters* **1995**, *20* (12), 1394-1396.
5. Enqvist, H., A Setup for Efficient Frequency Tripling of High-Power Femtosecond Lasers Pulses. *Lund Reports in Atomic Physics* **2004**.
6. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G., Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters* **1961**, *7* (4), 118-119.
7. Antonov, V. S.; Knyazev, I. N.; Letokhov, V. S.; Matiuk, V. M.; Movshev, V. G.; Potapov, V. K., Stepwise laser photoionization of molecules in a mass spectrometer: a new method for probing and detection of polyatomic molecules. *Optics Letters* **1978**, *3* (2), 37-39.
8. Seel, M.; Domcke, W., Model studies on femtosecond time-resolved ionization spectroscopy of excited-state vibrational dynamics and vibronic coupling. *Chemical Physics* **1991**, *151* (1), 59-72.
9. Staniforth, M.; Stavros, V. G., Recent advances in experimental techniques to probe fast excited-state dynamics in biological molecules in the gas phase: dynamics in nucleotides, amino acids and beyond. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, *469* (2159), 20130458.
10. Roberts, G. M.; Stavros, V. G., The role of $\pi\sigma^*$ states in the photochemistry of heteroaromatic biomolecules and their subunits: insights from gas-phase femtosecond spectroscopy. *Chemical Science* **2014**, *5* (5), 1698-1722.

11. Stavros, V. G.; Verlet, J. R., Gas-phase femtosecond particle spectroscopy: a bottom-up approach to nucleotide dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry* **2016**, *67*, 211-232.
12. Wiley, W. C.; McLaren, I. H., Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Review of scientific instruments* **1955**, *26* (12), 1150-1157.
13. Estermann, I., Molecular beam technique. *Reviews of modern physics* **1946**, *18* (3), 300.
14. Levy, D. H., Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules. *Annual Review of Physical Chemistry* **1980**, *31* (1), 197-225.
15. Pendlebury, J. M.; Smith, K. I., Molecular beams. *Contemporary Physics* **1987**, *28* (1), 3-32.
16. Baskin, J. S.; Zewail, A. H., Femtosecond Real-Time Probing of Reactions. 15. Time-Dependent Coherent Alignment. *The Journal of physical chemistry* **1994**, *98* (13), 3337-3351.
17. Imanbaev, D.; Gelin, M. F.; Riehn, C., Rotational and vibrational dynamics in the excited electronic state of deprotonated and protonated fluorescein studied by time-resolved photofragmentation in an ion trap. *Structural Dynamics* **2016**, *3* (4), 043211.
18. Pereira, M. A.; Share, P. E.; Sarisky, M. J.; Hochstrasser, R. M., Ultrafast rotational dynamics of electronically excited aniline molecules in solution from ultraviolet femtosecond fluorescence anisotropies. *The Journal of chemical physics* **1991**, *94* (4), 2513-2522.
19. Hertel, I. V.; Radloff, W., Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters. *Reports on Progress in Physics* **2006**, *69* (6), 1897-2003.
20. Demtröder, W., *Laser spectroscopy*. Springer: 1973; Vol. 5.
21. Zwier, T. S., Laser spectroscopy of jet-cooled biomolecules and their water-containing clusters: Water bridges and molecular conformation. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105* (39), 8827-8839.
22. Shubert, V. A.; Zwier, T. S., IR- IR- UV Hole-Burning: Conformation Specific IR Spectra in the Face of UV Spectral Overlap. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (51), 13283-13286.
23. Montero, R. I.; León, I.; Fernández, J. A.; Longarte, A., Femtosecond excited state dynamics of size selected neutral molecular clusters. *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7* (14), 2797-2802.
24. Berera, R.; van Grondelle, R.; Kennis, J. T. M., Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis Research* **2009**, *101* (2), 105-118.
25. Bradler, M.; Baum, P.; Riedle, E., Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses. *Applied Physics B* **2009**, *97* (3), 561.
26. Kovalenko, S. A.; Dobryakov, A. L.; Ruthmann, J.; Ernsting, N. P., Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. *Physical Review A* **1999**, *59* (3), 2369-2384.
27. Maciejewski, A.; Naskrecki, R.; Lorenc, M.; Ziolk, M.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Matysiak, M.; Szymanski, M., Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution. *Journal of Molecular Structure*

2000, 555 (1-3), 1-13.

28. Megerle, U.; Pugliesi, I.; Schrieber, C.; Sailer, C. F.; Riedle, E., Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground. *Applied Physics B* **2009**, 96 (2-3), 215-231.

29. Abramczyk, H., *Introduction to laser spectroscopy*. Elsevier: 2005.

30. Johnson, P. J. M.; Prokhorenko, V. I.; Miller, R. J. D., Stable UV to IR supercontinuum generation in calcium fluoride with conserved circular polarization states. *Opt. Express* **2009**, 17 (24), 21488-21496.

31. Rulliere, C., *Femtosecond laser pulses*. Springer: 2005.

32. Dietzek, B.; Pascher, T.; Sundström, V.; Yartsev, A., Appearance of coherent artifact signals in femtosecond transient absorption spectroscopy in dependence on detector design. *Laser Physics Letters* **2007**, 4 (1), 38-43.

33. Kovalenko, S. A.; Ernsting, N. P.; Ruthmann, J., Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: the transition from the locally excited to a charge-transfer state. *Chemical Physics Letters* **1996**, 258 (3), 445-454.

34. Raytchev, M.; Pandurski, E.; Buchvarov, I.; Modrakowski, C.; Fiebig, T., Bichromophoric Interactions and Time-Dependent Excited State Mixing in Pyrene Derivatives. A Femtosecond Broad-Band Pump-Probe Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107 (23), 4592-4600.

35. Beckwith, J. S.; Rumble, C. A.; Vauthey, E., Data analysis in transient electronic spectroscopy – an experimentalist's view. *International Reviews in Physical Chemistry* **2020**, 39 (2), 135-216.

36. Diels, J.-C.; Rudolph, W., *Ultrashort laser pulse phenomena*. Elsevier: 2006.

37. Ziolk, M.; Lorenc, M.; Naskrecki, R., Determination of the temporal response function in femtosecond pump-probe systems. *Applied Physics B* **2001**, 72 (7), 843-847.

38. Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Lorenc, M.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A., The influence of the excitation geometry on the temporal resolution in femtosecond pump-probe experiments. *Optics Communications* **2001**, 197 (4-6), 467-473.

39. Lorenc, M.; Ziolk, M.; Naskrecki, R.; Karolczak, J.; Kubicki, J.; Maciejewski, A., Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Applied Physics B* **2002**, 74 (1), 19-27.

40. Rasmusson, M.; Tarnovsky, A. N.; Åkesson, E.; Sundström, V., On the use of two-photon absorption for determination of femtosecond pump-probe cross-correlation functions. *Chemical physics letters* **2001**, 335 (3-4), 201-208.

41. Alfano, R. R.; Baldeck, P. L.; Ho, P. P.; Agrawal, G. P., Cross-phase modulation and induced focusing due to optical nonlinearities in optical fibers and bulk materials. *J. Opt. Soc. Am. B* **1989**, 6 (4), 824-829.

42. Lapini, A.; Vázquez, S. M.; Touceda, P. T.; Lima, M., Cross-phase modulation in visible-pump/mid-infrared-probe spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **2011**, 993 (1), 470-473.

43. Träger, F., *Springer handbook of lasers and optics*. Springer Science & Business Media: 2012.
44. Chosrowjan, H.; Taniguchi, S.; Tanaka, F., Ultrafast fluorescence upconversion technique and its applications to proteins. *The FEBS journal* **2015**, *282* (16), 3003-3015.
45. Kahlow, M. A.; Jarzęba, W. o.; DuBrail, T. P.; Barbara, P. F., Ultrafast emission spectroscopy in the ultraviolet by time-gated upconversion. *Review of scientific instruments* **1988**, *59* (7), 1098-1109.
46. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media: 2013.
47. Xu, J.; Knutson, J. R., Chapter 8 Ultrafast Fluorescence Spectroscopy via Upconversion: Applications to Biophysics. In *Methods in Enzymology*, Academic Press: 2008; Vol. 450, pp 159-183.
48. Soren Pedersen Ahmed, H. Z., Femtosecond real time probing of reactions XXII Kinetic description of probe absorption fluorescence depletion and mass spectrometry. *Molecular Physics* **1996**, *89* (5), 1455-1502.
49. Cannizzo, A.; Bräm, O.; Zgrablic, G.; Tortschanoff, A.; Oskouei, A. A.; van Mourik, F.; Chergui, M., Femtosecond fluorescence upconversion setup with broadband detection in the ultraviolet. *Optics Letters* **2007**, *32* (24), 3555-3557.
50. Gustavsson, T.; Sharonov, A.; Onidas, D.; Markovitsi, D., Adenine, deoxyadenosine and deoxyadenosine 5'-monophosphate studied by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2002**, *356* (1), 49-54.
51. Ruckebusch, C.; Sliwa, M.; Pernot, P. d.; De Juan, A.; Tauler, R., Comprehensive data analysis of femtosecond transient absorption spectra: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13* (1), 1-27.
52. Van Stokkum, I. H. M.; Larsen, D. S.; Van Grondelle, R., Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics* **2004**, *1657* (2-3), 82-104.
53. van Wilderen, L. J. G. W.; Lincoln, C. N.; van Thor, J. J., Modelling Multi-Pulse Population Dynamics from Ultrafast Spectroscopy. *PLOS ONE* **2011**, *6* (3), e17373.
54. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1), 51-57.
55. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72* (1), 650-654.
56. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S., Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *80* (7), 3265-3269.
57. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H., A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (15), 154104.

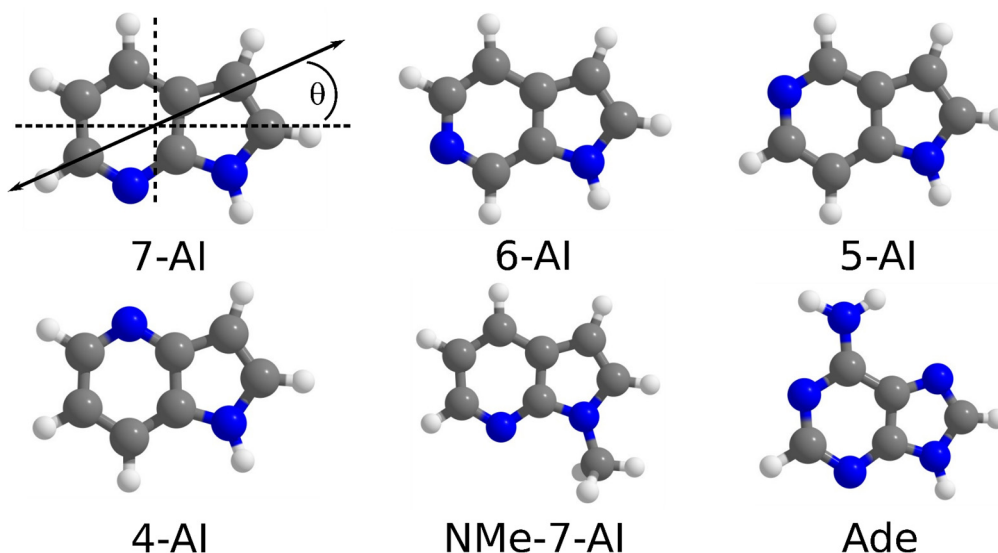
58. Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L., Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32* (7), 1456-1465.
59. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120* (1), 215-241.
60. Adamo, C.; Barone, V., Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110* (13), 6158-6170.
61. Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J., MP2 energy evaluation by direct methods. *Chemical Physics Letters* **1988**, *153* (6), 503-506.
62. Boys, S. F.; Bernardi, F., The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics* **1970**, *19* (4), 553-566.
63. Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, rev. D. 01. *Gaussian Inc., Wallingford CT* **2009**, *19*, 227-238.

3. AZAINDOLEN DINAMIKA GAS- EGOERAN

3.1. Sarrera

Azaindolen (AI) fotofisika biologikoki garrantzitsua da, hauek DNA-ren base purinikoekin (adenina eta guanina) duten antzekotasuna dela eta. Adenina molekularen bertsio sinplifikatu bat bezala kontsidera daitezke, non bakarrik indol karbono atomo bat nitrogenu atomo batez ordezkutzen den (ikusi konposatuen egitura 3.1. irudian). Molekula hauek DNA-an¹ ematen diren lasaikuntza prozesuak ulertzeko eredu gisa har daitezke, izan ere, nitrogenu atomoaren posizioa sei-atomoetako eraztunean aldatzeak AI-en fotofisikan eragina du. Mota hauetako prozesuak behatuz, molekulen fotofisika baldintzatzen dituzten egitura-faktoreak zeintzuk diren behatu daiteke. AI-ak markatzaile gisa erabiltzeko proposatu egin dira peptidoetan triptofano molekula ordezkatzeko gai direlako.²⁻³ Edonola ere, AI-en fotofisika, 7-AI-rena izan ezik, ez da modu sakon batean ikertu orain arte. 7-AI dimeroen⁴⁻⁸ eta 7-AI-ak urarekin zein alkoholekin^{6, 9-13} sortzen dituen klusterren portaera sakonki aztertu egin da, DNA baseek sortzen dituzten H loturak hobeto ulertzeko. Monomero isolatua ere lan teoriko zein esperimentaletan^{7, 10, 14-18} aztertu da, baina kitzikatutako egoeren dinamika behatzen duen ikerkuntzarik ez da burutu. Beste isomeroen kasuan, bakarrik disoluzioetan aztertu egin dira, batez ere agregazio propietateak behatuz.^{2, 19-21}

Kapitulu honetan aurkezten den lana, AI egitura-isomeroen (ikusi 3.1. irudia) lasaikuntza mekanismoak gas-egoeran zeintzuk diren azaltzen ditu TR-IY espektroskopiaren bidez. Neurtatutako fotodinamikaren interpretazioa egoera kitzikatuen lasaikuntza bideen MS-CASPT2//TD-DFT kalkuluetan oinarritu da. Egindako lanak erlaxazio bide komun bat proposatzen du isomeroentzat, eraztun piridinikoaren deformazioan oinarrituta dagoena. Horrela, nitrogenu atomoak duen posizioaren arabera, egoera kitzikatuaren erlaxazioa nabarmen aldatzen da. Izan ere, bide honetan $n\pi^*$ egoerak funtsezko zeregin bat betetzen du, oinarrizko egoerara IC prozesua ahalbidetzen duen CI-ren kontrola bermatzen baitu. Horrez gain, AI isolatuen fotofisika disolbatzaile ezberdinetan zelan aldatzen den ere aztertu egin da, ingurunearen efektua garrantzitsuak diren $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeretan zein den zehazteko. Emaidza hauek hurrengo kapituluan erakutsiko dira.



3.1. Irudia Lan honetan aztertu diren AI deribatuena eta adeninaren (Ade) egitura. 7-AI-aren egitura, bi inertzia-ardatzak (marra etenak) eta $\pi\pi^*$ trantsizioen momentu dipolarraren bektoreen (geziak) arteko angelua θ adierazten da.

3.2. Metodo Esperimentalak

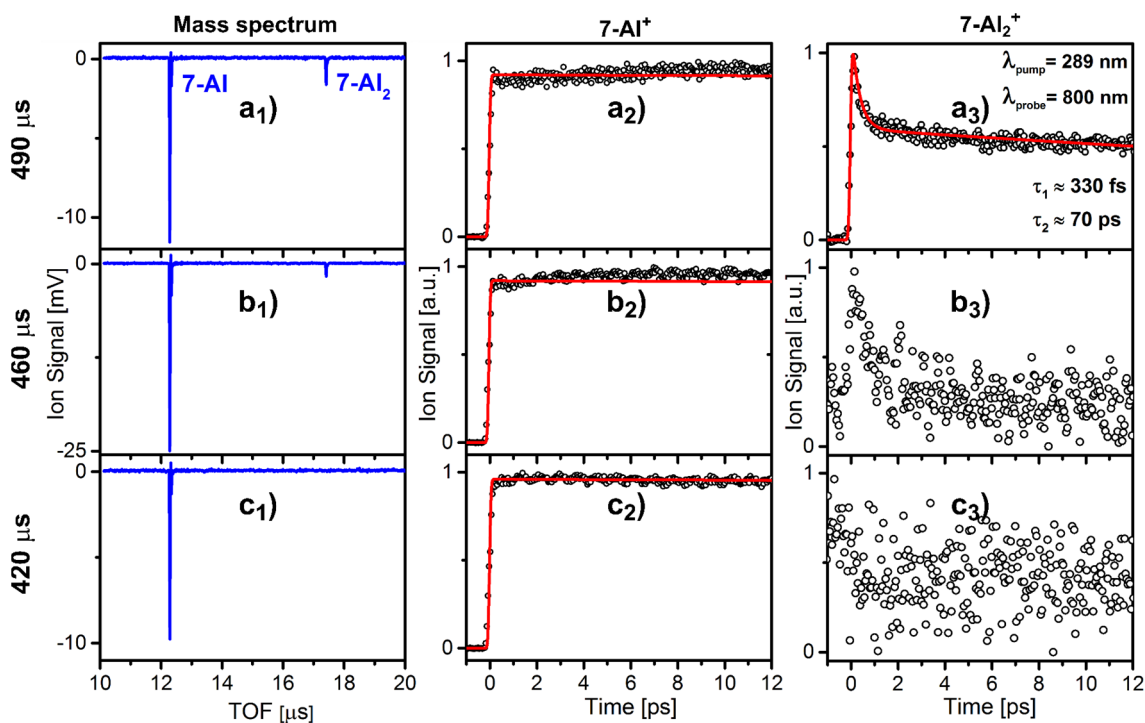
TR-IY esperimentuen sistema jada 2. Kapitularen 2.3. atalean deskribatu da. 4-AI, 5-AI eta 6-AI (% 98) Alfa Aesar-en eskuratu ziren bitartean, 7-AI (% 98) eta NMe-7-AI (% 95) Sigma-Aldrich eta ABCR Chemie-n erosi ziren, hurrenez-hurren. Lagin guztiak gehiago purifikatu barik erabili izan ziren. Langinen lurrun-presioa, 80-125 °C-ko tenperaturetan, 1.5-2 atm argonarekin nahasi ziren espantsio supersonikoa sortzeko. 0.8 mm-ko konotik igaro ostean, AI-ak bi ponpaketa-zunda pultsuen bidez ionizatzen ziren. Balbula pultsatuaren lan baldintzak, bereziki balbula-laser sinkronizazioa, kontrolatzea ezinbesteko garrantzia zuen, klusterren fragmentazio prozesurik monomeroaren masa-kanalean ez agertzeko (ikusi 3.2.1. atala).

Laser pultsuen sorkuntza xehetasunez 2.1. atalean deskribatu zen. Laburbilduz, komertziala den Coherent Mantis – Legend Elite osziladore-anplifikadore laser sistemaren bidez 1 KHz-ko eta 35 fs-ko pultsuak sortzen dira, 800 nm-ko uhin-luzerarekin eta 3.5 mJ-ko energiarekin. Kitzikapen sorta 305-250 nm-ko uhin-luzeretan sintonizatu egin zen OPA2-a erabiliz. Funtsezko 800 nm-ko erradiazioaren hirugarren harmonikoa ere sortu zen, hainbat kasuetan 267 nm-ko erradiazioa ponpaketa gisa erabili baitzen. Zunda bezala 800 nm-ko erradiazioa erabili zen esperimentu gehienetan. Hala ere, zenbait kasutan bigarren harmonikoa (400 nm) eta 1305 nm-ko erradiazioa, OPA1-ari esker, ere erabili zen. Ponpaketa eta zunda sorten intentsitateak ionizazio gunean 10^9

eta 10^{11} - 10^{12} W cm⁻² izan ziren, hurrenez-hurren. Ponpaketa eta zunda pultsuen arteko polarizazioa angelu magikoan (54.7 °) zehaztu zen. Esperimentuen CC funtzioa eskuratzeko etilenoaren 1+4' (1+5' 1305 nm-ko zunda erabiltzen bada) ionizazio seinale ez-erresonantea neurtu egin zen. Ponpaketa-zunda uhin-luzeren arabera CC funtzioen balioak 70-90 fs-ko tartean zeuden.

3.2.1. 7-AI Homoklusterren Sorkuntza

7-AI-ak homodimero oso egonkorak sortzen dituzenez ((7-AI)₂-ren lotura energia > 20 kcal mol⁻¹), monomero isolatuaren detekzioa zaila bilakatu daiteke. Izan ere, sortzen diren agregatuak fragmentazio prozesuak pairatzen badituzte ionizazioa gertatzerako orduan, monomeroaren masa-kanalean detektatuak izango dira. Dimeroen formazioa ekiditeko edota klusterren kontribuzioa monomeroaren masa-kanalean minimizatzeko, lan baldintzak zehaztasun handiarekin doitu behar dira, bereziki gas garraiatzailearen presioa eta laser-balbula sinkronizazioa. Parametro hauek duten eragina adierazteko, 7-AI (118 Da) eta (7-AI)₂ dimeroaren (236 Da) masa-espektroa eta trantsitorioak eskuratu ziren laser-balbula atzerapen ezberdinetan kitzikapena 289 nm-tan eta ionizazioa 800 nm-tan eginez (ikusi 3.2. irudia). Aldez aurretik, tenperatura eta gas-garraiatzailearen (Ar) presio egokiak 125 °C eta 1.5 atm-koak zirela zehaztu zen. 3.2a_i irudian, dimeroaren masa-kanalean erregistraturiko neurketak ikus daitezke. Izan ere, laser-balbula atzerapena 9.51 ms-koa (490 μs) denean, dimeroaren kanalean eskuratzen den trantsitorioak ezaguna den dimeroaren dinamika erakusten du.^{4, 8, 22-25} Horretaz gain, bizitza-denbora luzea duen denbora-konstante bat ere ikus daiteke, kluster handien formazioa gertatzen ari dela ohartarazten duena. Laser-balbula sinkronizazioa 9.54 ms-koa denean (460 μs), ezaugarri hauek ahulagoak badira ere, oraindik behatu daitezke, 3.2b₃ irudian ikusi ahal den bezala. Aldi berean, monomeroaren masa-kanaletik (ikusi 3.2a₂ eta 3.2b₂ irudiak) eskuratutako trantsitorioetan igoera konstante bat ikusten da. Osagai honek klusterren fragmentazioa gertatzen ari dela adierazten du. Bestalde, 3.2c_i irudian agertzen diren datuak klusterren formazioa minimizatzen duten laser-balbula atzerapenetan eskuratu egin ziren. Lan baldintza hauetan, dimeroaren kanalean ez da seinalerik eskuratzen eta, beraz, monomeroaren masa-kanaletik eskuratzen diren datuak 7-AI isolatuari esleitu ahal zaizkio.



3.2. Irudia Masa espektroak (a_1, b_1 eta c_1) eta 7-Al^+ (a_2, b_2 eta c_2) zein $(7\text{-Al})_2^+$ (a_3, b_3 eta c_3) masa-kanaletatik eskuratutako trantsitorioak hiru laser-balbula atzerapen ezberdinetan: 9.51 (a_i), 9.54 (b_i) eta 9.58 ms (c_i). Ponpaketa eta zundaren uhin-luzerak 289 eta 800 nm-koak ziren, hurrenez-hurren, TR-IY neurketa guztietan

3.3. Metodo Konputazionalak

Burututako kalkulu konputazionalak Lluís Blancafort-ek (Universitat de Girona) egin ditu. AI isomero ezberdinen kitzikatutako egoeren lasaikuntza bideak kalkulatzeko, denboraren menpeko dentsitate funtzionalaren teoria (TD-DFT) eta bigarren mailako egoera anitzetako perturbazio metodoa (MS-CASPT2) konbinatu ziren (MS-CASPT2//TD-DFT metodoa). Horretarako, lehenenik molekulen lasaikuntza bideak TD-DFT mailan optimizatzen dira. Metodo honek erreferentzia anitzeko efektuak kontuan hartzen ez dituenetz, ondoren TD-DFT bidearen puntu zehatz batzuk MS-CASPT2 mailan kalkulatu dira.

TD-DFT bideei dagokionez, $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren minimoak optimizatu egin ziren hasieran, $\pi\pi^*$ -DFT eta $n\pi^*$ -DFT bezala izendatuak, ebakidura konikoa (CI), eta $n\pi^*$ -DFT CI-rekin konektatzen duen trantsizio egiturarekin (TS). Franck-Condon egituratik $\pi\pi^*$ -DFT-ra lortzen den bidea barne koordinatuen interpolazio lineala (LIIC) eginez lortu zen. 5-AI eta 6-AI isomeroentzat, $n\pi^*$ -DFT lehenengo mailako zeladura-puntu bat zen C_s simetriarekin, eta $\pi\pi^*$ -DFT-tik $n\pi^*$ -DFT-ra dagoen bidea erreazio-koordinatu

intrintsekoa (IRC) kalkuluaren bitartez eskuratu da.²⁶ 7-AI molekulentzat, aldiz, $\pi\pi^*$ -DFT minimo bat da eta $n\pi^*$ -DFT-ra doan bidea LIIC-ren bidez eskuratu da. Lasaikuntza bidea osatzeko, kasu guztietan $n\pi^*$ -DFT-tik CI-ra doan bidea IRC kalkuluen bidez eskuratu da TS-tik abiatuz. TD-DFT kalkuluak erabili dira CASSCF beharrian, azken hauek 1L_a izaera duten $\pi\pi^*$ egoerak gaizki deskribatzen dituztelako. Hori dela eta, egoera elektronikoen energia ordena Franck-Condon eremuan gaizki eskuratzen CASSCF kalkuluak egiten badira.

MS-CASPT2//TD-DFT lasaikuntza bideetan (ikus 3.3. irudia), MS-CASPT2 eta TD-DFT metodoetatik lortzen diren puntu kritikoak ez datoz bat, $\pi\pi^*/n\pi^*$ bibrazio-elkarrekintza dela eta. Honen arrazoia bi kalkulu mailek $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko energia diferentzia ezberdina dela zehazten dutelako da. Dena den, energia diferentzia hau txikia da eta, oro har, MS-CASPT2 energia-profilak TD-DFT profilen ezaugarri nagusiekin bat datoz. MS-CASPT2 energia hesiak, TS-ra heldu aurretik dagoen puntu minimoaren (S_1 -Min) eta CI-ra joaterakoan dagoen puntu altuaren arteko diferentzia bezala definitu dira.

TD-DFT kalkuluetan, CAM-B3LYP funtzioanala eta 6-311G(d,p) basea erabili dira. TD-DFT optimizazioak Gaussian 16²⁷ programa erabiliz burutu dira. CI-ren optimizazioak TD-DFT mailan burutzeko Newton-Raphson algoritmoa erabili da,²⁸ akoplamendu ez-adiabatikoaren bektorea erabiliz.²⁹ Kasu guztietan TD-DFT ekuazioaren³⁰ pseudo-autobalioak inplementatu ziren, CI-en optimizazioetan izan ezik, non Tamm-Dancoff hurbilketa erabili zen.

MS-CASPT2 kalkuluak dagokienez, ANO-L basea 4s3p2d kontrakzioarekin C eta N atomoentzat eta 3s2p kontrakzioarekin H atomoentzat erabili zen. MS-CASPT2 kalkuluak egiteko erabilitako gune aktiboa 12 elektroi 10 orbitaletan (nitrogenoaren bikote bakartia eta 9 π orbital) izan zen, pisu bereko 8 egoeren batezbestekoarekin. Egoera kopuru hau beharrezkoa da CASSCF kalkuluak 1L_a izaera gaizki deskribatzen dutelako. Kalkuluak egiteko Molcas 7.8 programa erabili zen.³¹⁻³² MS-CASPT2 atalean, 0.1 a.u.-ko lerrakuntza irudikari³³ bat erabili zen eta 0.25 a.u.-ko afinitate elektronikoaren ionizazio potentzialaren zuzenketa balioa.³⁴

3.4. Emaitzak eta Eztabaida

MS-CASPT2 kalkuluetatik eskuratutako 4-AI, 5-AI, 6-AI eta 7-AI isomeroen energia baxuko hiru egoera elektronikoen kitzikapen energia bertikalen (VEEs) balioak 3.1.

taulan ikusi daitezke, osziladore-indarra (f) eta trantsizio momentu dipolarra eta ardatz luzearen arteko angeluarekin (θ) batera (ikusi 3.1. irudia). Adeninaren datuak ere adierazten dira.³⁵ Gainera, 3.2. taulan eskuratutako 7-AI-ren VEE balioak beste ikerketa lanek argitaratutako balioekin konparatzen dira. Ikusi daitekeen moduan, gure emaitzak ados daude alde aurretik buruturiko CASPT2 kalkuluekin.

Isomero guztiek hiru egoera kitzikatu dituzte 300-267 nm-ko kitzikapen leihoan: distiratsuak diren bi $\pi\pi^*$ trantsizio (osziladore-indarra 0.03-0.09 tartean) eta ia iluna den $n\pi^*$ egoera (osziladore-indarra < 0.01). S_1 egoerak $\pi\pi^*$ izaera du eta 5-AI-rako 4.95 eV-tan agertzen den bitartean, beste isomeroentzat 4.69 eV-tan dago. $n\pi^*$ egoerari dagokionez, 6-AI-n S_2 da eta 4-AI, 5-AI eta 7-AI isomeroetan, ostera, S_3 . Oro har, 0.15-0.64 eV-ko diferentzia erakusten du S_1 -ekiko. Azkenik, energia altuko $\pi\pi^*$ egoera 4.77 eta 5.05 eV-en artean dago. $\pi\pi^*$ egoeretan, momentu dipolarrak 0-73°-ko angeluak (θ) eratzen ditu inertzia ardatz luzearekiko. Beraz, $\pi\pi^*$ egoerek 1L_a zein 1L_b izaera erakusten dute (kitzikapen polarizazio bektoreak 3.11. irudian ikusi daiteke informazio osagarri modura). Aldiz, adeninan S_1 egoerak $n\pi^*$ izaera du.

3.1. Taula MS-CASPT2(12,10)/ANO-L kitzikapen bertikalak (eV-tan), osziladore-indarra f eta trantsizio momentu dipolarren angelua inertzia ardatzarekiko AI isomero eta adeninarentzat.

	4-AI			5-AI			6-AI			7-AI ^a			Ade ^b	
	VEE [eV]	f	θ [°]	VEE [eV]	f	θ [°]	VEE [eV]	f	θ [°]	VEE [eV]	f	[°]	VEE [eV]	f
S₁	4.69	0.099	0	4.95	0.028	-38	4.69	0.083	-73	4.69	0.043	45	4.85	0.006
S₂	4.83	0.065	52	5.06	0.050	-63	5.08	0.006	-	4.77	0.081	-26	5.09	0.004
S₃	4.94	0.007	-	5.10	0.003	-	5.14	0.064	-40	5.33	0.008	-	5.44	0.180

^aIkusi 3.2. taula beste lanen datuekin konparatzeko. ^bErreferentzia 35. Osziladore-indarrak MS-CASPT2 mailan kalkulatu dira.

3.2. Taula 7-AI-ren kitzikapen bertikalen konparaketa aldez aurretik argitaratutako lan teorikoekin.

	S₁			S₂			S₃		
	VEE [eV]	f	θ [°]	VEE [eV]	f	θ [°]	VEE [eV]	f	θ [°]
MS-CASPT2/ANO-L^a	4.69	0.043	45	4.77	0.081	-26	5.33	0.008	–
EOM-CCSD/ aug-cc-pvtz^b	4.85 ($\pi\pi^*$)	–	–	5.19 ($\pi\pi^*$)	–	–	5.40 ($n\pi^*$)	–	–
B2PLYP/ 6-311+g(2d,p)^c	5.09	0.042	–	4.96	0.187	–	5.66	0.003	–
SACCI/cc-pvtz^d	4.03	0.094	28	4.23	0.159	–	4.61	0.005	–
CASPT2/ANO^e	4.22	0.043	27	4.49	0.072	-29	5.27	0.008	–
CASPT2/ 6-31g(d,p)^f	4.43	0.049	30	4.95	0.069	-34	–	–	–

^aLan hau. ^bErreferentzia 15. ^cErreferentzia 14; Eabilitako basea Rydberg [2s,2p] funtzio difusoak C,N atomoentzat dauzka. ^dErreferentzia 14; cc-pvdz H-rentzat; Basea C,N atomoentzat[2s,2p,2d] funtzio difusoak dauzka. ^eErreferentzia 7. ^fErreferentzia 16.

Esperimentalki aztertu diren hiru isomeroen MS-CASPT2//TD-DFT lasaikuntza bideak 3.3a-c irudian adierazten dira. Puntu kritikoen posizioak izartxoaren bidez adierazita daude: $\pi\pi^*$ -DFT eta $n\pi^*$ -DFT TD-DFT mailan optimizaturiko egiturak diren bitartean, S₁-Min eta S₁-TS MS-CASPT2 bidean dauden energia baxueneko eta altueneko puntuak dira. Puntu hauek MS-CASPT2 hesia kalkulatzeko erabiltzen dira. Puntu kritikoen energia MS-CASPT2 mailan 3.3. taulan ikusi daiteke, aldiz, TD-DFT mailakoak datu osagarri bezala aurki daitezke 3.5. taulan. Era berean, 3.6. atalean TD-DFT lasaikuntza profilak ikusi ahal dira 3.12. irudian, optimizatutako egiturekin batera 3.13. irudian.

3.3. Taula Puntu kritikoen energia MS-CASPT2(12,10)/ANO-L kalkulu mailan 5-AI, 6-AI eta 7-AI-arentzako.

	E(S₁), MS-CASPT2^a [eV]		
	5-AI	6-AI	7-AI
Franck-Condon	4.95 (0.028)	4.69 (0.083)	4.69 (0.043)
$\pi\pi^*$-DFT	4.52 (0.137)	4.29 (0.141)	4.26 (0.152) ^b
$n\pi^*$-DFT	4.38 (0.006)	4.27 (0.027)	4.34 (0.081)
S₁-Min^c	4.25 (0.040)	4.27 (0.125)	4.19 (0.135)
TS^d	4.38 (0.006)	4.34 (0.022)	4.60 (0.037)
S₁/S₀-CI^e	3.92 ± 0.07 (-) [4.14 ± 0.08]	4.17 ± 0.13 (-) [4.22 ± 0.09]	4.15 ± 0.05 (-) [4.21 ± 0.29]

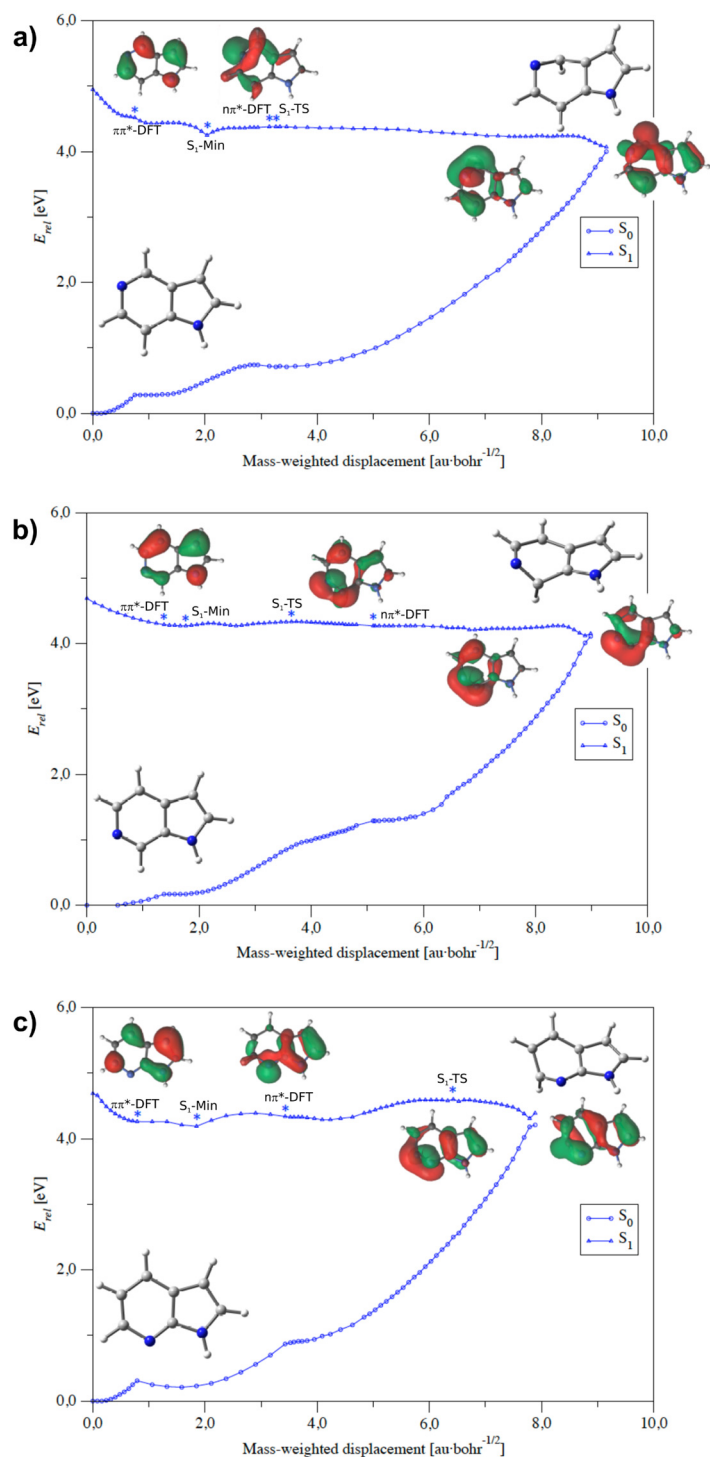
^aTD-DFT egitura optimizatuetatik egindako puntu baten kalkulua, osziladore-indarraren balioa parentesietan. ^b $\pi\pi^*$ bigarren minimoaren MS-CASPT2 energia: 4.42, oziladore-indarra: 0.067. ^cLenergia baxueneko puntua Franck-Condon eremuan MS-CASPT2 mailan. ^dH Energia altueneko puntua CI-ra doan MS-CASPT2 bidean. ^eS₁ eta S₀ MS-CASPT2 energien batezbestekoa ± S₁-S₀ energia diferentziaren erdia TD-DFT mailan optimizatutako CI-an; energia altuagoko CI-en balioa kortxeteen artean.

Kitzikatutako egoeren lasaikuntza bideek Franck-Condon egituratik $\pi\pi^*$ -DFT-ra pasatzen dira, ostean $n\pi$ -DFT-ra heltzeko, eta hortik oinarrizko egoerara bueltatzea ahalbidetzen duen CI-ra. Franck-Condon eremuan molekulen egitura planarra den bitartean, CI-tik hurbil molekulek deformazio handiak pairatzen dituzte, $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren bibrazio-akoplamendu indartsuaren ondorioz. TD-DFT mailan, 5-AI eta 6-AI isomeroentzat $\pi\pi^*$ egoeraren optimizaturiko puntu kritikoak C_s simetriazko zeladura-puntuak dira. Era berean, Franck-Condon eremuan agertzen den energia minimoko egiturak $n\pi^*$ izaera eta C₁ simetria aurkezten du. MS-CASP2 profilen minimoek (S₁-Min) ez dute bat egiten TD-DFT mailan kalkulaturiko minimoekin egoeren $\pi\pi^*/n\pi^*$ arteko elkarrekintza bibrazionala dela eta (ikusi 3.2. atala, Metodo Konputazionalak). 5-AI isomeroarentzat, S₁-Min $\pi\pi^*/n\pi^*$ izaera duen egitura ez-planarra den bitartean, 6-AI-ren egitura ia guztiz planarra da eta $\pi\pi^*$ izaera erakusten du.

7-AI konposatuak, berriz, hiru TD-DFT puntu kritiko erakusten ditu Franck-Condon gunean: $\pi\pi^*$ egoeren bi egitura planarrak, 4.26 eta 4.42 eV-ko energia erlatiboekin, eta $n\pi^*$ egoeraren egitura ez-planarra, 4.34 eV-tan (ikusi 3.3. taula). Kasu honetan aztertu den lasaikuntza bidea energia baxueneko $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko da. Kalkulua MS-CASPT2 mailan egiterakoan, energia baxueneko egitura Franck-Condon gunean, S₁-Min, $\pi\pi^*$ -DFT eta $n\pi^*$ -DFT-en arteko LIIC-an kokaturik dago. S₁-Min-ek egitura ez-planarra eta $\pi\pi^*$ izaera erakusten du. Gainera, bere trantsizio momentu dipolarrak -30°-ko angelu

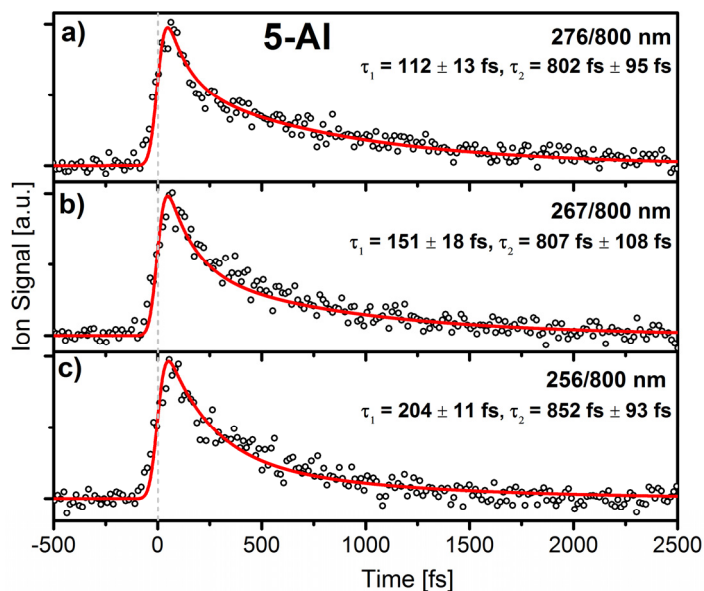
negatibo bat erakusten du. Burututako kalkulua bat dator esperimentalki 0-0 trantsizioarentzat neurtu den -14° -ko balioarekin.¹⁷ Izan ere, S_1 egoerak, S_1 -Min puntuan, S_2 -ren kitzikapen bertikalaren geometriarekin korrelazionatzen du, eta horrek, beraz, azaltzen du aurretik ikusi diren ezberdintasunak teoria maila ezberdinen bitartez trantsizio momentu dipolarraren balioa S_1 -ren geometrian kalkulatzeko orduan,^{14, 16, 36} eta esperimentalki determinatutako balioarekin.¹⁷ Modu berean, kalkulaturako S_1 -Min egituren energia (4.52 eV 5-AI-arentzat; 4.29 eV 6-AI-arentzat; 4.19 eV 7-AI-arentzat) ados dago esperimentalki eskuratu diren balioekin (4.49, 4.08 eta 4.29 eV, hurrenez-hurren; ikusi ere bai erreferentziak 17 eta 18 7-AI-arentzat). Orokorrean, burututako esperimentuak eta kalkulu teorikoak bat datoz, MS-CASPT2//TD-CAM-B3LYP hurbilketa egokia dela adieraziz.

Hiru molekulen lasaikuntza bidea $n\pi^*$ egoeraren minimotik CI-ra doa, non oinarriko egoerara lasaikuntza ez-erradiatzailea gerta daiteke. $n\pi^*/S_0$ CI-ek planozko kanpoko deformazio handia erakusten dute nitrogeno atomoaren alboan dauden CH ordezkatzailaetan (C_4 , C_7 eta C_6 5-AI, 6-AI eta 7-AI-arentzat, hurrenez-hurren). Egitura hauek antzekotasun handiak dituzte adeninarentzat aurkitu den energia minimoko CI-ekin³⁷ (hainbat lanetan 2E bezala ezagutzen den egitura) konparatuz gero.³⁸ Energia handiagoko CI-ak ere badaude hiru isomeroetan (ikusi 3.3. taularen oin-oharra eta 3.13. irudia), baina energia baxueneko bideetan oinarritu gara. Nahiz eta hiru konposatuen bideak modu kualitatiboan oso antzerakoak diren, ezberdintasun aipagarriak daude. CI-ra heltzeko dauden hesiak 0.13, 0.07 eta 0.41 eV-koak dira 5-AI, 6-AI eta 7-AI-arentzat. 6-AI-an, energia altueneko puntua $\pi\pi^*$ -DFT eta $n\pi^*$ -DFT balioen artean dagoen bitartean, 5-AI-an $n\pi^*$ -DFT-ren balioa dauka. Hortaz, molekula hauentzat $n\pi^*$ -DFT-tik CI-ra joatea, hesi gabeko bide bat da eta, ondorioz, S_0 -ra ematen den lasaikuntza prozesuak $\pi\pi^*/n\pi^*$ egoeren arteko IC prozesua emateko dagoen hesiak mugatuko du. Aldiz, 7-AI isomeroan, S_1 -TS-ren egitura $n\pi^*$ -DFT eta CI-ren artean kokaturik dago, eta bidean dagoen energia hesia beste isomeroena baino askoz handiagoa da. Energia potentzialeko gainazaletan dauden ezberdintasun hauen ondorioz, lasaikuntza prozesuaren bizitza-denborak oso ezberdinak dira, denboraren araberrako esperimentuetan ikusi den moduan.



3.3. Irudia 5-AI (a), 6-AI (b) eta 7-AI (c) S_1 egoeren lasaikuntza bideak (MS-CASPT2/ANO-L profilak TD-CAM-B3LYP/6-311G(d,p) optimizaturiko bideetan). Puntu kritikoen posizioak izartxoan bidez adierazi dira ($\pi\pi^*$ -DFT eta $n\pi^*$ -DFT TD-DFT mailan kalkulaturako minimoak dira; S_1 -Min eta S_1 -TS MS-CASPT2 mailan kalkulaturako energia minimo eta maximoak dira). Oinarrizko egoeren minimoak eta CI-ren egiturak ere adierazten dira.

TR-IY esperimentuen bidez 5-AI, 6-AI eta 7-AI isomeroak aztertu egin dira kitzikapen energia handituz gero, xurgapenaren 0-0-tik hasita. Trantsitorioak eskuratu ziren zunda uhin-luzera bezala 800 eta 1305 nm-ko erradiazioa erabiliz. Kasu guztietan espansio supersonikoaren baldintzak optimizaturik zeuden klusterren formazioa galarazteko (ikusi 3.2.1.1. atala). Nahiz eta, 4-AI espektroskopikoki ere aztertu zen, ez zen ioi-seinale nahikorik lortu, ziur aski lagina behar beste lurruntzen ez zelako.

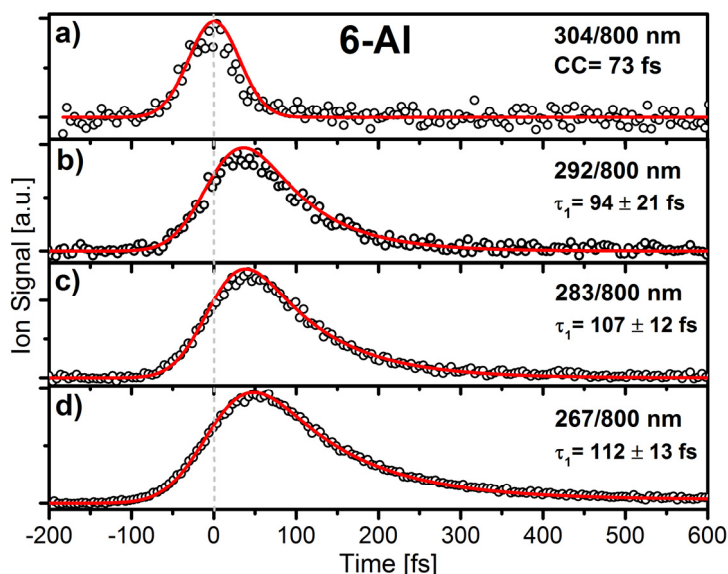


3.4. Irudia 5-AI⁺-ren seinalea (zirkuluak) 276 (a), 267 (b) eta 256 nm-ko (c) kitzikapen uhin-luzeretan, 800 nm-ko zunda erabiliz. Marra gorria lortutako doikuntza hobereena da.

5-AI eta 6-AI isomeroentzat egindako TR-IY neurketak 3.4a-c eta 3.5a-d. irudietan ikus daitezke. Molekula hauentzat alde aurretik gas-faseko xurgapen espektroa neurtu ez denez, xurgapenaren atari energia 1+1' ionizazio seinalea kitzikapen energia handitzen joan ahala eskuratu zen, zunda uhin-luzera 800 nm-ko erradiazio erabiliz. Horrela, 5-AI eta 6-AI-ren xurgapen-atariak, hurrenez-hurren, ~276 eta ~304 nm-tan zeudela determinatu da. Ondorioz, 5-AI-ren dinamika 276-256 nm tartean aztertu da eta, 6-AI-rena, berriz, 304-tik 267 nm tartean. Ikusi daitekeen moduan, bi isomeroek bizitzadenbora bizkorak dauzkate fs-ko eskalan. 5-AI-ri dagokionez, lortutako trantsitorioak bi esponenzialen bitartez modela daitezke: $\tau_1 \sim 100$ -200 fs eta $\tau_2 \sim 800$ fs (3.4a-c. irudia).

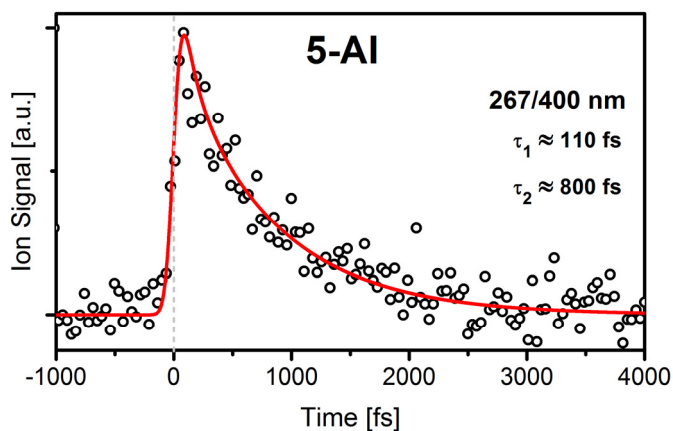
Bestalde, 6-AI-ren lasaikuntza prozesua bizkorragoa da. Kitzikapena 304 nm-ko erradiazioarekin burutu diren neurketek (3.5a. irudia), esperimentuaren CC funtzioa adierazten digute, izan ere, molekularen ionizazio ez-erresonante bati dagokio ikusten ari garen trantsitorioa. Kitzikapen uhin-luzera txikiagoak (3.5b-d irudia) erabiltzerakoan,

eskuratutako datu esperimentalak $\tau \approx 100$ fs-ko esponentzial batekin modela daitezke. Bizitza-denbora honek prestaturiko egoera kitzikatuaren barne-lasaikuntza seinalerik ematen ez duen egoera batera adierazten du.



3.5. Irudia 6-AI⁺-ren seinalea (zirkuluak) 304 (a), 292 (b), 283 (c) eta 267 nm-ko (d) kitzikapen uhin-luzeretan, 800 nm-ko zunda erabiliz. Marra gorria lortutako doikuntza hoberena da.

Triplete egoeren presentzia aztertzeko, 5-AI-ren dinamika aztertu zen zunda gisa 400 nm-ko erradiazioa erabiliz (1+2' motako esperimentua), 3.6. irudian ikus daitekeen moduan. Esperimentu hauetan behatutako bizitza-denborak 800 nm-ko erradiazioarekin ikusitako berdinak dira. Hortaz, ionizazioaren energiak AI-en dinamikan eraginik ez duela esan daiteke eta, ondorioz, behatzen den dinamika oinarrizko egoerara ematen den lasaikuntza ez-erradiatzailea dela baieztatzen du.

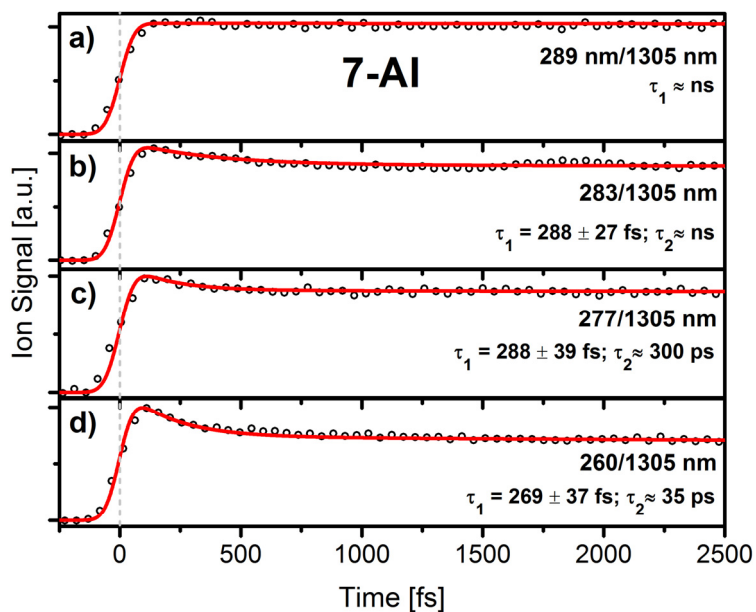


3.6. Irudia 5-AI⁺-ren seinalea (zirkuluak) 267 nm-ko kitzikapen uhin-luzera eta 400 nm-ko erradiazioa zunda gisa erabilia.

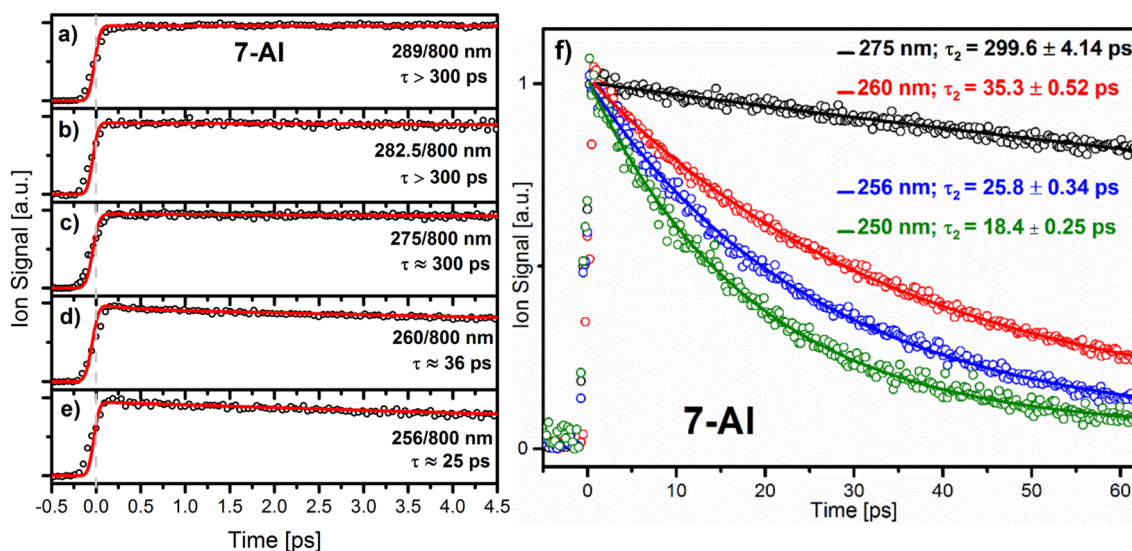
5-AI eta 6-AI isomeroentzat lortutako emaitza esperimentalak bat datoz aurreikusitako lasaikuntza bideekin, 3.3a eta b. irudietan. Bi isomeroetan, kitzikapen energiaren menpe ez dagoen lasaikuntza ultraazkarra behatu da. Hauxe erlaxazio bideetan kalkulatu diren hesi txikiakin erlaxionatuta dago. Izan ere, 5-AI-ren kasuan, lehenengo denbora-osagaiak $\pi\pi^*$ egoeren artean eta $n\pi^*$ egoerara ematen den barne-aldaketa deskribatzen du; oster, bigarren bizitza-denborak oinarrizko egoerara ematen den erlaxazioa adierazten du. Aldiz, 6-AI-rentzat behatutako bizitza-denbora bizkorragoa da, CI-ra heltzeko bidean dagoen energia hesiaren balioa 5-AI-rena baino txikiagoa delako (0.06 vs. 0.12 eV).

7-AI-ren trantsitorioak 289-250 nm-ko kitzikapen uhin-luzeretan neurtu egin ziren eta 5-AI eta 6-AI isomeroentzat eskuratutakoekin konparatuta askoz motelagoak dira. Denbora-eskala motzeko (2.5 ps) neurketak 3.7a-d irudian laburbilduta daude. Hauek 289-260 nm-ko kitzikapenarekin eta 1305 nm-ko zundarekin egin ziren. Kitzikapen uhin-luzera 289 nm denean (3.7a irudia), hau da, L_b egoeraren xurgapenaren atarian (34634 cm^{-1}), ez da dinamika ultraazkarrik behatzen, trantsitorioa CC funtzioaren eta ns-ko konstante baten arteko konboluzioarekin modelizatu daiteke eta. Kitzikapen energia L_b egoeraren ataritik 760 cm^{-1} energiatik gora egiten bada (283 nm, 3.7b. irudia), ~ 280 fs-ko bizitza denbora (τ_1) bat ikus daiteke. Gainera, neurketetan bibrazio uhin-paketearen ondorioz sortzen den oszilazioak somatu ahal dira. Ezaugarri hauek 800 nm-ko erradiazioa zunda bezala erabiltzerakoan (3.8a-e. irudiak) ez dira ikusten. Izan ere, fotoi anitzeko ionizazio prozesuak energia baxuekin, hau da, fotoi gehiagorekin egiten badira, orduan energia antzeko eremuen arteko erlaxazio prozesuak aztertzeko sentikortasuna handiagoa da.³⁹ Kitzikapen energia handitzerakoan, τ_1 -ren balioa ez da aldatzen (270-290 fs).

Denbora luzeko neurketak (63 ps) ere burutu ziren, kitzikapen uhin-luzera 275-tik 250 nm-tara aldatuz, zunda gisa 800 nm-ko erradiazio erabiltzen zelarik. TR-IY neurketa hauek motelagoa den τ_2 -ren balioa zehaztea ahalbidetzen dute. Hauen arabera, τ_2 gero eta txikiagoa da kitzikapen energia handitzerakoan, 300 ps-tik 18 ps-ra bizkortzen baita uhin-luzera 275 nm-tik 250 nm-ra aldatzerakoan.



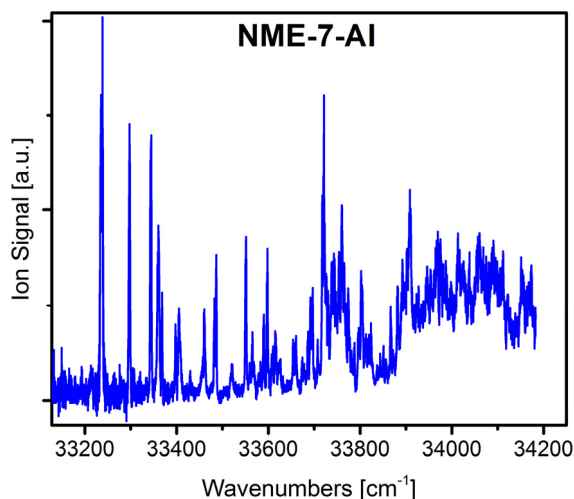
3.7. Irudia 7-AI⁺-ren seinalea (zirkuluak) 289 (a), 283 (b), 277 (c) eta 260 nm-ko (d) kitzikapen uhin-luzeretan, 1305 nm-ko zunda erabiliz.



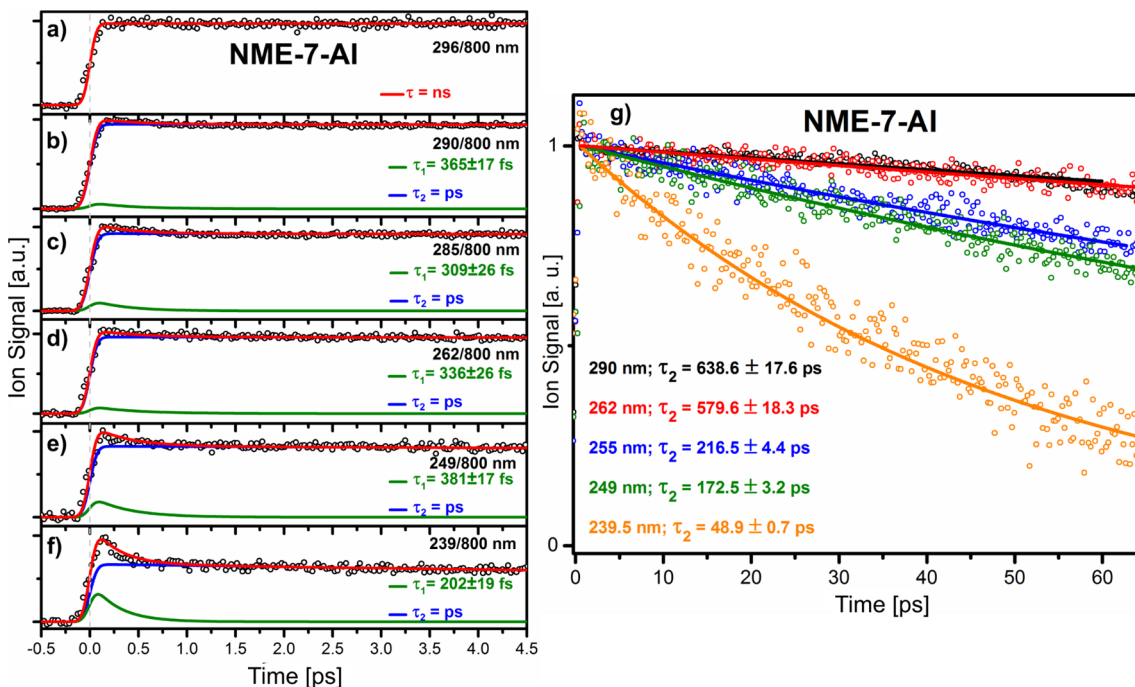
3.8. Irudia Denbora motzeko (a-e) eta luzeko neurketak (f). Kitzikapen uhin-luzerak 289-250 nm-ko tartean egon dira eta zunda gisa 800 nm-ko erradiazioa erabili da.

7-AI-rentzat behatutako dinamika egiaztatzeko eta (7-AI)₂ dimeroaren edota kluster handiagoen esku-hartzerik ez dagoela bermatzeko, NMe-7-AI deribatuaren dinamika aztertu zen. Konposatu honek duen metil taldeari esker, N-H···N motako hidrogeno loturak ezin dira eman eta, beraz, ezin da klusterrik eratu. 3.9. irudian konposatuaren kolore bakarreko REMPI espektroa ikusi daiteke. Espektroa eskuratzeko Nd:YAG koloratzaile laser bat (Quantel TDL-90) erabili da. 3.10a-g. irudian neurtutako trantsitorioak denbora motzeko eta luzeko eskaletan adierazten dira, zunda uhin-luzera

800 nm izanda. Metilo taldea duen deribatu honen dinamika 7-AI-rentzat behatutakoa bezalakoa da. Kasu honetan, bizkorragoa den bizitza-denboraren (τ_1) balioa 400 eta 200 fs-ko tartean dago eta motelagoa den denbora-konstantea (τ_2) ehundaka ps-tik ps gutxi batzuetara bizkortzen da kitzikapen energia handitzen baldin bada. Beraz, lortutako emaitzek N-H loturaren disoziazioa¹⁵ kitzikapen uhin-luzera hauetan gertatzen ez dela adierazten dute.



3.9. Irudia NMe-7-AI-ren kolore bakarreko REMPI (1+1') espektroa.



3.10. Irudia NMe-7-AI⁺ masa-kanaletik lortutako denbora motzeko (a-f) eta luzeko (g) trantsitorioak kitzikapen uhin-luzera ezberdinetan, zunda 800 nm-koa izanda. Puntuak balio esperimentalak dira, marra gorria lortutako doikuntza hoberena eta marra berde eta urdina doikuntzaren osagaiak dira.

7-AI-rentzat lortutako emaitza esperimentalak bat datoz 3.3c. irudian aurreikusitako lasaikuntza bidearekin, non 0.41 eV-ko hesi bat dagoen. Hori dela eta, azkarragoa den bizitza-denbora bi $\pi\pi^*$ egoeren arteko barne-aldaketarekin erlazionatuta egon daiteke, bi egoeren arteko diferentzia 0.1 eV baino txikiago baita Franck-Condon geometrian. Izan ere, $S_2 \rightarrow S_1$ IC bi $\pi\pi^*$ egoeren arten ematen den S_2/S_1 CI-ri esker burutzen da, 4.67 eV-tan aurkitu daitekeena Franck-Condon eremuan (ikusi osagarria den 3.14. irudia). Berriz, motelagoa den bizitza-denbora populazioak $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeretan harrapatuak gelditzen delako agertzen da.

Bestalde, 7-AI-ren kasuan ere aztertu da S_1 egoeraren populazioak triplete egoera batera joan ahal den. ISC prozesua gertatzeko singlete eta tripleteen arteko energia diferentzia txikia izan behar da eta SOC handia. Singlete eta triplete energiak CI-ra heldu aurretik dauden puntu kritikoetan 3.4. taulan erakusten dira. S_1/T_1 energia diferentziak handiegia dira ISC prozesua gertatzeko, T_1 gutxienez 0.6 eV baxuagoa baita S_1 baino. S_1/T_2 energia diferentzia txikiagoa da $\pi\pi^*$ -DFT ta S_1 -Min puntuetan, ~ 0.2 eV-koa, baina SOC oso txikia da ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) S_1 eta T_2 $\pi\pi^*$ izaera dutelako. Azkenik, S_1/T_2 SOC balioa handiagoa da $n\pi^*$ -DFT puntuan, baina hemen egoeren arteko energia berriro handiegia da, 0.5 eV-koa hain zuzen. Nahiz eta kalkulu gehiago behar diren guztiz egiaztatzeko, datu hauen arabera 7-AI isomeroan ISC prozesua ez dago faboratuta, ez baitago egiturarik energia diferentzia txikirik duena $n\pi^*$ -Min-tik hurbil eta SOC balio handia duena $\pi\pi^*$ -Min-an.

3.4. 7-AI-ren puntu kritikoetan MS-CASPT2(10,12)/ANO-L mailan kalkulaturiko singlete eta triplete egoeren energiak (eV-tan) eta SOC balioak (cm^{-1} -tan).

	$\pi\pi^*$ -DFT	S_1 -Min	$n\pi^*$ -DFT
S_1	4.26	4.19	4.34
T_1^a	3.17 (< 0.1)	3.17 (0.6)	3.74 (8.6)
T_2^a	4.50 (< 0.1)	4.37 (0.6)	4.83 (7.7)

^aSOC balioak parentesien artean.

3.5. Ondorioak

Kapitulu honetan aurkezten den lanaren ondorio nagusia AI-en kitzikatutako egoeraren bizitza-denbora $n\pi^*$ eta $\pi\pi^*$ egoeren arteko energiaren menpe dagoela da. Esan daiteke $n\pi^*$ egoerak ate modura jarduten duela, $n\pi^*/S_0$ CI-ra sarrera baimenduz kalkulaturiko lasaikuntza bideetan ikusi daitekeen moduan. Izan ere, 3.3. irudian kitzikapenean parte hartzen duten orbitalen eboluzioa ikusi ahal da. CI-ra heltzean, nitrogenoaren bikote bakartiak izugarritzko ekarpena egiten du orbitalean. Ondorioz, CI-ra heltzeko $n\pi^*$

egoeratik pasatzea beharrekoa denez, egoera elektroniko honen energia erlatiboak hesiaren balioa determinatuko du. 5-AI eta 6-AI-ren kasuan, $n\pi^*$ egoera (S_2) $\pi\pi^*$ egoeretatik hurbil dagoenez (S_1 baino 0.11 eta 0.39 eV handiago, Franck-Condon eremuan), CI-ra heltzea erraza da. Aldiz, 7-AI-an $n\pi^*$ egoera (S_3) S_1 baino 0.64 eV handiagoa da Franck-Condon geometrian eta, beraz, CI-ra heltzeko hesia handiagoa da. 7-AI-ean ikusten den $n\pi^*$ egoeraren energia altua NH pirrol taldeak nitrogeno atomo piridinikoarekiko duen posizio erlatiboaren ondorioz izan daiteke. NH taldeko nitrogeno atomoek eraztun aromatikoaren karbono atomoak baino elektronegatiiboagoak direnez, nitrogeno piridinikoaren bikote bakartia egonkortzen dute, $n\pi^*$ egoeraren energia handituz. 7-AI-ean bi nitrogeno atomoen artean bi lotura daudenez, beste isomeroetan baino egonkortasun handiagoa eskaintzen zaio nitrogeno atomoari.

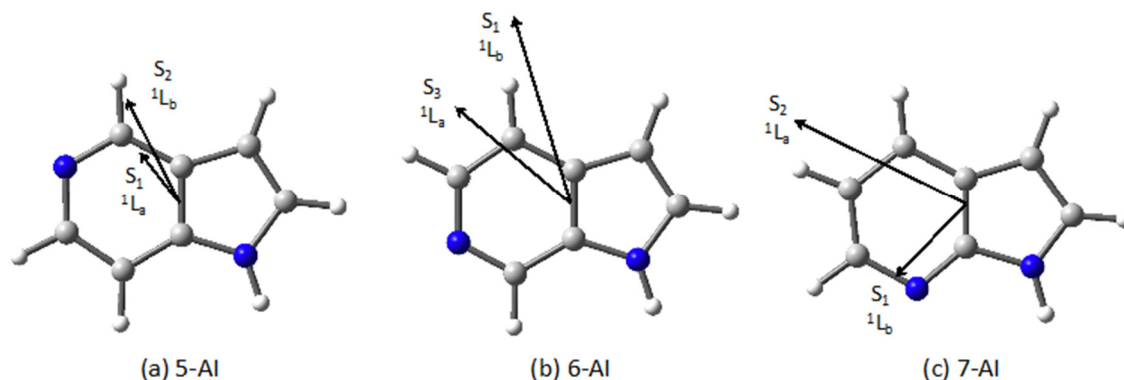
Gure mekanismoetan oinarrituta, 4-AI-ak bizitza-denbora laburra izan beharko luke 5-AI eta 6-AI dituzten moduan. Izan ere, $n\pi^*$ egoeraren posizioa antzekoa da kitzikapen bertikala aztertzen bada (S_1 baino 0.14 eV handiagoa Franck-Condon eremuan). Kalkulu hauek bat datoz ziklohexanotan neurtutako fluoreszentzia neurketekin (ikusi 4. Kapituluako 4.1b. irudia), non 4-AI, 5-AI eta 6-AI ez duten igorpenik ematen eta 7-AI eta NMe-7-AI fluoreszentzia handiak ematen dituzten.

Bestalde, adeninaren portaera aztertzen badugu, konposatu honek 5-AI-ren antzeko dinamika erakusten du baina τ_1 laburragoa izanda eta τ_2 , aldiz, luzeagoa (40 fs eta 1.2 ps).⁴⁰ Adeninak AI-ekiko duen ezberdintasun nagusia da kalkulu gehien arabera $n\pi^*$ egoera S_1 dela Franck-Condon eremuan,^{35,37} eta $n\pi^*$ egoeraren energia baxuagoa dela eta populazioa harrapatzeko gai da τ_2 bizitza-denboran, CASPT2 kalkulek diotenez.⁴¹⁻⁴² Honen bitartez ere azaldu daiteke zelan $n\pi^*$ egoeraren energiak dinamikan eragin zuzena duen. Izan ere, eskuratu ditugun datuak konparatu ahal dira 2-aminopurinak (2-AP) uretan erakusten duen jarrerarekin. 2-AP(H₂O)_n klusterretan, nitrogeno atomo purinikoaren hidratazioak $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko energian eragina du, $n\pi^*$ energia handitzen denean bizitza-denbora motelagoak direla behatuz.⁴³

Laburbilduz, lan honen bidez nitrogeno atomoen posizioak sei atomoetako eraztunean molekulen dinamikan duen eragina arrazionalizatu egin da. Bereganatu diren ideiak biologikoki garrantzitsuak diren lasaikuntza prozesuetara hedatzeko, 4. Kapituluaz azaindolen dinamika disolbatzaile ezberdinetan aztertzen da, ingurumenak $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeretan zein eragina duen ezagutzeko.

3.6. Informazio Osagarria

3.6.1. Kalkulatutako Kitzikapen Polarizazioa



3.11. Irudia Kalkulatutako polarizazioak Franck-Condon eremuan $\pi\pi^*$ egoera baxuagoarentzat MS-CASPT2/ANO-L teoria mailan (a) 5-AI, (b) 6-AI eta (c) 7-AI-arentzat. Ardatz horizontalarekiko (luzea) lerrokaturik dauden egoerak 1L_a dira eta, aldiz, bertikalarekiko (motza) lerrokaturik daudenak 1L_b .

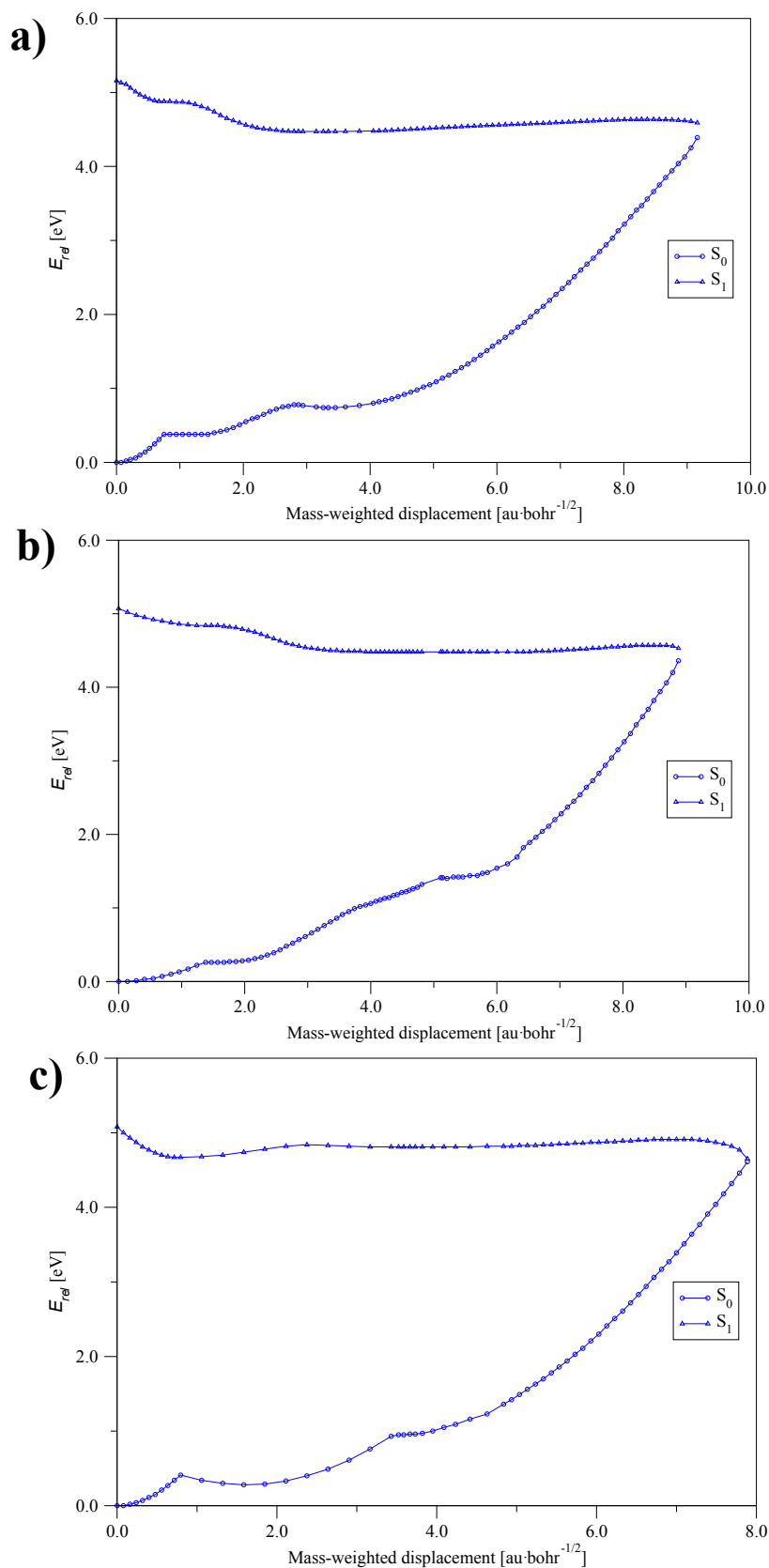
3.6.2. Puntu Kritikoen TD-DFT Energiak

3.5. Taula Aztertutako AI-en puntu kritikoen TD CAM-B3LYP/6-311G(d,p) energiak.

	5-AI		6-AI		7-AI	
	E_{S1} [eV] ^{a,b}					
	TD-DFT	MS-CASPT2	TD-DFT	MS-CASPT2	TD-DFT	MS-CASPT2
Franck-Condon	5.25 (0.107) ^c	4.95 (0.028)	5.07 (0.080)	4.69 (0.083)	5.08 (0.084)	4.69 (0.043)
$\pi\pi^*$-Min	4.88 (0.130)	4.52 (0.137)	4.84 (0.117)	4.29 (0.141)	4.67 (0.124) ^d	4.26 (0.152) ^b
$n\pi^*$-Min	4.47 (0.003)	4.38 (0.006)	4.48 (0.014)	4.27 (0.027)	4.81 (0.049)	4.34 (0.081)
TS	4.64 (0.003)	4.38 (0.006)	4.57 (0.001)	4.34 (0.022)	4.91 (0.013)	4.60 (0.037)
S_1/S_0-CI^e	4.55 (-)	3.92 (-)	4.61 (-)	4.17 (-)	4.60 (-)	4.15 (-)

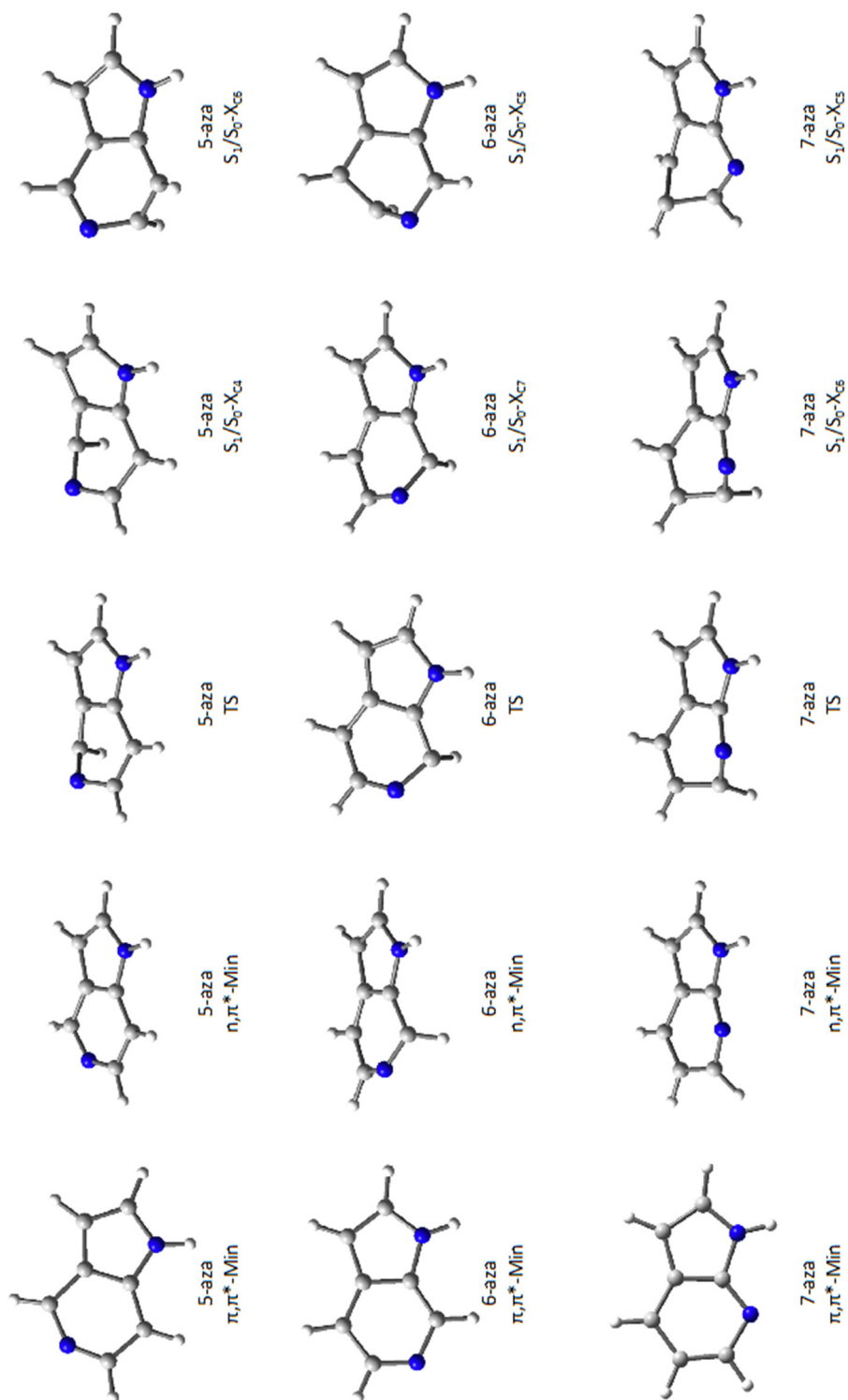
^aOsziladore-indarra parentesietan. ^bEgiturak TD-DFT mailan optimizatuta daude $\pi\pi^*$ egoera baxuena S_2 da TD-DFT mailan. S_1 -ren energia eta osziladore-indarra: 5.16 (0.002). ^dBeste $\pi\pi^*$ minimoa 4.93 eV-tan (osziladore-indarra: 0.112). ^eCI-a Tamm-Dancoff hurbilketarekin optimizatu da. S_1/S_0 energia diferentziak TD-DFT mailan: 0.11 (5-AI), 0.14 (6-AI) eta 0.11 eV (7-AI).

3.6.3. 5-AI, 6-AI eta 7-AI-ren TD-DFT Lasaikuntza Bideak



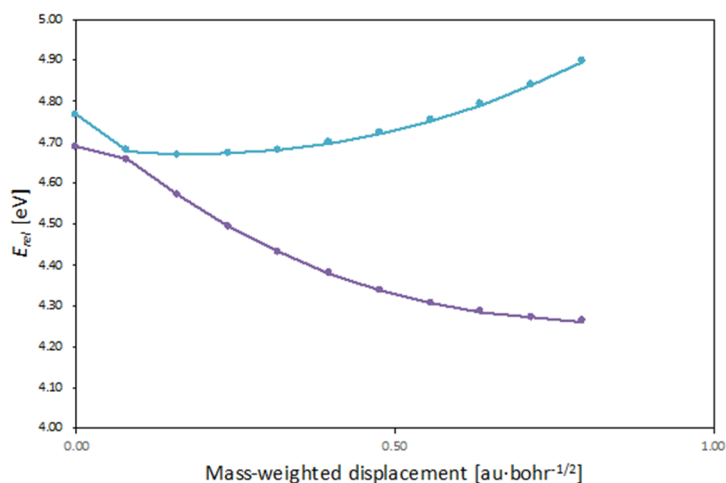
3.12. Irudia TD-CAM-B3LYP/6-311G(d,p) lasaikuntza bideak Franck-Condon geometriatik energia baxueneko CI-ra 5-AI (a), 6-AI (b) eta 7-AI (c) isomeroentzat.

3.6.4. Kalkulatutako Puntu Kritikoen Egiturak



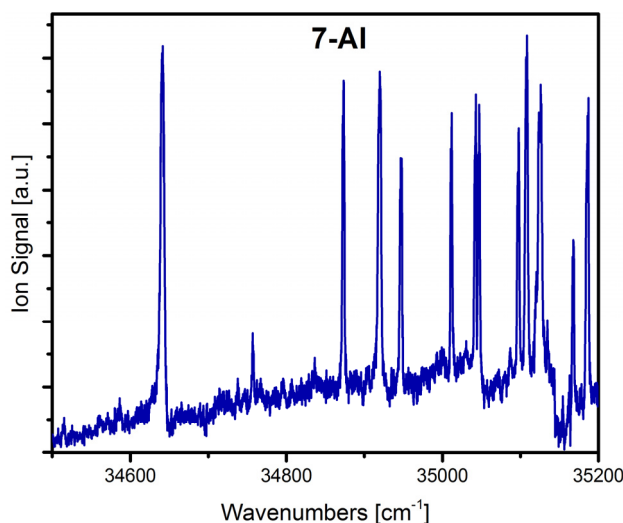
3.13. *Irudia* Aztertutako AI-en TD-CAM-B3LYP/6-311G(d,p) mailan optimizatutako egiturak.

3.6.5. L_a/L_b Gurutzaketa 7-AI-rentzako



3.14. *Irudia MS-CASPT2/ANO-L energia profila S_1 eta S_2 egoeretan Franck-Condon egituratik energia baxueneko $\pi\pi^*$ -ren minimora doan LIIC.*

3.6.6. 7-AI-ren REMPI Espektroa



3.15. *Irudia 7-AI-ren kolore bakarreko REMPI (1+1') espektroa.*

3.7. Erreferentziak

1. Marchetti, B.; Karsili, T. N. V.; Ashfold, M. N. R.; Domcke, W., A 'bottom up', ab initio computational approach to understanding fundamental photophysical processes in nitrogen containing heterocycles, DNA bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (30), 20007-20027.
2. Merkel, L.; Hoesl, M. G.; Albrecht, M.; Schmidt, A.; Budisa, N., Blue Fluorescent Amino Acids as In Vivo Building Blocks for Proteins. *ChemBioChem* **2010**, *11* (3), 305-314.

3. Noichl, B. P.; Durkin, P. M.; Budisa, N., Toward intrinsically colored peptides: Synthesis and investigation of the spectral properties of methylated azatryptophans in tryptophan-cage mutants. *Peptide Science* **2015**, *104* (5), 585-600.
4. Douhal, A.; Kim, S. K.; Zewail, A. H., Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs. *Nature* **1995**, *378* (6554), 260-263.
5. Fuke, K.; Kaya, K., Dynamics of double-proton-transfer reaction in the excited-state model hydrogen-bonded base pairs. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93* (2), 614-621.
6. Nakajima, A.; Hirano, M.; Hasumi, R.; Kaya, K.; Watanabe, H.; Carter, C. C.; Williamson, J. M.; Miller, T. A., High-Resolution Laser-Induced Fluorescence Spectra of 7-Azaindole–Water Complexes and 7-Azaindole Dimer. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (4), 392-398.
7. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Borin, A. C.; Stålring, J., Theoretical studies on the spectroscopy of the 7-azaindole monomer and dimer. *International Journal of Quantum Chemistry* **2001**, *84* (2), 181-191.
8. Crespo-Otero, R.; Kungwan, N.; Barbatti, M., Stepwise double excited-state proton transfer is not possible in 7-azaindole dimer. *Chemical Science* **2015**, *6* (10), 5762-5767.
9. Fang, H.; Mai, B. K.; Kim, Y., Excited-State Multiple Proton Transfer Depending on the Acidity and Basicity of Mediating Alcohols in 7-Azaindole–(ROH)₂ (R=H, CH₃) Complexes: A Theoretical Study. *Photochemistry and Photobiology* **2015**, *91* (2), 306-314.
10. Huang, Y.; Arnold, S.; Sulkes, M., Spectroscopy and Fluorescence Lifetimes of Jet-Cooled 7-Azaindole: Electronic States and Solvent Complex Geometry. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (12), 4734-4738.
11. Kerdpol, K.; Daengngern, R.; Kungwan, N., Excited-state proton-transfer reactions of 7-azaindole with water, ammonia and mixed water–ammonia: microsolvated dynamics simulation. *Molecular Simulation* **2015**, *41* (14), 1177-1186.
12. Pino, G. A.; Alata, I.; Dedonder, C.; Jouvét, C.; Sakota, K.; Sekiya, H., Photon induced isomerization in the first excited state of the 7-azaindole–(H₂O)₃cluster. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (13), 6325-6331.
13. Svartsov, Y. N.; Schmitt, M., Electronically excited states of water clusters of 7-azaindole: Structures, relative energies, and electronic nature of the excited states. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128* (21), 214310.
14. Arulmozhiraja, S.; Coote, M. L.; Hasegawa, J.-y., Electronic spectra of azaindole and its excited state mixing: A symmetry-adapted cluster configuration interaction study. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *143* (20), 204304.
15. Young, J. W.; Pozun, Z. D.; Jordan, K. D.; Pratt, D. W., Excited Electronic State Mixing in 7-Azaindole. Quantitative Measurements Using the Stark Effect. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (49), 15695-15700.

16. Brause, R.; Schmitt, M.; Krügler, D.; Kleinermanns, K., Determination of the excited state structure of 7-azaindole using a Franck-Condon analysis. *Molecular Physics* **2004**, *102* (14-15), 1615-1623.
17. Kang, C.; Yi, J. T.; Pratt, D. W., High resolution electronic spectra of 7-azaindole and its Ar atom van der Waals complex. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123* (9), 094306.
18. Schmitt, M.; Ratzer, C.; Kleinermanns, K.; Leo Meerts, W., Determination of the structure of 7-azaindole in the electronic ground and excited state using high-resolution ultraviolet spectroscopy and an automated assignment based on a genetic algorithm. *Molecular Physics* **2004**, *102* (14-15), 1605-1614.
19. Cash, M. T.; Schreiner, P. R.; Phillips, R. S., Excited state tautomerization of azaindole. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3* (20), 3701-3706.
20. Tu, T.-H.; Chen, Y.-T.; Chen, Y.-A.; Wei, Y.-C.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-L.; Shen, J.-Y.; Chen, Y.-H.; Ho, S.-Y.; Cheng, K.-Y.; Lee, S.-L.; Chen, C.-h.; Chou, P.-T., The Cyclic Hydrogen-Bonded 6-Azaindole Trimer and its Prominent Excited-State Triple-Proton-Transfer Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (18), 5020-5024.
21. Twine, S. M.; Murphy, L.; Phillips, R. S.; Callis, P.; Cash, M. T.; Szabo, A. G., The Photophysical Properties of 6-Azaindole. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (2), 637-645.
22. Share, P.; Pereira, M.; Sarisky, M.; Repinec, S.; Hochstrasser, R. M., Dynamics of proton transfer in 7-azaindole. *Journal of Luminescence* **1991**, *48-49*, 204-208.
23. Takeuchi, S.; Tahara, T., Femtosecond Ultraviolet-Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton-Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (40), 7740-7753.
24. Fiebig, T.; Chachisvilis, M.; Manger, M.; Zewail, A. H.; Douhal, A.; Garcia-Ochoa, I.; de La Hoz Ayuso, A., Femtosecond Dynamics of Double Proton Transfer in a Model DNA Base Pair: 7-Azaindole Dimers in the Condensed Phase. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (37), 7419-7431.
25. Hiroshi, S.; Kenji, S., Excited-State Double-Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer in the Gas Phase. Resolution of the Stepwise versus Concerted Mechanism Controversy and a New Paradigm. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79* (3), 373-385.
26. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (14), 5523-5527.
27. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi,

R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, 2016.

28. Ruiz-Barragan, S.; Robb, M. A.; Blancafort, L., Conical Intersection Optimization Based on a Double Newton–Raphson Algorithm Using Composed Steps. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9* (3), 1433-1442.

29. Send, R.; Furche, F., First-order nonadiabatic couplings from time-dependent hybrid density functional response theory: Consistent formalism, implementation, and performance. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132* (4), 044107.

30. Casida, M. E., Time-dependent density-functional theory for molecules and molecular solids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *914* (1), 3-18.

31. Aquilante, F.; De Vico, L.; Ferré, N.; Ghigo, G.; Malmqvist, P.-å.; Neogrády, P.; Pedersen, T. B.; Pitoňák, M.; Reiher, M.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L.; Urban, M.; Veryazov, V.; Lindh, R., MOLCAS 7: The Next Generation. *Journal of Computational Chemistry* **2010**, *31* (1), 224-247.

32. Aquilante, F.; Pedersen, T.; Veryazov, V.; Lindh, R., *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci* **2013**, *3* (2), 143-149.

33. Forsberg, N.; Malmqvist, P.-Å., Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift. *Chemical Physics Letters* **1997**, *274* (1), 196-204.

34. Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P.-Å., A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2). *Chemical Physics Letters* **2004**, *396* (1), 142-149.

35. Conti, I.; Altoè, P.; Stenta, M.; Garavelli, M.; Orlandi, G., Adenine deactivation in DNA resolved at the CASPT2//CASSCF/AMBER level. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (19), 5016-5023.

36. Borin, A. C.; Serrano-Andrés, L., A theoretical study of the absorption spectra of indole and its analogs: indene, benzimidazole, and 7-azaindole. *Chemical Physics* **2000**, *262* (2), 253-265.

37. Improta, R.; Santoro, F.; Blancafort, L., Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3540-3593.

38. Barbatti, M.; Lischka, H., Nonadiabatic Deactivation of 9H-Adenine: A Comprehensive Picture Based on Mixed Quantum–Classical Dynamics. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (21), 6831-6839.

39. Ovejas, V.; Fernández-Fernández, M.; Montero, R.; Longarte, A., On the ultrashort lifetime of electronically excited thiophenol. *Chemical Physics Letters* **2016**, *661*, 206-209.

40. Satzger, H.; Townsend, D.; Zgierski, M. Z.; Patchkovskii, S.; Ullrich, S.; Stolow, A., Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases: Adenine. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (27), 10196-10201.

41. Blancafort, L., Excited-State Potential Energy Surface for the Photophysics of Adenine. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (1), 210-219.

42. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Borin, A. C., Adenine and 2-aminopurine: Paradigms of modern theoretical photochemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103* (23), 8691-8696.
43. Lobsiger, S.; Blaser, S.; Sinha, R. K.; Frey, H.-M.; Leutwyler, S., Switching on the fluorescence of 2-aminopurine by site-selective microhydration. *Nature Chemistry* **2014**, *6* (11), 989-993.

4. AZAINDOLEN DINAMIKA DISOLUZIOAN

4.1. Sarrera

Aurreko kapituluaren ondorioztatu genuen azaindolen (AI) fotodinamika gas-fasean nitrogeno atomoak sei atomoetako eraztunean duen posizioaren menpe dagoela, $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko energia erlatiboa aldatzen baita, eta, ondorioz, oinarritzko egoerara lasaitzea ahalbidetzen duen CI-ra sartzea baimentzen edo galarazten delako. Molekula hauen fotofisika gehiago ezagutzeko, kapitulu honetan AI-en izaera disolbatzaile ezberdinen eraginaren ondorioz zelan aldatzen den aztertu da. Ikerketa lan honen helburu nagusia ingurunearen eragina $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeratan zein den ezartzea da, polaritatea eta hidrogeno zubiak dituzten rola aztertuz.

Eskuragarri dagoen bibliografiaren arabera, 7-AI-ren fotofisikak interes gehiago piztu egin du beste egitura-isomeroak baino. Taylor eta kideek¹ burututako ikerketatik aurrera, non 7-AI dimeroan ematen den egoera kitzikatuaren protoi transferentzia (ESPT) aztertu izan zen, 7-AI prozesu hau aztertzeko eredu gisa kontsideratu da. Modu berean, lan teoriko eta esperimental askok 7-AI eta bere dimeroaren fotofisika aztertu egin dute. Zentzu honetan, Douhal eta lankideek fs-ko erresoluzioa zuen denboran-ebatzitako lehenengo esperimentua burutu zuen gas-fasean (7-AI)₂-ren protoi transferentzia aztertuz. Lan honen arabera, prozesuaren mekanismoa bi urratsetan gertatzen da: Lehenengo protoiaren transferentzia ehunda fs-tan gertatzen den bitartean, bigarren protoiaren transferentzia ps-ko denbora-escalan ematen da.² Prozesu honen mekanismoa oraindik ere eztabaidan dago.³⁻⁶ Gainera, talde askok 7-AI eta ura⁷⁻¹⁰ edo amoniakoarekin¹¹⁻¹² ematen den ESPT prozesua ikertu dute.

Fase-kondentsatuan burutu diren lanei dagokionez, Takeuchi eta lankideek¹³⁻¹⁴ eta Zewail eta kideek¹⁵⁻¹⁷ 7-AI monomero eta dimeroen dinamika zenbait disolbatzailetan aztertu zuten FuC eta TA tekniken bidez. Petrich eta kideek 7-AI eta deribatu metilatuen (NMe-7-AI eta 1-Me-7-AI) taumerizazio prozesua uretan¹⁸⁻²⁰ eta alkohol linealetan ikertu zuten.²⁰⁻²¹ Lan hauen arabera, alkoholetan tautomerizazioa bitartekari zikliko baten bidez egiten den bitartean, uretan H-loturak sortzen ditu bi molekulekin.

Nahiz eta deskribatutako lanek H-loturen moduko elkarrekintza espezifikoak duten eragina aztertu zuten, disolbatzaile polar aprotikoek izan ditzaketen eragina kitzikatutako egoeretan ez da hainbeste aztertu. Izan ere, 4-AI, 5-AI eta 6-AI isomeroentzat lan espektroskopiko gutxi burutu dira.²²⁻²⁶

Konplexuagoak diren DNA basei dagokienez, ingurumenak kitzikatutako egoeretan duen

eraginak, eta bere dinamika gas-egoerakoarekin konparatzeak, izugarritzko garrantzia izan du.²⁷⁻³⁴ Oro har, nukleobase kanonikoek bere ingurunean duten fotoegonkortasuna gas-fasean mantentzeko gai dira. Piridina³⁵⁻³⁸ edo purina³⁹⁻⁴⁴ askok hau lortzen dute IC ultraazkarren bidez, zeintzuk $\pi\pi^*/S_0$ CI-en bitartez gertatzen diren C_2 eta C_5 atomoetan, hurrenez-hurren, deformazioak pairatuz. Dena den, disolbatzailearen eragina oso espezifikoa da eta aztertzen ari garen solutu/disolbatzaile sistemaren arabera da. Hori dela eta, efektu ezberdin ugari behatu dira nukleobase eta disolbatzaile ezberdinentzat. Adibidez, zenbait kasuetan gas-egoeran fragmentazioa pairatzen dituzten molekulek, disoluzioan ez da disoziaziorik ematen soberan dagoen energia disolbatzaile molekuletara eman zaielako bibrazio-lasaikuntza (IET) prozesua dela eta.⁴⁵ Aldiz, beste kasu batzuetan, disolbatzaileek kitzikatutako egoeren potentzialen topologia nabarmen aldatzen dute, lasaikuntza azkarren arduradunak diren CI-etara heltzeko energia hesiak nabarmen handituz eta, ondorioz, molekularen fotoegonkortasuna kolokan jarritz.^{31-32, 46}

Kapitulu honen helburu nagusia AI-en erlaxazio mekanismoak disolbatzaile ezberdinetan zeintzuk diren ezagutzea da. Lortutako emaitzak aldeztatik gas-fasean (ikus 3. Kapitulu) aurkeztutakoekin konparatuko dira, disolbatzaile polar aprotiko eta protikoen efektua molekula hauetan zein den zehazteko. AI-etan egiten diren behaketak sistema biologiko konplexuagoak ulertzeko baliagarriak izan daitezke.

4.2. Metodo Esperimentalak

Denboraren arabera esperimenduak egiteko TA eta FuC teknikak erabili dira. Hauek 2.4.2 eta 2.4.4. ataletan xehetasunez deskribatu dira. AI laginak azetonitrilotan (% 99.9, Sigma-Aldrich), diklorometanotan (DCM, % 99.9, Merk) eta metanoletan (MeOH, % 99.9, Fischer Chemical) egin dira kontzentrazio ezberdinetan (6-33 mM).

FuC neurketak laginak 267 eta 300 nm-tan (267 eta 280 nm-tan 5-AI-erentzat) kitzikatuz burutu ziren. Ponpaketa erradiazioa harmonikoen sistematik (2ω - 3ω) zein OPA2-tik (Coherent OPerA Solo) eskuratu zen. Kitzikapen sorta 0.3 mm-ko bide optikoa duen kubeta birakari batera fokuratu zen. Sortzen den emisioa $f = 60$ mm-ko lente batekin hartu eta $f = 150$ mm-ko bigarren lente batekin 0.2 mm-ko lodiera duen BBO kristal batera fokuratzen da, funtsezko 800 nm-ko erradiazioarekin elkar dadin. Horrela detektatutako den seinalea sortzen da 230-255 nm-ko tartean, hau da, 323-375 nm-ko igorpen tartean. Erradiazioa kolimatu eta monokromagailura (CDP 220D) fokuratzen da, boxcar (CDP 2021A) baten bidez integratzeko. Pultsuen arteko atzerapen-denbora 2 ns-ko eta 1.5 fs-

ko zehaztasuna duen atzerapen lerro baten bidez kontrolatzen da. Era berean, pultsuen arteko polarizazioa angelu magikoan (54.7°) mantendu egin da. Esperimentuen denbora-bereizmenari dagokionez, ACN eta DCM disoluzioetan 250 fs-koa izan den bitartean, MeOH disoluzioetan CC funtzioaren balioa 300 fs-koa izan da.

TA esperimentuak ACN eta MeOH disoluzioetan burutu ziren FuC neurketen kitzikapen baldintza berdinetan. Lagina 0.2 mm-ko bide optikoa duen kubeta batean (Starna Scientific) birzirkulatzen zegoen, fotoproduktuen sorkuntza galarazteko. Molekulen eboluzioa jarraitzeko 340-750 nm-ko zabalera duen zunda erabili zen. WLC hau sortzeko, 800 nm-ko erradiazioaren $\sim 1 \mu\text{J}$ 2 mm-ko CaF_2 leiho batean fokuratu ziren. Ponpaketa-zunda sorten polarizazioa angelu magikoan ezarri zen. Ponpaketa-zunda atzerapena kontrolatzeko 2.5 ns-ko atzerapen maximoa baimentzen duen atzerapen lerro (Thorlabs ODL220-FS) bat erabili da. Esperimentuaren erantzun instrumentala eskuratzeko, disolbatzaile pururen CAS erabili zen. MeOH-rentzat 120-190 fs-ko balioak eskuratu ziren bitartean, ACN disoluzioen denbora-bereizmena 250 fs-koa izan zen.

Gainera, AI-en erregimen geldikorreko xurgapen eta fluoreszentzia espektroak ziklohexano (CH, 99.9%, Merk), ACN, DCM eta MeOH-tan eskuratu ziren UV/Vis espektrometro (Cintra 303 GBC Scientific Equipment Ltd.) eta espektrofluorimetro (FL920 Edinburgh Instruments) komertzialen bidez.

4.3. Metodo Konputazionalak

Disolbatzaileak AI isomeroen egoera elektronikoetan duen eragina zein den aztertzeko, TD-DFT kalkuluak burutu dira Gaussian 09 programa erabiliz.⁴⁷ Horretarako, lehenengo eta behin, isolatutako AI-en geometriak S_0 , S_1 , S_2 eta S_3 egoeretan optimizatu egin ziren CAM-B3LYP funtzionala eta 6-31++G(d,p) basearen bidez. Ondoren, S_0 , S_1 , S_2 eta S_3 egoeren energia bertikalak zein optimizaturiko egiturak kalkulatu ziren disolbatzailearen eragina kontuan hartuz eredu polarizagarri jarraituaren (PCM, *polarizable continuum model*) bitartez kalkuluak PCM/(TD-)DFT maila berdinean gauzatu. Kalkuluak burutzeko hurrengo konstante dielektrikoak erabili ziren: 2.02 CH-tan, 35.89 ACN-tan, 8.93 DCM-tan eta 32.62 MeOH-tan.

4.4. Emaizak eta Eztabaida

4.4.1. Kalkulu Teorikoak

AI isomero ezberdinen TD-DFT kitzikapen bertikalak gas-fasean eta disolbatzaile polar ezberdinetan (ACN, DCM eta MeOH) 4.1. taulan erakusten dira. Orokorrean, disolbatzaile polarrek $n\pi^*$ egoeraren energia bertikala handitzen dute. ACN eta MeOH disoluzioetan, $n\pi^*$ egoera gas-fasearekin konparatuz gero, ~ 0.3 eV gorago aurkitzen da 4-AI, 5-AI eta 6-AI-arentzat, eta ~ 0.1 eV 7-AI-arentzat. DCM polaritate txikiagoko disolbatzailea denez, $n\pi^*$ egoera bakarrik ~ 0.25 eV handitzen da 4-AI, 5-AI eta 6-AI isomeroentzat, eta ~ 0.07 eV 7-AI-arentzat. Modu berean, $\pi\pi^*$ egoerek ere disolbatzaile polarren eragina nabaritzen dute, osziladore-indar handiagoa duen $\pi\pi^*$ egoera nagusiki egonkortuz.

Era berean, ACN-tan disolbaturik dauden AI isomeroen energia baxueneko kitzikatutako egoeraren energia optimizatuak (S_1 -Min) 4.2. taulan ikusi daitezke. Egindako kalkuluen arabera, fase isolatuan 4-AI, 5-AI eta 6-AI konposatuek $\pi\pi^*/n\pi^*$ izaera nahasia erakusten duten bitartean, 7-AI-ak $\pi\pi^*$ izaera du. Aurreikuspen hauek bat datoz aurreko kapituluan burututako MS-CASPT2//TD-DFT kalkuluekin, 5-AI eta 6-AI-ek egitura ez planarrak zituztela eta 7-AI-ak $\pi\pi^*$ izaera erakusten zuela esan zen eta. Dena den, disolbatzaile polarrekin $n\pi^*$ egoerak lerrakuntza handiak pairatzen ditu eta, hori dela eta, 4-AI eta 7-AI isomeroetan S_1 -Min-ak $\pi\pi^*$ izaera erakusten du. Berriz, 5-AI eta 6-AI konposatuek $\pi\pi^*/n\pi^*$ izaera dute.

4.1. Taula AI-en lehenengo hiru singlete egoera kitzikatuen kitzikapen bertikalak VEE (eV-tan) gas-egoeran eta disolbatzaile ezberdinetan. Kalkuluak TD-CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) mailan burutu dira. ^a

		4-AI		5-AI		6-AI		7-AI	
		VEE [eV]	<i>f</i>	VEE [eV]	<i>f</i>	VEE [eV]	<i>f</i>	VEE [eV]	<i>f</i>
Gas Egoera	S ₁	4.96 (ππ*)	0.1622	5.13 (ππ*)	0.1063	4.99 (ππ*)	0.0855	4.99 (ππ*)	0.1353
	S ₂	4.98 (nπ*)	0.0035	5.16 (nπ*)	0.0020	5.11 (nπ*)	0.0032	5.03 (ππ*)	0.0685
	S ₃	5.05 (ππ*)	0.0059	5.34 (ππ*)	0.0030	5.34 (ππ*)	0.0632	5.34 (nπ*)	0.0042
ACN	S ₁	4.68 (ππ*)	0.1077	4.81 (ππ*)	0.0827	4.76 (ππ*)	0.0854	4.67 (ππ*)	0.0819
	S ₂	4.99 (ππ*)	0.0685	5.26 (ππ*)	0.0052	5.21 (ππ*)	0.0431	4.97 (ππ*)	0.1036
	S ₃	5.29 (nπ*)	0.0035	5.53 (nπ*)	0.0023	5.44 (nπ*)	0.0033	5.46 (nπ*)	0.0041
DCM	S ₁	4.67 (ππ*)	0.1082	4.83 (ππ*)	0.0846	4.78 (ππ*)	0.0858	4.66 (ππ*)	0.0827
	S ₂	4.99 (ππ*)	0.0682	5.27 (ππ*)	0.0052	5.23 (ππ*)	0.0450	4.98 (ππ*)	0.1029
	S ₃	5.29 (nπ*)	0.0035	5.43 (nπ*)	0.0022	5.35 (nπ*)	0.0033	5.41 (nπ*)	0.0040
MeOH	S ₁	4.68 (ππ*)	0.1094	4.81 (ππ*)	0.0831	4.76 (ππ*)	0.0855	4.67 (ππ*)	0.0825
	S ₂	4.99 (ππ*)	0.0679	5.26 (ππ*)	0.0052	5.22 (ππ*)	0.0433	4.97 (ππ*)	0.1035
	S ₃	5.29 (nπ*)	0.0035	5.53 (nπ*)	0.0024	5.44 (nπ*)	0.0033	5.46 (nπ*)	0.0041

^a Kitzikatutako egoeren izaera parentesien artean adierazten da.

4.2. Taula ACN-tan disolbaturik dauden AI-en kitzikapen bertikalak eta S₁ egoeraren energia mininoa. Kalkuluak TD CAM-B3LYP/6-31++G(d,p) mailan egin dira.

		E(S ₁) [eV] ^a			
		4-AI	5-AI	6-AI	7-AI
Gas Egoera	VEE	4.96 (0.1622) [ππ*]	5.13 (0.1063) [ππ*]	4.99 (0.0855) [ππ*]	4.99 (0.1353) [ππ*]
	S ₁ -Min	4.50 (0.0049) [nπ*]	4.47 (0.0067) [ππ*/nπ*]	4.44 (0.0049) [ππ*/nπ*]	4.59 (0.1369) [ππ*]
ACN	VEE	4.68 (0.1077) [ππ*]	4.81 (0.0827) [ππ*]	4.76 (0.0854) [ππ*]	4.67 (0.0819) [ππ*]
	S ₁ -Min	4.41 (0.3144) [ππ*]	4.51 (0.2355) [ππ*/nπ*]	4.52 (0.0662) [ππ*/nπ*]	4.36 (0.3107) [ππ*]

^a Osziladore-indarra parentesien artean eta egoera kitzikatuen izaera kortxeetan.

4.4.2. Erregimen Geldikorreko Neurketak

Erregimen geldikorreko UV/Vis xurgapen eta fluoreszentzia neurketen maximo adierazgarrienak 4.3. taulan adierazten dira. Neurketa hauek burutzeko 4,5,6,7-AI eta NMe-7-AI konposatuen disoluzio diluituak ($\sim 3 \cdot 10^{-5}$ M) CH, ACN, DCM eta MeOH-tan erabili dira. Gainera, fluoreszentiaren etekin kuantiko erlatiboa 7-AI konposatuarekiko ere kalkulatu egin da. Xurgapen eta igorpen espektroak 4.1 eta 4.2. irudietan ikus daitezke.

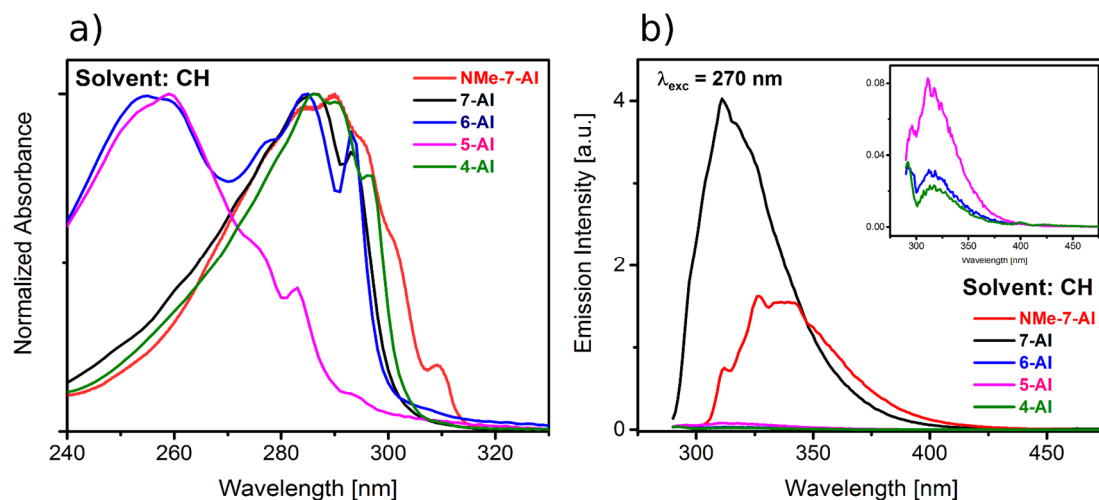
4.3. *Taula Erregimen iraunkorreko UV/Vis xurgapen eta igorpen espektroen maximoak eta fluoreszentzia etekin kuantikoa (ϕ_{fl})^a aztertutako AI-entzat disolbatzaile ezberdinetan.*

		CH	ACN	DCM	MeOH
4-AI	$\lambda_{\max, \text{abs}} / \text{nm}$	286	288	289	291
	$\lambda_{\max, \text{em}} / \text{nm}$	317	350	339	400
	ϕ_{fl}	0.022	0.507	0.592	4.534
5-AI	$\lambda_{\max, \text{abs}} / \text{nm}$	259	264	263	266
	$\lambda_{\max, \text{em}} / \text{nm}$	311	379	335	403
	ϕ_{fl}	0.043	0.022	0.001	19.676
6-AI	$\lambda_{\max, \text{abs}} / \text{nm}$	286/255	288/260	288/260	293/260
	$\lambda_{\max, \text{em}} / \text{nm}$	312	344	354	421
	ϕ_{fl}	0.015	0.009	0.003	34.777
7-AI	$\lambda_{\max, \text{abs}} / \text{nm}$	286	287	288	290
	$\lambda_{\max, \text{em}} / \text{nm}$	311	350	339	364
	ϕ_{fl}	1.0	1.0	1.0	1.0
NMe-7-AI	$\lambda_{\max, \text{abs}} / \text{nm}$	290	289	291	287
	$\lambda_{\max, \text{em}} / \text{nm}$	327	367	356	371
	ϕ_{fl}	1.081	1.189	1.083	61.133

^a ϕ_{fl} balio guztiak 7-AI-erekiko kalkulatu dira 298 K-tan.

CH-zko disoluzioei dagokionez, disolbatzaile apolar honek ez du lerrakuntza aipagarrikerik eragiten AI-en egoera elektronikoetan. Izan ere, perturbazio txikiak eragiten duen disolbatzailea denez, molekulen espektroskopia gas-egoeran behatutakoaren antzekoa da. 4.1a. irudian ikusi daitekeen moduan, CH-tan NMe-7-AI, 7-AI, 6-AI eta 4-AI konposatuek xurgapen banda bat dute ~ 240 - 315 nm-ko eremuan. 7-AI, 6-AI eta 4-AI-ek maximo bat dute 286 nm-tan duten bitartean, NMe-7-AI-rena 293 nm-tan dago. Gainera, xurgapen bandaren eremu gorrian 0-0 trantsizioari dagokion sorbaldak ikusi ahal dira NMe-7-AI (~ 310 nm), 7-AI (~ 293 nm), 6-AI (~ 293 nm) eta 4-AI (~ 298 nm) molekuletan. 6-AI-ren kasuan, bigarren maximo bat ikusten da 255 nm-tan, S_3 ($2\pi\pi^*$) egoeratik datorrena. Datu esperimental hauek bat datoz aldeztatik aurretik gas-faseko TD-DFT kalkuluekin (4.1. taula). Izan ere, kalkuluetan 6-AI-arentzat $\pi\pi^*$ egoeren arteko 0.35 eV-

ko diferentzia bat aurreikusten da eta, beraz, honen arabera $\pi\pi^*$ egoera bakoitzaren xurgapen banda ikusgarria izan beharko litzateke. 5-AI-ren xurgapen espektroa guztiz ezberdina da beste deribatuekin konparatuz gero, bere absortzio banda 240-290 nm-ko tartean baitago, maximoa eta sorbalda, hurrenez-hurren, ~ 259 eta ~ 283 nm-tan dagoela. Behaketa hau egindako *ab initio* kalkuluekin bat dator ere bai, izan ere, gure kalkuluen arabera 5-AI-ren S_1 ($1\pi\pi^*$) egoera beste isomeroena baino 0.14 eV gorago aurkitzen da. CH-tan neurtu diren erregimen geldikorreko igorpen espektroei dagokionez (ikusi 4.1b. irudia), isomero guztiek 290-395 nm-ko tartean igorpena erakusten dute, baina 7-AI-ren fluoreszentzia intentsitatea 6-AI, 5-AI eta 4-AI-rena baino bi magnitude-ordena handiagoa da. NMe-7-AI konposatuak igorpen handia ere erakusten du 305-410 nm tartean. Emaitza hauek gas-egoeran behatutako dinamikekin bat datoz, 7-AI eta NMe-7-AI bizitza-denbora luzeak zituzten eta. Horrenbestez, gas-fasearentzat emandako mekanismoetan oinarriturik, 4-AI isolaturik bizitza-denbora laburrak izan beharko lituzke, 6-AI eta 5-AI-ren modukoak.

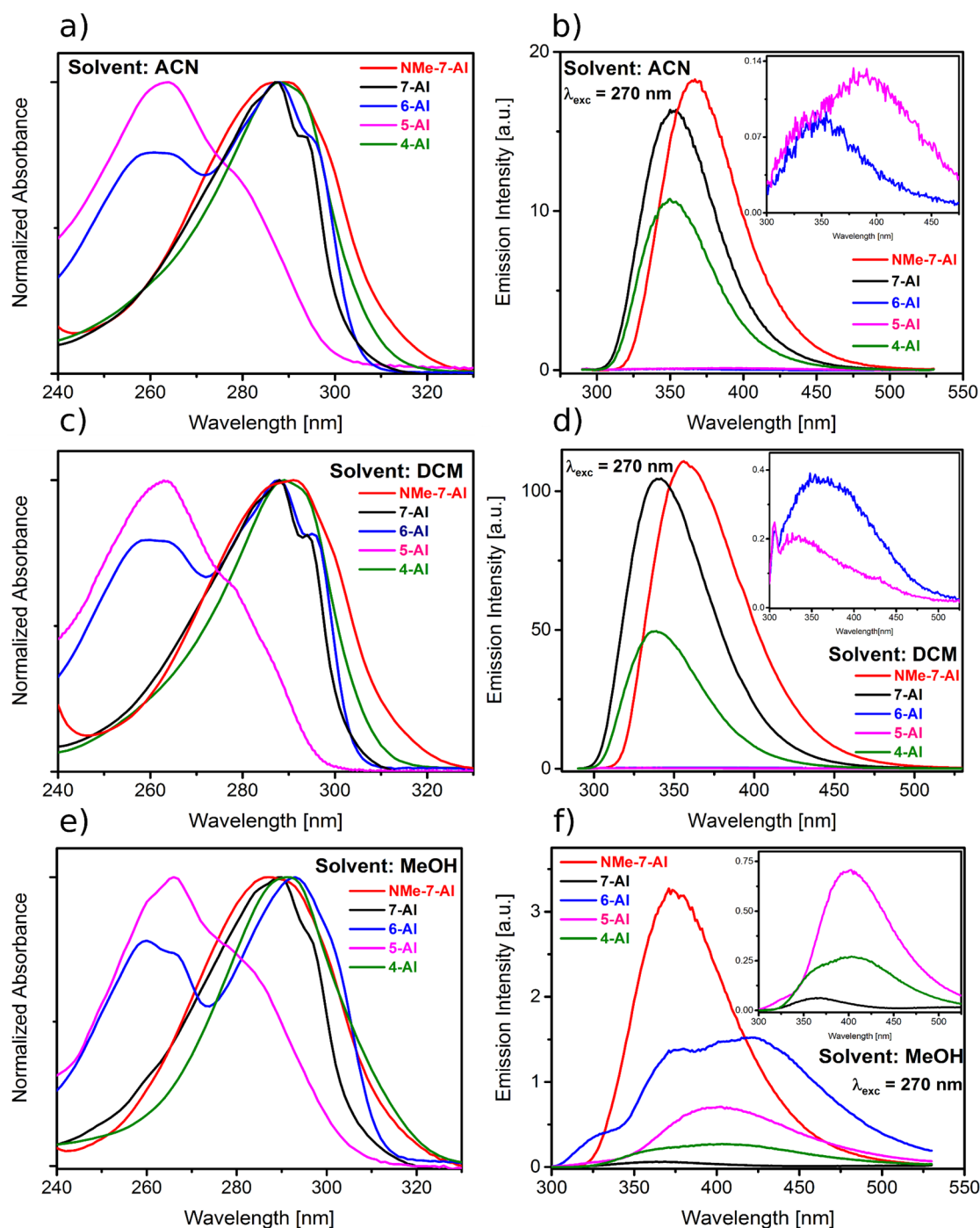


4.1. Irudia CH-tan disolbaturiko AI deribatuen erregimen geldikorreko UV/Vis xurgapen (a) eta fluoreszentzia (b) espektroak.

Bestalde, 4.2a, c eta e irudietan AI deribatuen xurgapen espektroak ACN, DCM eta MeOH-tan ikus daitezke. Disolbatzaile polar hauetan, AI-len xurgapen espektroa gorrirantz lerrakuntza pairatzen dute eta bere bibrazio-egitura ez da hain ondo ikusten, baina CH-tan ikusitakoaren parekoak dira (ikusi 4.3. taula). Sorbaldak ACN eta DCM disoluzioetan bakarrik beha daitezke 7-AI (~ 294 nm) eta 6-AI (~ 296 nm) konposatuentzat. Aldiz, fluoreszentziatzko neurketak disolbatzaile polarretan oso ezberdinak dira CH-koekin konparatuz gero, 4.2b, d eta f irudietan ikusi daitekeen bezala.

ACN (4.2b. irudia) eta DCM (4.2d. irudia) disoluzioetan, NMe-7-AI, 7-AI eta 4-AI konposatuek asko igortzen duten bitartean, 6-AI eta 5-AI isomeroek fluoreszentsia gutxi erakusten dute. Aipagarria da CH-tan 4-AI isomeroak ez duela fluoreszentsiarik erakusten eta, aldiz, ACN eta DCM disoluzioetan asko igortzen du. Emaiza hauen arabera, gas-egoeran bizitza-denbora luzeak dituzten 7-AI eta NMe-7-AI konposatuek fluoreszentsia handiak erakusten dituzte aztertutako disolbatzaile guztietan. Aldiz, gas-fasean bizitza-denbora ultraazkarrak dituzten 5-AI eta 6-AI isomeroek disolbatzaile polar aprotikoetan ez-fluoreszenteak direla esan daiteke. 4-AI konposatuak, berriz, bitarteko portaera bat erakusten du, bere fluoreszentsia asko handituz disolbatzaile polarretan disolbaturik baldin badago. Erregimen geldikorreko neurketa hauek hurrengo atalean erakutsiko diren FuC neurketekin ados daude eta ondoren eztabaidatuko den moduan disolbatzaile polarrek $n\pi^*$ egoeretan duten efektuarekin zerikusia du.

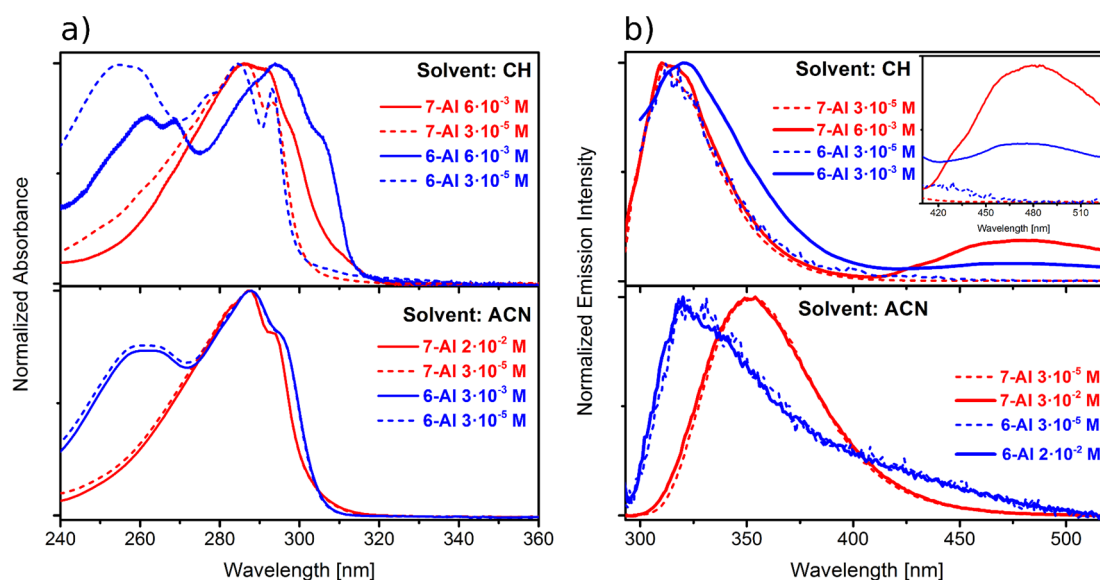
MeOH-ko disoluzioetan (4.2f. irudia), ezberdintasun ugari ikus daitezke disolbatzaile polar aprotikoekin konparatuz gero. NMe-7-AI igorpen handia 325.495 nm tartean (maximoa ~371 nm-tan) erakusten duen bitartean, 7-AI-ren fluoreszentsia oso txikia da. Behaketa honen arrazoi nagusia 7-AI disolbatzaile protikoetan H-loturak disolbatzaile molekulekin eratzen dituela da. Prozesu hau uretan jada behatu egin da.²⁵ 6-AI-ren fluoreszentsia 7-AI-rena baino intentsuagoa eta zabalagoa da, maximoa ~421 nm-tan duelarik. Azkenik, 5-AI eta 4-AI isomeroek 7-AI baino handiagoa eta gorriantz desplazaturik dagoen fluoreszentsia erakusten dute, maximoak ~403 eta ~400 nm-tan daudelarik. Hurrengo atalean eztabaidatuko den moduan, portaera honen arrazoi tautomeroen sorkuntza ESPT prozesu bidez da.



4.2. Irudia ACN (a-b), DCM (c-d) eta MeOH-tan (e-f) disolbaturiko AI deribatuuen erregimen geldikorreko UV/Vis xurgapen eta fluoreszentzia espektroak.

Denboran-ebatzitako esperimentuak egiteko kontzentrazio handiagoko (6mM) disoluzioak behar direnez, AI deribatuuen erregimen iraunkorreko xurgapen eta igorpen espektroak kontzentrazio desberdinetan konparatu dira (10^{-5} M vs. 10^{-3} M) agregatuak – batez ere dimeroak eta trimeroak – sortzen diren aztertzeko. 4.3. irudian 7-Ai eta 6-AI isomeroen xurgapen eta igorpen espektroak kontzentrazio ezberdinetan CH eta ACN disoluzioetan konparatzen dira. CH disoluzioetan, kontzentrazio altuetan neurtutako 6-

AI-ren xurgapen espektroaren alde gorrian, 305 nm-tan hain zuzen, sorbalda bat ikusi daiteke. 7-AI-ren kasuan, absortzio banda gorrirantz zabaltzen da, 320 nm-tara heldu arte. Ezaugarri hauek kontzentrazio altuetan agregatuak sortzen direla adierazten digu. Izan ere, 6-AI eta 7-AI isomeroek, hurrenez-hurren, trimeroak^{26, 48} eta dimeroak^{2-5, 13, 16, 49} sortzeko gai dira. (6-AI)₃ eta (7-AI)₂ konposatuen presentzia igorpen espektroetan ikusi daiteke (ikusi 4.3b. irudia), non agregatuek maximo bat erakusten duten 482 nm-tan. Zoritxarrez, egiaztapen hau 5-AI eta 4-AI isomerotan burutzea ez zen izan posible, kontzentrazio altuetan ez baitziren disolbatzen. Beraz, CH-a ez zen erabili disolbatzaile modura denboraren arabera neurketetan. Bestalde, AI deribatuek aztertutako disolbatzaile polarretan ez dute kontzentrazio menpekotasunik aurkezten xurgapen eta igorpen espektroetan. Disolbatzaile polarrek agregatuen sorkuntza galarazten dute, disolbatzaile/solutu elkarrekintzak handiagoak direlako.²⁵ Hortaz, disolbatzaile hauetan monomeroen fotodinamika aztertu egin zen.



4.3. Irudia CH (goiko panelak) eta ACN-tan (beheko panelak) kontzentrazio ezberdinetan disolbaturiko 7-AI eta 6-AI isomeroen erregimen geldikorreko xurgapen (a) eta fluoreszentzia (b) espektroak.

4.4.3. Denboraren Araberako Neurketak

ACN, DCM eta MeOH-tan disolbaturiko AI-en FuC neurketak kitzikapena 267 nm-ko erradiazioarekin burutu dira, emisio uhin-luzera ezberdinak detektatuz. ACN disoluzioetan FuC neurketak ere burutu ziren 300 nm-ko kitzikapena (280 nm 5-AI-entzat) erabiliz, baina ez zuten informazio askorik eman (4.13. irudian ikusi ahal dira informazio osagarri bezala). Eskuratzen diren denbora-konstanteen esleipena errazteko,

disolbatzailearen efektua bizitza-denbora luzea duen Kumarina 153 (C153) konposatua aztertu egin da disolbatzaile guztietan. Gainera, ACN disoluzioen dinamika TA esperimientuen bidez aztertu egin da ere bai.

4.4.3.1. Azetonitrilozko Disoluzioak

ACN disoluzioetan burututako FuC neurketak 338 (a_1-e_1), 355 (a_2-e_2) eta 381 nm-ko (a_3-e_3) igorpen uhin-luzeretan, kitzikapena 267 nm-tan egin ostean, 4.4. irudian erakusten dira. Nahiz eta eskuratzen diren neurketak doitzeko hiru denbora-konstante (τ_1 , τ_2 eta τ_3) erabili diren, trantsitorio batzuetan konstanteek prozesu berdina erakusten dute (*cross-talking* efektua), lasaikuntza prozesuaren izaera multi-esponentziala adieraziz. Neurketen behaketa esanguratsuen 5-AI eta 6-AI isomeroen bizitza-denbora 4-AI, 7-AI eta NMe-7-AI konposatuena baino askoz bizkorragoa dela da. Hau bat dator erregimen geldikorreko fluoreszentsia neurketetan ikusitakoarekin, 5-AI eta 6-AI isomeroen igorpena zenbait magnitude-ordena txikiagoa baitzen. Honen ondorioz, denboraren araberako neurketen deskripzioa eta analisisa bi taldetan banatuko da: lagin fluoreszenteak eta ez-fluoreszenteak.

Fluoreszenteak diren 4-AI, 7-AI eta NMe-7-AI konposatuentzat, τ_1 ehundaka fs-ko balioak erakusten dituen bitartean, τ_2 eta τ_3 konstanteen balioak ps eta ns-ko eskalan daude, hurrenez-hurren (ikusi 4.4a₁₋₃, d₁₋₃ eta e₁₋₃ irudiak). Motelagoa den τ_3 konstanteak kitzikatutako egoeraren igorpen bizitza-denbora adierazten du. Berriz, τ_1 eta τ_2 konstanteak bibrazio-lasaikuntza prozesuekin erlazionaturik daude. Izan ere, igorpen uhin-luzera handiak detektatzerakoan, τ_1 osagaiaren pisua txikiagoa da eta, gainera, 4-AI eta 7-AI isomeroen kasuan igoera-konstante bilakatzen da (ikusi 4.4a₃ eta d₃ irudiak). Portaera honek Stokes lerrakuntza gertatzen dela adierazten du. Izan ere, kitzikapenaren ostean disolbatzaile molekulak berrantolatzen direnez, igorpen espektroaren lerrakuntza batokromikoa gertatzen da.^{45, 50-51} Aipagarria da NMe-7-AI-ren kasuan τ_1 ez dela aldatzen detekzio uhin-luzera handienetan (4.4e₃ irudia). Honen arrazoa NMe-7-AI-ren erregimen geldikorreko igorpen espektroa gorrirantz desplazatuta dagoela da eta, beraz, τ_1 igoera-konstante gisa ikusteko igorpen uhin-luzera handiagoak detektatu beharko liriateke.

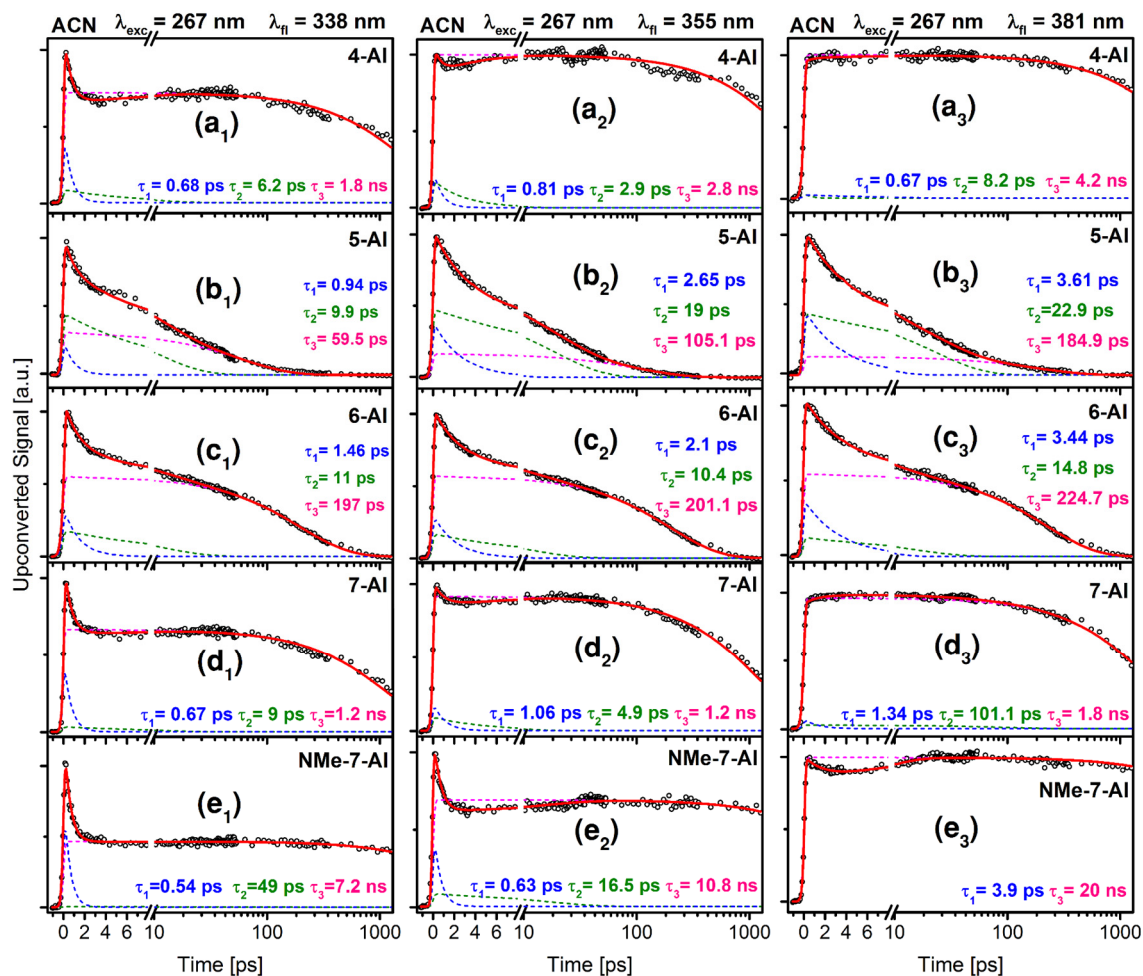
ACN-ren solbatazio dinamikaren bizitza-denbora karakteristikoak eskuratzeko eta τ_1 konstantearen jatorria zein den zehazteko, FuC neurketak burutu ziren C153-zko ACN disoluzioetan. 4.5. irudian ikusi ahal den moduan, kitzikapena 400 nm-ko

erradiazioarekin burutu zen, eta aukeratutako igorpen uhin-luzerak 493 eta 561 nm izan ziren. C153 disolbatzaile askoren solbatazio dinamika aztertzeko erabiltzen den sistema da bere momentu dipolar handia, egitura zurruna, lasaikuntza ez-erradiatzaile txikia, trantsizio momentu aldaezina eta Stokes lerrakuntza handiari esker.⁵²⁻⁵⁵ Burututako neurketetan, solbatazio dinamikaren izaera multi-esponentziala behatu genuen, kasu honetan bi esponentzialen (τ_0 eta τ_1) bidez. Igorpen uhin-luzera txikiak detektatzerakoan (4.5a. irudia), ps azpiko (τ_0) eta ps-ko (τ_1) konstanteak ikusten ditugu, ns-ko eskalan dagoen beste osagai (τ_2) batekin batera. Lehenengo bi konstanteek disolbatzailearen erantzuna deskribatzen dute, eta, ostera, motelago den osagaiak S_1 egoeraren lasaikuntza adierazten du. Neurketa hauek bat datoz aldez aurretik sistema berdinentzat argitaratu diren emaitzekin.⁵⁵ Hortaz, 1 ps-ko konstante bat espero daiteke ACN-ren solbatazio dinamikarentzat eta, ondorioz, fluoreszenteak diren AI-tan behatu den τ_1 konstantearen jatorria zein den zehaztu da.

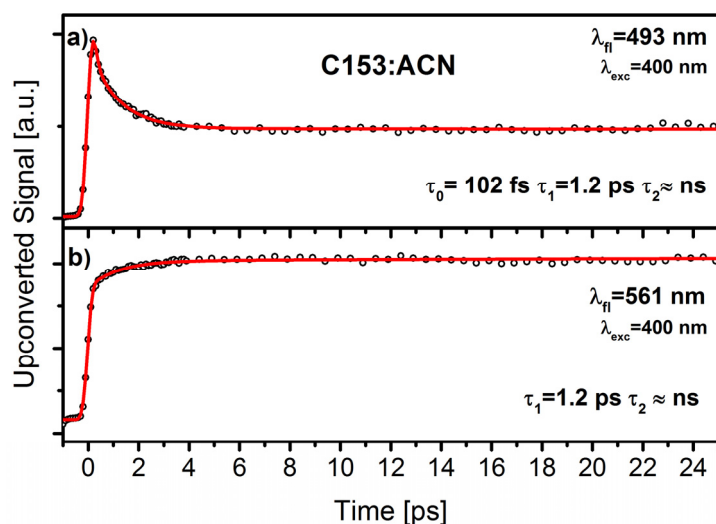
τ_2 konstantearen jatorria ezagutzea zailagoa da. Bizitza-denbora hau igoera-konstante moduan agertzen da konposatu fluoreszente guztietan. Gure ustez, osagai hau $\pi\pi^*$ egoeren arteko bibrazio-berrantolaketa batekin erlazionaturik egon daiteke. Ziur aski, 267 nm-ko kitzikapenaren ostean populazioa $1\pi\pi^*$ eta $2\pi\pi^*$ egoeren artean orekatu behar da.

Azkenik, motelagoa den τ_3 osagaiaren bitartez kitzikatutako egoera ps-ns denbora-eskalan igortzen ez duen maila batera lasaitu dela deskribatzen da. Osagarriak diren TA neurketen bidez (ikus 4.7. irudia), oinarritzko egoera elektronikoa dela egiaztatu da.

Bestalde, ez-fluoreszenteak diren 5-AI eta 6-AI konposatuetan (4.4b₁₋₃ eta c₁₋₃ irudiak), τ_1 -ak ehundaka fs-ko balioak erakusten dituen bitartean, τ_2 eta τ_3 denbora-konstanteek hamarkada eta ehunkako ps balioak erakusten dituzte. Kasu honetan, hiru bizitza-denborek beti jaitsiera-konstante bezala ikusten dira, igorpen uhin-luzera guztietan. Beraz, solbatazio dinamikaren kontribuzioa isolatzea ez da posible. Gas-egoeran deskribatutako dinamikarekin konparatuz gero, behatzen den jarrera esponentziala molekularen lasaikuntza prozesua dela esan daiteke, kitzikatutako $\pi\pi^*$ egoeratik S_1/S_0 CI-ra eta, azkenik, oinarritzko egoerara. Erlaxazio bide honetan, bibrazio-lasaikuntza prozesua eta $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko akoplamendua gertatuko litzateke. Aldi berean, disolbatzailearen erantzuna ere egon beharko litzateke. Izan ere, igorpen uhin-luzera handiak detektatzen direnean τ_1 moteltzen da, prozesu hau gertatzen dela adieraziz.

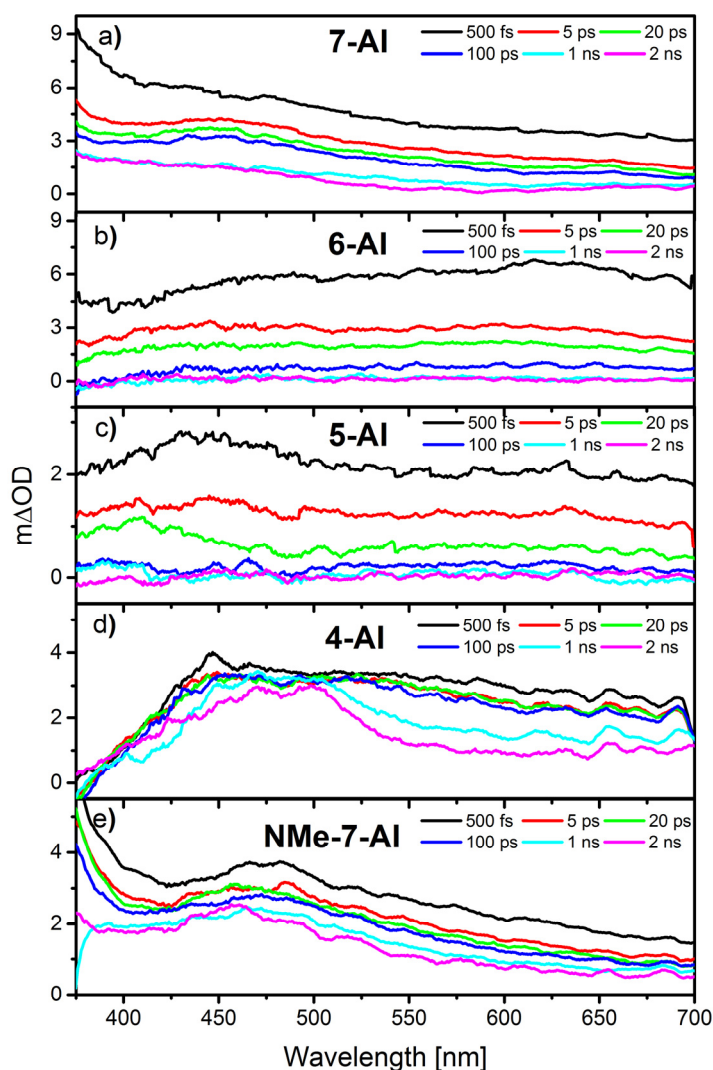


4.4. Irudia ACN-tan disolbatutako Al-en FuC neurketak. Kitzikapena 267 nm-tan egin da eta detekzioa 338 (a₁-e₁), 355 (a₂-e₂) eta 381 nm-ko (a₃-e₃) igorpen uhin-luzeretan. Zirkuluak eskuratutako datuak adierazten dituen bitartean, marra gorriak burutako doikuntza. Marra etenak doikuntzaren osagaiak dira.



4.5. Irudia ACN-tan disolbaturik dagoen C153-ren FuC neurketak, kitzikapena 400 nm-tan eginez eta 493 (a) eta 561 nm-ko (b) igorpen uhin-luzerak detektatuz.

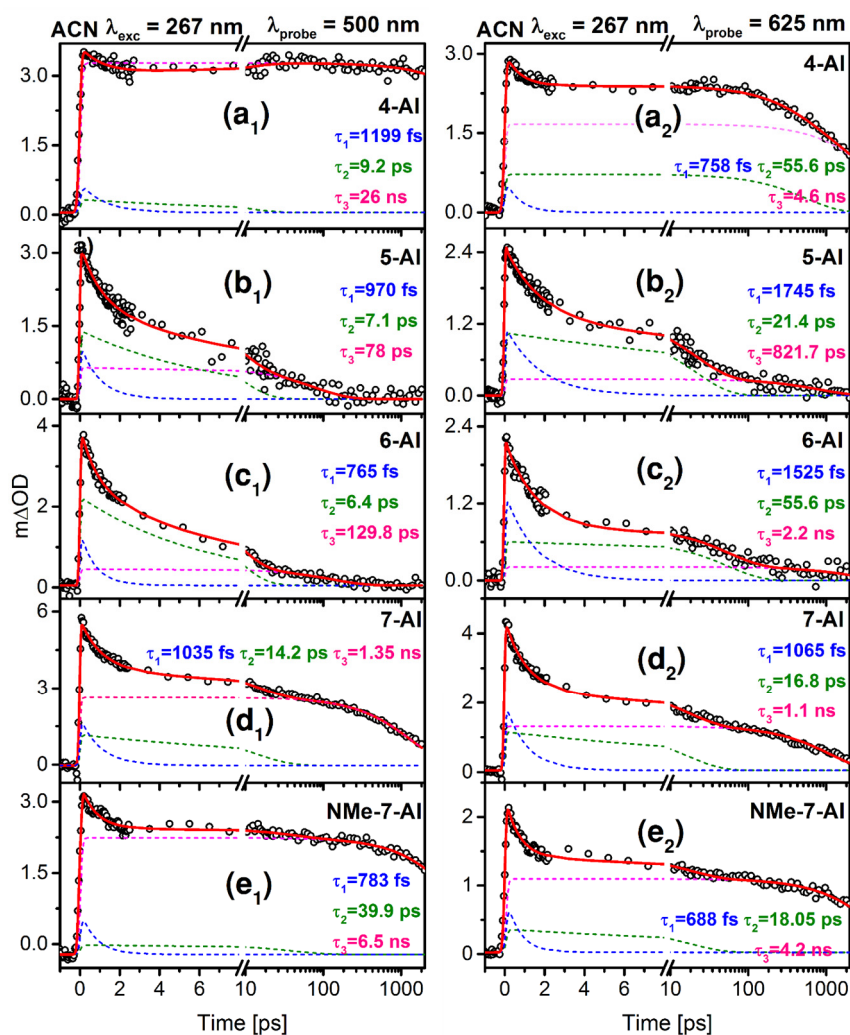
FuC esperimentuetan egindako behaketak egiaztatzeko eta informazio gehiago eskuratzeko asmoarekin, ACN disoluzioen lasaikuntza-mekanismoak TA espektroskopiaren bidez aztertu egin ziren. Neurketek, kitzikapena gertatu ostean, 350-700 nm xurgapen tartea aztertu dute zenbait ps-tan. AI deribatuen TA espektroek (ikusi 4.6. irudia), aztertutako denbora-leiho osoan zehar, zunda tarte guztia estaltzen duen xurgapen bereizezin bat daukate, TA espektroan eragina duten kontribuzioen gainezarpenaren ondorioz. Hori dela eta, neurketa hauen bidez ez zen informazio esanguratsurik eskuratu kitzikatutako eta oinarritzko egoeren kokapenari buruz.



4.6. Irudia ACN-tan disolbaturik dauden 7-AI (a), 6-AI (b), 5-AI (c), 4-AI (d) eta NMe-7-AI (e) konposatuen TA espektroak atzerapen-denbora ezberdinetan. Kitzikapena 267 nm-ko erradiazioarekin egin da.

AI deribatuen TA trantsitorioak 500 (a₁-e₁) eta 625 nm-ko (a₂-e₂) zunda uhin-luzeretan 4.7. irudian erakusten dira. AI-en kitzikatutako egoeraren dinamika FuC esperimentuetan behatutako bizitza-denbora antzekoekin lasaitzen da. Beraz, FuC teknikaren bidez ikusi

ez zitekeen prozesurik (triplete egoerara erlaxatzea adibidez) gertatzen ez dela ziurtatu egin da. 5-AI eta 6-AI (4.7b₁₋₂ eta c₁₋₂ irudiak) oinarriko egoerara bizkorrago lasaitzen dira 4-AI, 7-AI eta NMe-7-AI baino (4.7a₁₋₂, d₁₋₂ eta e₁₋₂ irudiak). Era berean, 5-AI eta 6-AI isomeroetan τ_1 eta τ_2 konstanteen anplitudea τ_3 -rena baino nabarmen handiagoa da. Berriz, beste konposatuetan τ_3 anplitude nagusieneko konstantea da. Aipagarria da, fluoreszentiako neurketetan ikusi den bezala, 5-AI eta 6-AI konposatuen TA trantsitorioen τ_1 konstantea motelagoa dela zunda uhin-luzera handietan, solbatazio dinamika, beste lasaikuntza-prozesuekin batera, gertatzen dela egiaztatuz.



4.7. Irudia ACN-tan disolbatutako AI-en TA trantsitorioak 500 (a₁-e₁) eta 625 nm-ko (a₂-e₂) zunda uhin-luzeretan, 267 nm-ko kitzikapena gertatu ostean.

ACN disoluzioetan diren denboran-ebazitako esperimentuak aurretik gas-egoeran eskuratu diren emaitzekin konparatzen badira, disolbatzaile polar aprotiko honen eragina AI-en dinamikan eztabaida daiteke. PCM/TD-DFT kalkuluek (ikusi 4.1 eta 4.2. taulak) AI deribatu guztietan $n\pi^*$ egoeraren energia asko handitzen dela aurreikusi zuten. ACN-

ren eragina dela eta, 4-AI, 5-AI eta 6-AI konposatuetan S_2 eta S_3 kitzikatutako egoeren energia ordena Franck-Condon eremuan aldatzen da. Zentzu honetan, 5-AI eta 6-AI molekulentzat ACN-zko disoluzioetan behatzen diren bizitza-denbora motelak, gas-fasearekin konparatuta, $n\pi^*/S_0$ CI-ra heltzeko hesia handitzen delako izan daiteke. Izan ere, ACN-ren polaritatearen ondorioz, energia potentzialeko gainazalen topologia eta, ondorioz, CI-ra heltzeko sarbidea aldatzen da.

Lortutako emaitza esperimentalen arabera, 4-AI-ren kasuan polaritatearen efektuak nabarmen aldatzen du bere izaera. Gas-egoeran 5-AI eta 6-AI konposatuen antzeko portaera izatetik, 7-AI eta NMe-7-AI molekulen fluoreszentsia izatera pasatzen da ACN disolbaturik egoterakoan. Hori dela eta, 4-AI ACN-tan duen lasaikuntza-mekanismoa 7-AI eta NMe-7-AI konposatuen bezalakoa dela uste dugu, non kitzikapen/erlaxazio prozesuan batez ere $\pi\pi^*$ egoerek jokatzen duten. Izan ere, disolbatzaileak $n\pi^*$ egoera ezegonkortzen duenez, $n\pi^*/S_0$ lasaikuntza bidea eragozten da.

Azkenik, espero zitekeen moduan, 7-AI eta NMe-7-AI konposatuetan disolbatzailearen polaritateak ez du eragin aipagarrik sortzen molekulen lasaikuntzan, $n\pi^*$ egoera energia handiagotan egoteak prozesua gas-fasean baino motelagoa izatea bilakatuko baitu.

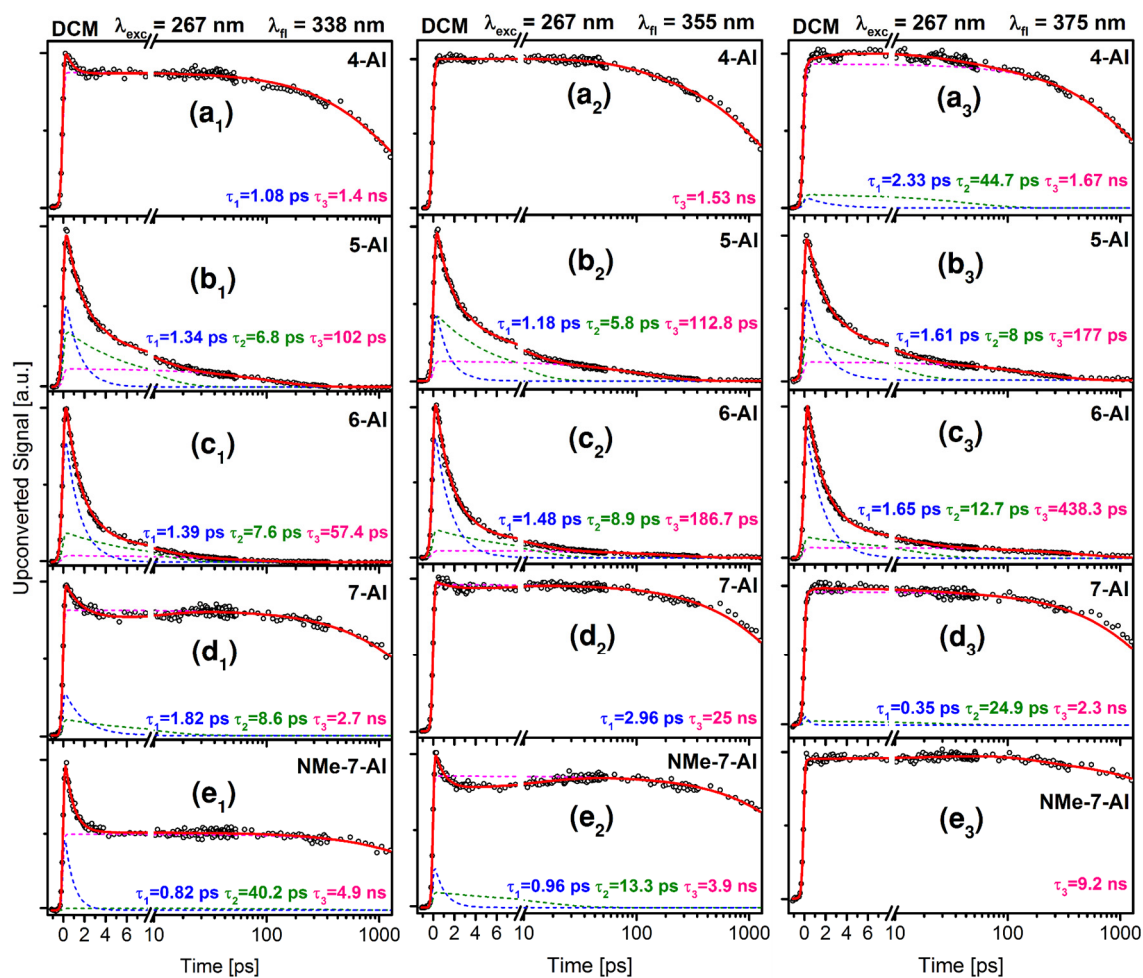
4.4.3.2. Diklorometanozko Disoluzioak

ACN-zko disoluzioetan behatutako efektuak egiaztatzeko, molekulen dinamika polaritate baxuagoa duen DCM-tan ($P_{DCM} = 3.1 < P_{ACN} = 5.8$) aztertu zen.⁵⁶⁻⁵⁷ FuC neurketak 338 (a_1-e_1), 355 (a_2-e_2) eta 375 nm-ko (a_3-e_3) igorpen uhin-luzeretan, kitzikapena 267 nm-ko erradiazioarekin egin ostean, 4.8. irudian adierazten dira. Gainera, 4.9. irudian C153-tan DCM-ren solbatazio dinamika aztertzeke egin diren fluoreszentsia neurketak erakusten dira. AI-en dinamikek ACN disoluzioetan behatutako joera jarraitzen dute: 5-AI eta 6-AI isomeroek ps-ko denbora-eskalan ematen den lasaikuntza bizkorak erakusten dituzte; 4-AI, 7-AI eta NMe-7-AI, ostera, fluoreszentsia handia eta ns-ko bizitza-denborak dituzte. Oro har, hiru denbora-konstante erabili dira datu esperimentalak doitzeko, nahiz eta zenbait kasutan esponentzial bakarra ($4.8a_2$ eta e_3 irudiak) edo bi esponentzial ($4.8a_1$ eta d_2 irudiak) erabili diren. Denbora-konstanteen interpretazioa ACN-zko disoluzioentzat eman den berdina da.

Aipagarria da 5-AI eta 6-AI isomeroen trantsitorioek ezberdintasun nabarmenak erakusten dituztela ACN disoluzioekin konparatuz gero. Bi disolbatzaileetan eskuratzen diren bizitza-denborak antzekoak badira ere, DCM-tan of τ_1 eta τ_2 konstanteen anplitudea

handiago da, konposatuen batez besteko dinamika bizkorragoa bilakatuz.⁵⁸ Emaitza hauek disolbatzailearen polaritate efektuarekin ados daude. DCM-a ACN baino polaritate txikiagoa duenez, $n\pi^*$ egoera ez da hainbeste ezegonkortzen (ikusi 4.1. taula) eta, ondorioz, bizkorragoak diren dinamikak espero daitezke.

Dena den, 4-AI-ren kasuan, DCM-ren polaritatea $n\pi^*$ egoeraren energia behar adina handitzeko gai dela dirudi, ACN-tan ikusi den dinamika motela aurkezten baitu.



4.8. Irudia DCM-tan disolbatutako AI-en FuC neurketak. Kitzikapena 267 nm-tan egin da eta detekzioa 338 (a_1 - e_1), 355 (a_2 - e_2) eta 375 nm-ko (a_3 - e_3) igorpen uhin-luzeretan.

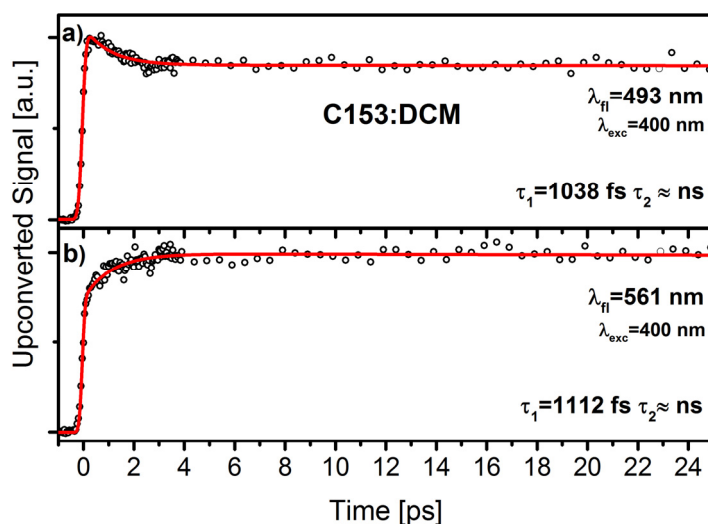


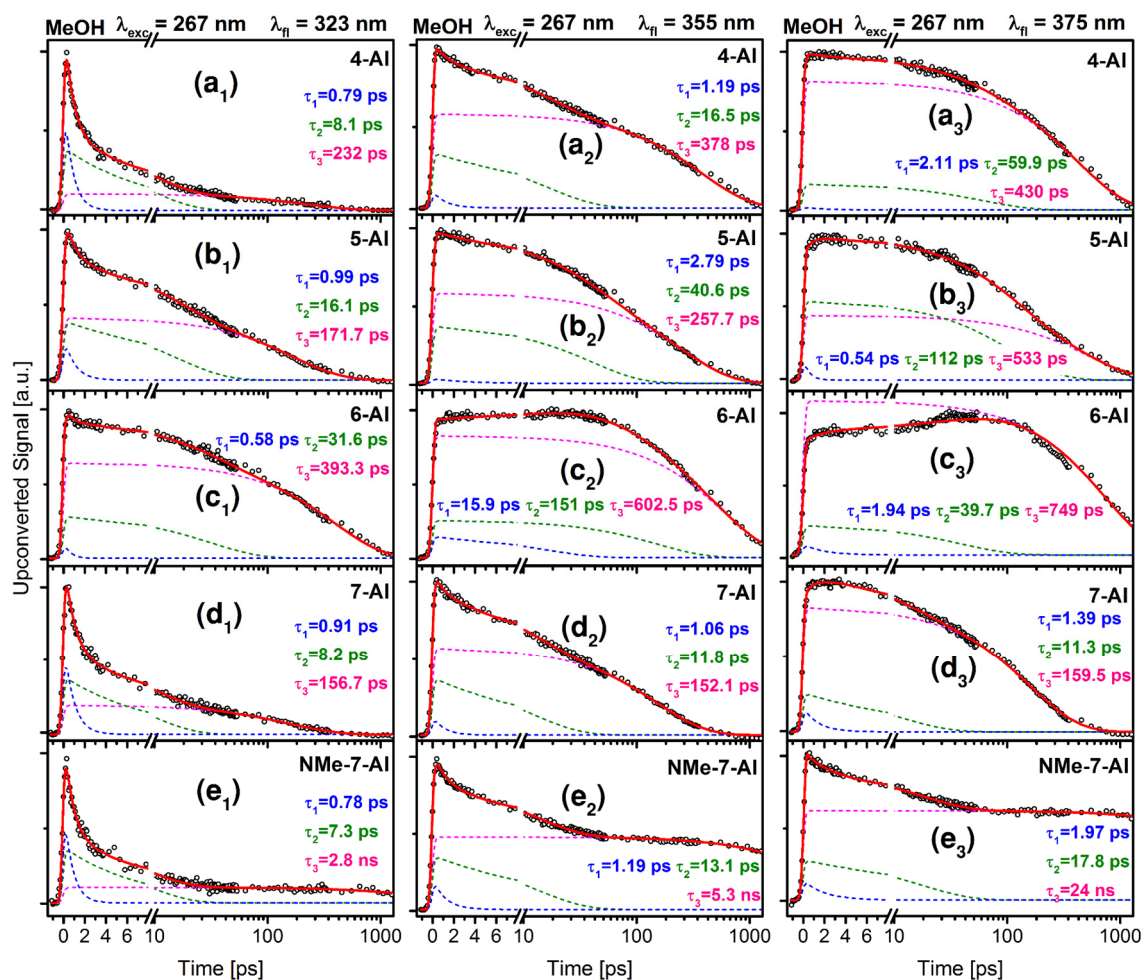
Figure 4.9. DCM-tan disolbaturik dagoen C153-ren FuC neurketak, kitzikapena 400 nm-tan eginez eta 493 (a) eta 561 nm-ko (b) igorpen uhin-luzerak detektatuz.

4.4.3.3. Metanolezko Disoluzioak

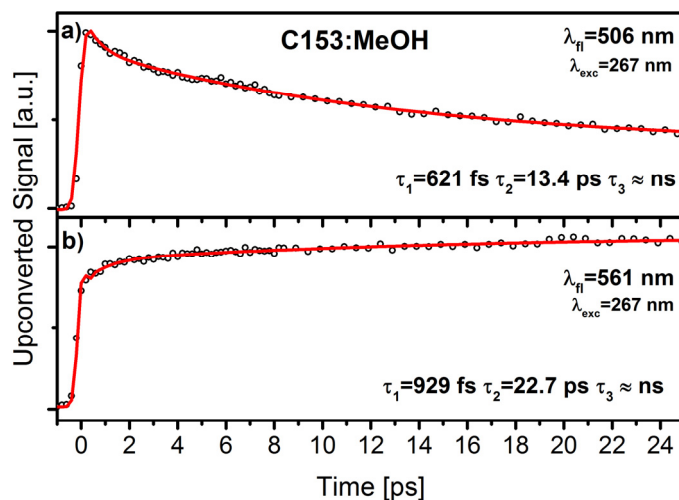
AI deribatuen dinamika ingurune protikoetan ere aztertu egin zen. MeOH-zko disoluzioetan neurtutako fluoreszentzia trantsitorioak 323 (a₁-e₁), 355 (a₂-e₂) eta 375 nm (a₃-e₃) igorpen uhin-luzeretan, 267 nm-tan kitzikatuak izan ondoren, 4.10. irudian ikusi ahal dira. Neurketa hauetan behatzen den dinamika guztiz ezberdina da disolbatzaile polar aprotikoetan ikusi denarekiko konparatuta. Ikusi daitekeen moduan, 7-AI bizitza-denbora bizkorrena duen isomeroa da. Modu berean, 4-AI eta 7-AI isomeroek bizkorrago erlaxatzen dira ACN eta DCM-zko disoluzioetan baino. Aldiz, 5-AI eta 6-AI molekulek dinamika motelagoak erakusten dituzte. Ingurune polar aprotikoen izaera berdina erakusten duen konposatu bakarra NMe-7-AI da. Behatutako dinamika hau aldeztatik neurtutako erregimen geldikorreko fluoreszentzia esperimenduekin (ikusi 4.2f. irudia) erlazionaturik daude. MeOH-zko disoluzioen fotofisika ulertzeko esperimendu gehiago burutu behar dira, baina lan honetan lehenengo ideia batzuk aipatu daitezke.

AI deribatu guztien datuak doitzeko hiru denbora-konstante erabili ziren. Orokorrean, τ_1 konstanteak ehunka fs-ko balioak erakusten ditu detekzio uhin-luzera txikietan, baina 375 nm-ko igorpen uhin-luzeran bizitza-denbora hau igoera-konstante batera bihurtzen da konposatu guztietan NMe-7-AI-en kasuan izan ezik ($10e_3$). Bestalde, τ_2 bizitza-denborak zenbait ps-ko balioak erakusten ditu, erabiltzen den detekzio uhin-luzeraren arabera. Denbora-konstante hauek disolbatzailearen erantzunarekin erlazionatuta daude, hainbat ikerketetan^{53,55,59} eta C153-ren dinamika (ikusi 4.11. irudia) aztertzerakoan egiaztatu den moduan. MeOH-ren solbatazioa bi konstanteen bidez deskriba daiteke, ehundaka fs-ko

bizitza denbora eta motelagoa den hamarkada ps-ko beste konstante batekin, hain zuzen.

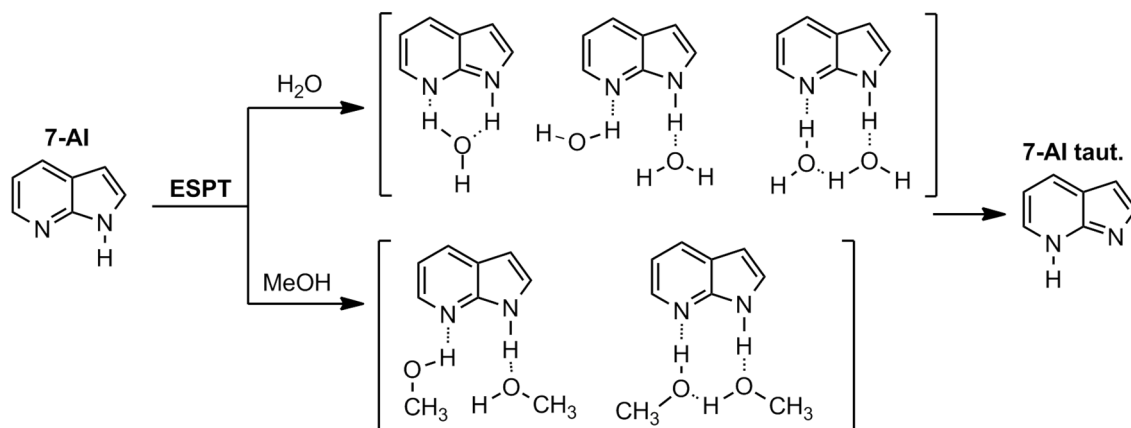


4.10. Irudia MeOH-tan disolbatutako Al-en FuC neurketak. Kitzikapena 267 nm-tan egin da eta detekzioa 323 (a_1 - e_1), 355 (a_2 - e_2) eta 375 nm-ko (a_3 - e_3) igorpen uhin-luzeretan.



4.11. Irudia MeOH-tan disolbaturik dagoen C153-ren FuC neurketak, kitzikapena 267 nm-tan eginez eta 506 (a) eta 561 nm-ko (b) igorpen uhin-luzerak detektatuz.

Motelagoa den τ_3 bizitza-denbora ESPT prozesuaren ondorioz sortzen diren tautomeroengatik baldintzatuta dagoela dirudi. Prozesu hau ps-ko denbora eskalan 7-AI-arentzat uretan zein metanoletan gertatzen dela frogatu egin da.^{18-21, 60} Kitzikapena gertatu eta gero, nitrogenoari lotuta dagoen protoia (-N-H) disolbatzaile kateen bidez protoi hartzailea den nitrogenora (=N-H) transferitzen da, tautomeroa sortuz (ikusi 4.12. irudia). Sortzen den tautomeroaren fluoreszentsia banda orokorrean uhin-luzera handiagotan agertzen da.⁷



4.12. Irudia 7-AI-ren tautomeroa sortzea ahalbideratzen duen ESPT prozesuaren eskema. Ur disoluzioetan bitartekari ziklikoen presentzia behatu da,²⁵ baina orokorrean 7-AI molekula gehienek bi disolbatzaile molekulekin H-loturak eratzen dituzte.⁶¹⁻⁶²

7-AI-ren kasuan behintzat neurtutako ps-ko bizitza-denbora ESPT prozesuari dagokiola dirudi. Dena den, neurketa gehiago egin beharko dira, batez ere espektroaren alde gorrian, tautomeroen presentzia egiaztatzeko.

Beste isomeroetan (4-AI, 5-AI eta 6AI), prozesu honen eragina ez dago hain argi. ESPT prozesua 6-AI trimerioetan,²⁶ eta 6AI-zko metanol-ur disoluzioetan zein 4-AI eta 5-AI-zko ur disoluzio basikoetan behatu egin da.^{22-23, 25} Printzipioz ESPT prozesua aztertutako MeOH disoluzioetan gertatzea posiblea bada ere, prozesu hau ez da oraindik zehaztasunez aztertu. Esperimentu gehiago beharrezkoak dira tautomeroen eragina AI-en dinamikan zein den ulertzeko.

Hala ere, ESPT prozesuaren inguruan egindako behaketa interesgarri bat da NMe-7-AI konposatuak erakusten duen portaera. Molekula honek tautomeroak sortzea ezinezkoa duen espeziea denez, MeOH-tan erakusten duen erregimen geldikorreko fluoreszentsia eta dinamika beste disolbatzaile polarretan aztertutakoaren parekoa da.

4.5. Ondorioak

Kapitulu honetan, AI deribatuen kitzikatutako egoeraren dinamika disolbatzaile ezberdinetan aztertu da. Horretarako, lehenengo eta behin, AI-en erregimen geldikorrekoxurgapen eta igorpen espektroak CH, ACN, DCM eta MeOH-tan eskuratu ziren. Ostean, lau isomeroen eta NMe-7-AI-ren dinamika ACN, DCM eta MeOH disoluzioetan FuC eta TA tekniken bidez neurtu zen. PCM/TD-DFT kalkuluaren bitartez kitzikapen energia bertikalak eta energia minimoko egoeraren energia ACN DCM eta MeOH-tan aurreikusi ziren.

Kalkulu teorikoak eta datu esperimentalak konparatuz gero, esan daiteke AI-en bizitzadenbora, gas-egoeran gertatzen den bezala, $n\pi^*$ eta $\pi\pi^*$ egoeren arteko energiaren menpedagoela eta ingurunearen polaritateak zehazten duela. Kalkuluek erakusten duten moduan, disolbatzailearen polaritateak $n\pi^*$ egoeraren gainazala energia handitzen du. Hau dela eta, AI-en lasaikuntza prozesua kontrolatzen duen $n\pi^*/S_0$ CI-ra sarbidea zailtzen da.

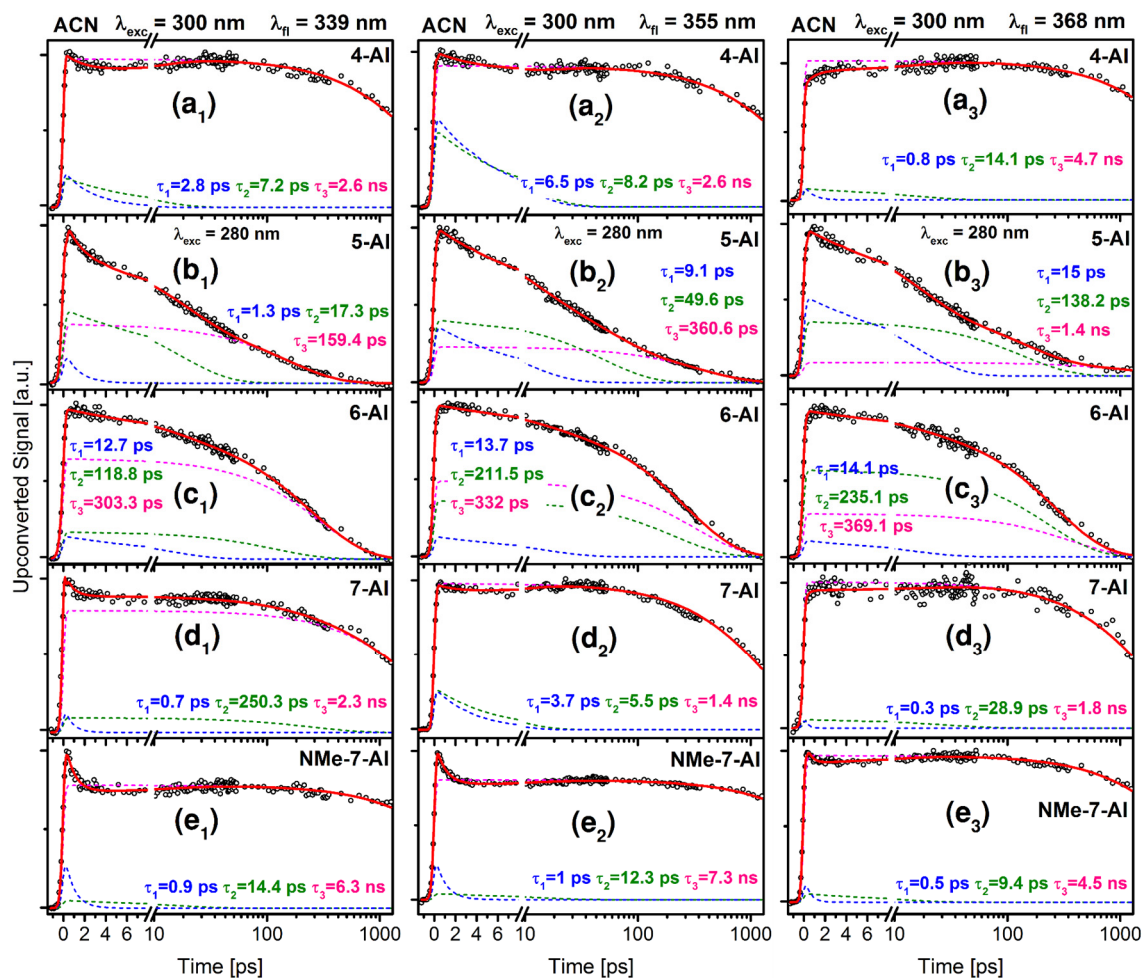
4-AI polaritatearen eragina gehien somatzen duen konposatua da. Disolbatzaile apolarretan izaera ez-fluoreszentea izatetik, 5-AI eta 6-AI isomeroak bezala, igorpen handiak eta ns-ko bizitza-denbora izatera pasatzen pixka bat polarra den DCM disolbatzailean. Hau $n\pi^*$ egoerak hasieran kitzikatutako $\pi\pi^*$ egoerarekiko pairatzen duen ezegonkortze handiaren bitartez azaldu daiteke, $n\pi^*/S_0$ CI-ra sartzea galarazten baita. Ondorioz, konposatuaren lasaikuntza-mekanismoa 7-AI-an behatzen den bezalakoa bihurtzen da, $\pi\pi^*$ egoerek bakarrik jokatuz.

Bestalde, 5-AI eta 6-AI isomeroetan portaera aldaketa hau ez da hainbeste nabaritzen. Disolbatzailearen polaritatea handitzerakoan DCM edota ACN erabiltzerakoan fluoreszentzia bizitza-denbora motelagoak ikustea dakartza, baina eskuratutako denbora-konstanteak kontuan hartuta populazioa $n\pi^*$ egoerara sartzen dela dirudi.

Azkenik, MeOH-zko disoluzioetan buruturiko neurketetan behatutako fotofisika guztiz ezberdina da disolbatzaile polar aprotikoetan ikusitakoarekin AI guztietan, NMe-7-AI deribatuan izan ezik. Kasu honetan, AI isomeroen fotodinamikak ESPT prozesuaren ondorioz sortzen diren tautomeroen sorkuntza deskribatzen duela dirudi. Beraz, hau egiaztatzeko, sortzen diren erreakzio produktuen dinamika aztertzeko gai diren esperimentuak egin beharko dira.

4.6. Informazio Osagarria

4.6.1. AI-en FuC Neurketak 300 nm-ko Kitzikapenarekin



4.13. Irudia ACN-tan disolbatutako AI-en FuC neurketak. Kitzikapena 300 nm-tan egin da (280 nm 5-AI-erentzat) eta detekzioa 338 (a_1 - e_1), 355 (a_2 - e_2) eta 368 nm-ko (a_3 - e_3) igorpen uhin-luzeretan.

4.7. Erreferentziak

1. Taylor, C. A.; El-Bayoumi, M. A.; Kasha, M., Excited-State Two-Proton Tautomerism in Hydrogen-bonded N-Heterocyclic Base Pairs. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1969**, 63 (2), 253.
2. Douhal, A.; Kim, S. K.; Zewail, A. H., Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs. *Nature* **1995**, 378 (6554), 260-263.
3. Catalán, J.; del Valle, J. C.; Kasha, M., Resolution of concerted versus sequential mechanisms in photo-induced double-proton transfer reaction in 7-azaindole H-bonded dimer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1999**, 96 (15), 8338.

4. Hiroshi, S.; Kenji, S., Excited-State Double-Proton Transfer in the 7-Azaindole Dimer in the Gas Phase. Resolution of the Stepwise versus Concerted Mechanism Controversy and a New Paradigm. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79* (3), 373-385.
5. Crespo-Otero, R.; Kungwan, N.; Barbatti, M., Stepwise double excited-state proton transfer is not possible in 7-azaindole dimer. *Chemical Science* **2015**, *6* (10), 5762-5767.
6. Fuke, K.; Ishikawa, H., Dynamics of proton transfer reactions of model base pairs in the ground and excited states: Revisited. *Chemical Physics Letters* **2015**, *623*, 117-129.
7. Svartsov, Y. N.; Schmitt, M., Electronically excited states of water clusters of 7-azaindole: Structures, relative energies, and electronic nature of the excited states. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128* (21), 214310.
8. Sakota, K.; Jouvét, C.; Dedonder, C.; Fujii, M.; Sekiya, H., Excited-State Triple-Proton Transfer in 7-Azaindole(H₂O)₂ and Reaction Path Studied by Electronic Spectroscopy in the Gas Phase and Quantum Chemical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (42), 11161-11166.
9. Pino, G. A.; Alata, I.; Dedonder, C.; Jouvét, C.; Sakota, K.; Sekiya, H., Photon induced isomerization in the first excited state of the 7-azaindole-(H₂O)₃cluster. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (13), 6325-6331.
10. Kungwan, N.; Kerdpol, K.; Daengngern, R.; Hannongbua, S.; Barbatti, M., Effects of the second hydration shell on excited-state multiple proton transfer: dynamics simulations of 7-azaindole: (H₂O)₁₋₅ clusters in the gas phase. In *Isaiah Shavitt: A Memorial Festschrift from Theoretical Chemistry Accounts*, Shepard, R.; Pitzer, R. M.; Dunning, T., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 349-359.
11. Koizumi, Y.; Jouvét, C.; Norihiro, T.; Ishiuchi, S.-i.; Dedonder-Lardeux, C.; Fujii, M., Electronic spectra of 7-azaindole/ammonia clusters and their photochemical reactivity. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *129* (10), 104311.
12. Kerdpol, K.; Daengngern, R.; Kungwan, N., Excited-state proton-transfer reactions of 7-azaindole with water, ammonia and mixed water-ammonia: microsolvated dynamics simulation. *Molecular Simulation* **2015**, *41* (14), 1177-1186.
13. Takeuchi, S.; Tahara, T., Observation of dimer excited-state dynamics in the double proton transfer reaction of 7-azaindole by femtosecond fluorescence up-conversion. *Chemical Physics Letters* **1997**, *277* (4), 340-346.
14. Takeuchi, S.; Tahara, T., Femtosecond Ultraviolet-Visible Fluorescence Study of the Excited-State Proton-Transfer Reaction of 7-Azaindole Dimer. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (40), 7740-7753.
15. Chachisvilis, M.; Fiebig, T.; Douhal, A.; Zewail, A. H., Femtosecond Dynamics of a Hydrogen-Bonded Model Base Pair in the Condensed Phase: Double Proton Transfer in 7-Azaindole. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102* (4), 669-673.

16. Fiebig, T.; Chachisvilis, M.; Manger, M.; Zewail, A. H.; Douhal, A.; Garcia-Ochoa, I.; de La Hoz Ayuso, A., Femtosecond Dynamics of Double Proton Transfer in a Model DNA Base Pair: 7-Azaindole Dimers in the Condensed Phase. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (37), 7419-7431.
17. Kwon, O.-H.; Zewail, A. H., Double proton transfer dynamics of model DNA base pairs in the condensed phase. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (21), 8703.
18. Chen, Y.; Rich, R. L.; Gai, F.; Petrich, J. W., Fluorescent species of 7-azaindole and 7-azatryptophan in water. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (9), 1770-1780.
19. Gai, F.; Chen, Y.; Petrich, J. W., Nonradiative pathways of 7-azaindole in water. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (22), 8343-8345.
20. Smirnov, A. V.; English, D. S.; Rich, R. L.; Lane, J.; Teyton, L.; Schwabacher, A. W.; Luo, S.; Thornburg, R. W.; Petrich, J. W., Photophysics and Biological Applications of 7-Azaindole and Its Analogs. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (15), 2758-2769.
21. Rich, R. L.; Chen, Y.; Neven, D.; Negrierie, M.; Gai, F.; Petrich, J. W., Steady-state and time-resolved fluorescence anisotropy of 7-azaindole and its derivatives. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (9), 1781-1788.
22. Twine, S. M.; Murphy, L.; Phillips, R. S.; Callis, P.; Cash, M. T.; Szabo, A. G., The Photophysical Properties of 6-Azaindole. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (2), 637-645.
23. Cash, M. T.; Schreiner, P. R.; Phillips, R. S., Excited state tautomerization of azaindole. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3* (20), 3701-3706.
24. Carnerero, J. M.; González-Benjumea, A.; Carmona, C.; Balón, M., Spectroscopic study of the ground and excited state prototropic equilibria of 4-azaindole. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *97*, 1072-1078.
25. Merkel, L.; Hoesl, M. G.; Albrecht, M.; Schmidt, A.; Budisa, N., Blue Fluorescent Amino Acids as In Vivo Building Blocks for Proteins. *ChemBioChem* **2010**, *11* (3), 305-314.
26. Tu, T.-H.; Chen, Y.-T.; Chen, Y.-A.; Wei, Y.-C.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-L.; Shen, J.-Y.; Chen, Y.-H.; Ho, S.-Y.; Cheng, K.-Y.; Lee, S.-L.; Chen, C.-h.; Chou, P.-T., The Cyclic Hydrogen-Bonded 6-Azaindole Trimer and its Prominent Excited-State Triple-Proton-Transfer Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (18), 5020-5024.
27. Crespo-Hernández, C. E.; Cohen, B.; Hare, P. M.; Kohler, B., Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (4), 1977-2020.
28. Vries, M. S. d.; Hobza, P., Gas-Phase Spectroscopy of Biomolecular Building Blocks. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58* (1), 585-612.
29. Gustavsson, T.; Improta, R.; Markovitsi, D., DNA/RNA: Building Blocks of Life Under UV Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (13), 2025-2030.
30. Kohler, B., Nonradiative Decay Mechanisms in DNA Model Systems. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (13), 2047-2053.

31. Kleinermanns, K.; Nachtigallova, D.; de Vries, M. S., Excited state dynamics of DNA bases. *International Reviews in Physical Chemistry* **2013**, *32* (2), 308-342.
32. Barbatti, M.; Borin, A. C.; Ullrich, S., Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I: Nucleobases in the Gas Phase and in Solvents. Springer: Cham, 2015.
33. Boldissar, S.; de Vries, M. S., How nature covers its bases. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (15), 9701-9716.
34. Saija, F.; Cassone, G., *Prebiotic Photochemistry: From UreyMiller-like Experiments to Recent Findings*. Royal Society of Chemistry: 2021.
35. Kistler, K. A.; Matsika, S., Radiationless Decay Mechanism of Cytosine: An Ab Initio Study with Comparisons to the Fluorescent Analogue 5-Methyl-2-pyrimidinone. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (14), 2650-2661.
36. Kistler, K. A.; Matsika, S., Cytosine in Context: A Theoretical Study of Substituent Effects on the Excitation Energies of 2-Pyrimidinone Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (35), 8708-8716.
37. Epifanovsky, E.; Kowalski, K.; Fan, P.-D.; Valiev, M.; Matsika, S.; Krylov, A. I., On the Electronically Excited States of Uracil. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (40), 9983-9992.
38. Marchetti, B.; Karsili, T. N. V.; Ashfold, M. N. R.; Domcke, W., A 'bottom up', ab initio computational approach to understanding fundamental photophysical processes in nitrogen containing heterocycles, DNA bases and base pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (30), 20007-20027.
39. Crespo-Hernández, C. E.; Martínez-Fernández, L.; Rauer, C.; Reichardt, C.; Mai, S.; Pollum, M.; Marquetand, P.; González, L.; Corral, I., Electronic and Structural Elements That Regulate the Excited-State Dynamics in Purine Nucleobase Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (13), 4368-4381.
40. Lobsiger, S.; Blaser, S.; Sinha, R. K.; Frey, H.-M.; Leutwyler, S., Switching on the fluorescence of 2-aminopurine by site-selective microhydration. *Nature Chemistry* **2014**, *6* (11), 989-993.
41. Barbatti, M.; Lischka, H., Nonadiabatic Deactivation of 9H-Adenine: A Comprehensive Picture Based on Mixed Quantum-Classical Dynamics. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (21), 6831-6839.
42. Karunakaran, V.; Kleinermanns, K.; Improta, R.; Kovalenko, S. A., Photoinduced Dynamics of Guanosine Monophosphate in Water from Broad-Band Transient Absorption Spectroscopy and Quantum-Chemical Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (16), 5839-5850.
43. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Borin, A. C., A Three-State Model for the Photophysics of Guanine. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (8), 2473-2484.
44. Improta, R.; Santoro, F.; Blancafort, L., Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (6), 3540-3593.

45. Rosspeintner, A.; Lang, B.; Vauthey, E., Ultrafast Photochemistry in Liquids. *Annual Review of Physical Chemistry* **2013**, *64* (1), 247-271.
46. Beckstead, A. A.; Zhang, Y.; de Vries, M. S.; Kohler, B., Life in the light: nucleic acid photoproperties as a legacy of chemical evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (35), 24228-24238.
47. Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian 09, rev. D. 01. *Gaussian Inc., Wallingford CT* **2009**, *19*, 227-238.
48. Liu, Y.; He, Y.; Yang, Y.; Liu, Y., Theoretical study on the detailed excited state triple proton transfer mechanism of cyclic 6-Azaindole trimer. *Chemical Physics Letters* **2021**, *762*, 138137.
49. Kim, S. K.; Bernstein, E. R., 7-Azaindole and Its Clusters with Ar, CH, H, O, NH, and Alcohols: Molecular Geometry, Cluster Geometry, and Nature of the First Excited Singlet Electronic State. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (9), 3531-3539.
50. Jimenez, R.; Fleming, G. R.; Kumar, P. V.; Maroncelli, M., Femtosecond solvation dynamics of water. *Nature* **1994**, *369* (6480), 471-473.
51. Abbyad, P.; Childs, W.; Shi, X.; Boxer, S. G., Dynamic Stokes shift in green fluorescent protein variants. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2007**, *104* (51), 20189.
52. Rosenthal, S. J.; Xie, X.; Du, M.; Fleming, G. R., Femtosecond solvation dynamics in acetonitrile: Observation of the inertial contribution to the solvent response. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95* (6), 4715-4718.
53. Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M., Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (48), 17311-17337.
54. Karmakar, R.; Samanta, A., Solvation Dynamics of Coumarin-153 in a Room-Temperature Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (18), 4447-4452.
55. Eom, I.; Joo, T., Polar solvation dynamics of coumarin 153 by ultrafast time-resolved fluorescence. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131* (24), 244507.
56. Broekaert, J. A. C., Daniel C. Harris: Quantitative chemical analysis, 9th ed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, *407* (30), 8943-8944.

57. Hill, S. J., Handbook of HPLC E. Katz, R. Eksteen, P. Schoenmakers and N. Miller (eds) Marcel Dekker, New York, 1998 xi + 1008 pages. US \$225. ISBN 0-8247-9444-3. *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14* (2), 130-131.
58. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer science & business media: 2013.
59. Sajadi, M.; Weinberger, M.; Wagenknecht, H.-A.; Ernsting, N. P., Polar solvation dynamics in water and methanol: search for molecularity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (39), 17768-17774.
60. Chapman, C. F.; Maroncelli, M., Excited-state tautomerization of 7-azaindole in water. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (21), 8430-8441.
61. Fang, H.; Kim, Y., Excited-State Tautomerization in the 7-Azaindole-(H₂O)_n (n = 1 and 2) Complexes in the Gas Phase and in Solution: A Theoretical Study. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7* (3), 642-657.
62. Yi, J.; Fang, H., Theoretical investigation on the water-assisted excited-state proton transfer of 7-azaindole derivatives: substituent effect. *Journal of Molecular Modeling* **2017**, *23* (11), 312.

8. ONDORIOAK ETA AURRERA BEGIRAKO IKUSPEGIAK

8.1. Laburpena

Tesi honetan, kromoforo aromatiko ezberdinak dituzten sistema molekularren dinamika fs-ko denboraren araberako teknika espektroskopikoen bidez aztertu da. Nahiz eta lan bakoitzak bere helburu propioak dituen, tesi honen xede nagusia biologikoki garrantzitsuak diren espezien fotoengonkortasuna baimentzen dituzten mekanismoak ulertzea da. Zentzu honetan, behetik-gorako hurbilketa ezinbesteko metodoa bilakatu da biomolekula konplexuen dinamika ikertzeko. Sistema hauek aztertzea euren egitura eta ingurunearen konplexutasuna handituz, biomolekula hauen lasaikuntza bideak zeintzuk diren eta egitura aldaketek eta/edo interakzio inter-molekularrek konposatuen fotokimikan zein eragin duten ezagutzea ahalbidetu digu.

Modu berean, tesi honetan deskribatu diren esperimentuen bidez fs-ko ponpaketa-zunda metodoek gas-egoeran zein disoluzioak ikertzeko duten ahalmena, moldakortasuna eta osagarritasuna erakutsi da. Fase isolatuan lan egiterako orduan, TR-IY eta TR-ID espektroskopiak erabili dira eta, aldiz, fase kondentsatuan esperimentuak TA eta FuC tekniken bitartez gauzatu dira.

Tesiaren lehenengo kapituluan, femtokimikaren oinarrizko kontzeptuak azaldu dira, dinamika molekulara eta denboraren araberako esperimentuak ulertzeko. Gainera, bizitzarako ezinbestekoa diren fotoengonkortasun eta fotobabespen kontzeptuak laburki azaldu egin dira.

Bigarren kapituluan, tesian erabili diren sistema esperimental eta metodo konputazional ezberdinak xehetasunez deskribatu dira. Lehenengo ponpaketa eta zunda pultsuak sortzeko metodoak azaldu dira, laser sistematik hasiz eta funtsezko sortaren uhin-luzera sintonizatzen diren prozesu optikoak aipatuz. Ostean, esperimentuak gas-egoeran eta disoluzioetan egiteko erabili diren teknika espektroskopikoak eta bere sistema esperimentalak 2.3. eta 2.4. ataletan aurkeztu egin dira. Azkenik datuen doikuntza eta kalkuluak egiteko metodologia esplikatzen da.

Hirugarren kapituluan, azaindol egitura-isomeroen (4-AI, 5-AI, 6-AI eta 7-AI) dinamika denboraren araberako ionizazioaren bitartez aztertu egin da. Lan honi esker, sei atomoetako eraztunean nitrogeno atomoaren posizioak AI-en fotodinamikan duen eragina egiaztatu egin da. Molekulen erlaxazio TR-IY espektroskopiaren bitartez aztertu egin den bitartean, MS-CASPT2//TD-DFT kalkuluen bidez isomeroen lasaikuntza bideak

aurreikusi egin dira.

Nahiz eta 5-AI eta 6-AI isomeroen bizitza-denborek ez duten bat egiten oso motela den 7-AI-rekin, kalkuluen arabera lasaikuntza bide berdina jarraitzen dute. Hasieran kitzikatutako $\pi\pi^*$ egoera, oinarrizko egoerara erlaxatzen da CI baten bitartez $n\pi^*$ egoeratik abiatuz. Lan honetan ikusi egin da nola N atomoaren posizioak $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko akoplamendua baimentzen duen hesiaren balioa aldatzen duen, oinarrizko egoerara joaten den prozesu ez-erradiatzailearen abiadura bizkortu edo motelduz. Aipagarria da duela gutxi Noble eta kideek fotofragmentazio espektroskopiaren bidez 5-AI eta 5-AI isomeroen lasaikuntza ultraazkarra egiaztatu zutela ere bai.¹

Laugarren kapituluan, sistemaren konplexutasuna handitu egin zen AI-en dinamika zenbait disolbatzailetan aztertuz. Gauzatutako esperimenduei esker, molekula hauen dinamika disolbaturik egoterakoan ingurunearen polaritatearen menpe daudela egiaztatu da. Izan ere, disolbatzaileen polaritateak $\pi\pi^*$ eta $n\pi^*$ egoeren arteko energia erlatiboa nabarmen aldatzen dute, lasaikuntza ahalbidetzen duen $n\pi^*/S_0$ CI -ra doan sarbidea erraztuz edo oztopatuz. Disolbatzailearen eragina 4-AI isomeroan batez ere nabaritzen da, ingurune apolarretan konposatu ez-fluoreszente bat izatetik ns-ko bizitza-denbora izatera pasatzen baita disolbatzaile polar aprotikoetan disolbatzen denean. Hori dela eta, 4-AI zizklohexanotan $n\pi^*/S_0$ CI-ren bidez lasaitzen dela uste dugu, 5-AI eta 6-AI isomeroetan gertatzen den moduan. Aldiz, azetonitrilo eta diklorometanozko disoluzioetan molekula honen lasaikuntza-mekanismoa 7-AI-ren modukoa da, $\pi\pi^*$ egoerak bakarrik jokatuz. 5-AI eta 6-AI isomeroei dagokionez, aztertutako disolbatzaile polar aprotikoetan ps-ko bizitza-denborak aurkezten dituzte eta disolbatzailearen polaritatea handitu ahala, lasaikuntza prozesua motelagoa bilakatzen da. Neurketa hauek eta burututako TD-DFT kalkuluen bitartez, isomero hauetan $n\pi^*/S_0$ lasaikuntza bidea baimenduta dagoela baieztatu genuen. Azkenik, AI-en portaera disolbatzaile polar protikoetan guztiz ezberdina dela behatu da, ziur aski tautomeroak sortzen direlako ESPT prozesuen ondorioz.

Bosgarren kapituluan, TR-ID metodoaren egokitasuna tamaina zehatzeko klusterren IR espektroak eta dinamika modu isolatu batean ezagutzeko egiaztatu zen. Egindako neurketetan, pirrol molekula zuten klusterrak azertu egin ziren. Zentzu honetan, pirrol dimero eta pirrol – N-metilpirrol klusterrarentzat, hurrenez-hurren, ~268 eta 220 fs-ko bizitza-denborak eskuratu ziren. Burututako *ab initio* kalkuluen arabera, eskuratutako denbora-konstanteek klusterraren disoziazio neutroa adierazten dute. Berriz, N-

metilpirrol dimeroa aztertzerakoan izaera bi-esponentziala behatu genuen, konstanteen balioak ~ 357 fs eta ~ 3.6 ps-koak zirela. Gure kalkulu konputazionalen arabera disoziazio neutroa ezin da eman konplexu honetan eta, ondorioz, behatutako dinamika N-metilpirrol monomeroarentzat deskribatu izan diren lasaikuntza bideekin konparatu egin da. TR-ID neurketak pirrol-ura klusterrean ere burutu ziren, ~ 165 fs-ko bizitza-denbora eskuratuz. TD-DFT kalkuluetan oinarrituz, karga-transferentzia konplexu honen disoziazio neutroa ere galarazita dago. Horregatik, ikusitako bizitza-denbora PCET prozesuarekin erlazionaturik dagoen disoziazio mekanismo konplexuago baten ondorioz sor daitekeela uste dugu.

Seigarren kapituluaren, anilina homoklusterren dinamika aztertu egin zen. Horretarako, TR-ID espektroskopia erabili zen, kitzikapena 290-235 nm-ko tartean eginez eta zunda modura 800 nm-ko erradiazioa erabiliz. TR-ID neurketen bidez anilina dimeroaren dinamika kluster handiagotik isolatzea lortu zen. Anilina dimeroek, monomeroak eta $(An)_{n \geq 3}$ klusterrak ez bezala, ${}^1\pi\sigma^*$ egoeraren bidez ematen den N-H loturaren apurketa ez dute erakusten. Hau azaltzeko, dimeroak duen egitura simetrikoa kontuan hartu behar da, bi N-H $\cdots\pi$ lotura sortzen baitira eta, beraz, H disoziazioa ahalbidetzen duen bidea ezegonkortzen da. Lan honetan egindako behaketek alde aurretik egindako aurreikuspen teorikoak egiaztatzea ahalbidetu dute.

Zazpigarren kapituluaren, mikosporina-moduko aminoazido (MAA) naturaletan inspiraturik dauden lau fotobabesle sintetikoen fotofisika aztertu egin da TA eta FuC tekniken bidez. Konposatuen energia minimoko lasaikuntza bideak CASSCF/CASPT2 metodoekin kalkulatu ziren. Burututako denboran-ebatzitako esperimentu eta kalkuluetan oinarrituta, konposatu hauen lasaikuntza zelan gertatzen zen ulertzea lortu zen. UV erradiazioaren bitartez S_1 ($\pi\pi^*$) egoera kitzikatu eta gero, populazioak C=N isomerizazio koordenaturen bidez erlaxatzen da $\tau_1 = 200 - 800$ fs-tan ($\tau_0 = 70$ fs lehenengo laginaren kasuan). Ondoren, sistema oinarrizko egoerara lasaitzen da S_1/S_0 CI-ren bitartez $\tau_2 = 0.4 - 1.8$ ps ($\tau_1 = 415$ fs lehenengo laginarentzat) bizitza-denborarekin. Azkenik, $\tau_3 = 6 - 10.2$ ps ($\tau_2 = 5$ ps lehenengo laginarentzat) balio tartea duen konstantea determinatu da, oinarrizko egoeraren bibrazio-lasaikuntza adierazten duena. Ondorioz, konposatu hauetan bi fenil talde egoteak C=N isomerizazioaren lasaikuntza bidea baimentzen du, beste MMA sinpleetan ikusi den planoz-kanpoko deformazio bidea galaraziz.² Lan honi esker aztertutako konposatuek fotobabesle izateko propietate egokiak dituztela frogatu egin da.

Azkenik, kapitulu honetan zenbait ildo etorkizuneko ikerketei begira deskribatuko dira.

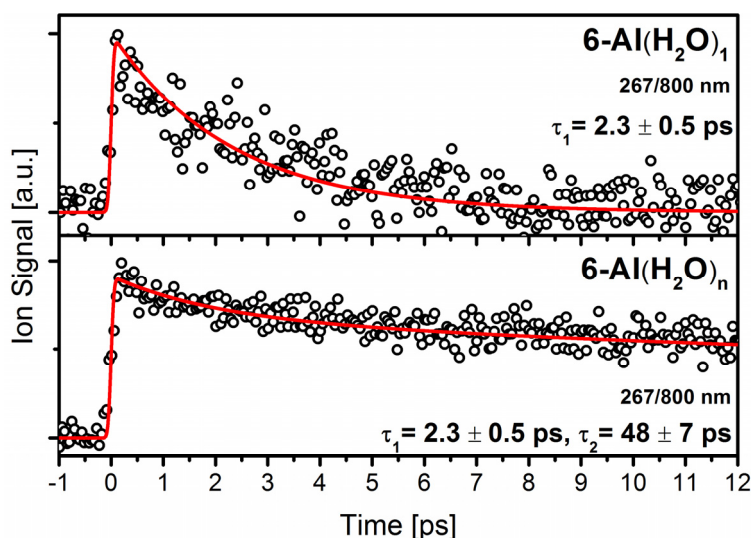
8.2. Etorkizunerako Ildoak

Atal honetan, aztertutako sistemekin zerikusia duten erronka batzuen berri emango da.

8.2.1. Azaindolen Fotofisika

3. eta 4. Kapituluetan aurkeztutako lanek AI-en dinamika gas-egoeran eta disoluzioan ulertzea baimendu digute. Hala ere, badira oraindik ere aztertu daitezkeen zenbait zalantza. Lehenengo eta behin, isolatutako AI-entzat burututako kalkuluetan, lasaikuntza bideak planoz kanpoko deformazio handia erakusten duten nitrogeno atomoaren alboan dauden CH ordezkatzailen (C_4 , C_7 eta C_6 5-AI, 6-AI eta 7-AI-entzat, hurrenez-hurren) bidez gertatzen zirela ikusi genuen. Ordezkatzailen H atomoak metilo edo amino taldeez ordezkatzuz gero, $n\pi^*/S_0$ CI duen hesiaren balioa aldatu daiteke, lasaikuntza prozesu alternatiboari buruzko informazioa eskuratuz.

Bestalde, disolbatzaile protikoen efektua AI-en dinamikan denboraren arabera esperimendu eta kalkulu konputazional gehiago behar dituen gai bat da. Zentzu honetan, etorkizunean burutuko diren TA neurketen helburu nagusia disolbatzaileak eragindako protoi/elektroi transferentzia prozesuak behatzea izango da, batez ere ur disoluzioetan. Ingurunearen eragina ere aztertu daiteke $AI(\text{disolbatzaile})_n$ egitura duten klusterrak TR-ID espektroskopiaren bidez aztertzen badira. Jada 6-AI(H_2O)_n agregatuak TR-IY teknikaren bidez aztertzen hasi egin gara, 8.1. irudian erakusten den bezala. Ikusi daitezkeen moduan, neurtutako trantsitorioak gas-fasean neurtutakoak baino askoz motelagoak dira, ur molekula bat bakarrik egonda ere. Beraz, $n\pi^*$ egoerak disolbatzaile protikoetan asko ezegonkortzen dela argi dago. Hori dela eta, kalkulu gehiago burutuko dira ns-ko IR kitzikapena erabiliz AI-ur kluster ezberdinen lasaikuntza prozesuak ezagutzeko eta klusterren IR espektroak eskuratzeko.



8.1. Irudia $6\text{-Al}(\text{H}_2\text{O})_n$ klusteren TR-IY trantsitorioak kitzikapena 267 nm-tan egin ostean eta zunda uhin-luzera moduan 800 nm-ko erradiazioa erabiliz.

8.2.2. Anilina eta Bere Deribatuen Fotofisika Disoluzioetan

Tesi honetan egin den lana anilina homoklusteren inguruan, eta aldeztu aurretik taldeak gauzatu dituen esperimenduak anilina monomeroa aztertzerako orduan,³ molekula honen dinamika gas-egoeran xehetasunez ezagutzeko ahalbidetu digu. Edonola ere, anilinarekin izaera fotofisikoa eta fotokimikoa guztiz ulertzeko, bere portaera disoluzioetan aztertzea beharrezkoa da. Momentuz, anilina eta bere deribatuen fotodinamika aztertzen ari gara zenbait disolbatzailetan, hala nola ziklohexano, metanol edo uretan.

Eskuragarri dauden erreferentzia bibliografikoak aztertuz gero, anilinarekin dinamika ur disoluzioetan guztiz aldatzen da gas-egoeran ikusitakoarekiko. Saito eta kideek⁴⁻⁵ S_1 egoeraren bizitza-denbora 930 ps-koa zela baieztatu egin zuten. Aldiz, etanol, azetonitrilo edo ziklohexanozko disoluzioetan egoera honen bizitza-denbora $\sim 3\text{-}4$ ns-koa da. Izan ere, lan hauen arabera, ur disoluzioetan IC prozesua nabarmen faboratzen da gas-egoera eta ingurune apolarrekin konparatuta. Era berean, Poterya eta lankideek⁶ anilina-ura klusterretan N-H loturaren apurketa gertatzen ez dela adierazi zuten. Behaketa honek bat egiten du Saito eta kideek⁴ eta Tobita eta lankideek⁷ neurtutako erregimen geldikorreko UV xurgapen eta igorpen espektroekin, $\pi\sigma^*$ egoeraren ezaugarriak ez da behatzen eta. Duela gutxi, Suzuki eta kideek⁸ S_1 egoeraren bizitza-denbora motela egiaztatu zuten denboran-ebatzitako fotoelektroien espektroskopiaren bidez.

Egin diren lehenengo TA esperimendu eta TD-DFT kalkuluen arabera, pirrolean gertatzen den moduan,⁹⁻¹⁰ anilina uretan disolbatzerakoan, $\pi\sigma^*$ egoerak CTTS modura jokatzen du.

Hipotesi hau frogatzeko, maila altuagoko *ab initio* kalkuluak eta TA neurketa gehiago burutuko dira. Horretarako duela gutxi garatutako aurre-ponpaketa-ponpaketa-zunda teknika erabiliko dugu, TA espektroetan agertzen diren kontribuzio ezberdinak isolatzeko.

8.2.3. Fotobabesleak

Sampedro Irakasleak sintetizatu dituen MAA-moduko egitura duten fotobabesleen fotofisika aztertzerakoan, C=N isomerizazioan oinarritutako lasaikuntza mekanismo berri bat behatzea lortu genuen. Oraindik ikerketa lan handia egin behar da, ordezkatzailerik ezberdinek konposatuen dinamikan duten eragina zehazteko. Beraz, molekula hauen erlaxazioa disoluzio ezberdinetan eta, posible bada, gas-egoeran aztertuko da. Espero dugu, Sampedro Irakaslearekin dugun kolaborazioari esker, sistema hauen fotoegonkortasuna baimentzen dituzten mekanismoak ikertzea, etorkizuneko UV fotobabesleen belaunaldi berriaren diseinua ahalbidetzeko.

8.3. Erreferentziak

1. Noble, J. A.; Marceca, E.; Dedonder, C.; Phasayavan, W.; Féraud, G.; Inceesungvorn, B.; Jouvét, C., Influence of the N atom position on the excited state photodynamics of protonated azaindole. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (46), 27280-27289.
2. Woolley, J. M.; Staniforth, M.; Horbury, M. D.; Richings, G. W.; Wills, M.; Stavros, V. G., Unravelling the Photoprotection Properties of Mycosporine Amino Acid Motifs. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (11), 3043-3048.
3. Montero, R.; Conde, Á. P.; Ovejas, V.; Martínez, R.; Castaño, F.; Longarte, A., Ultrafast dynamics of aniline in the 294-234 nm excitation range: The role of the $\pi\sigma^*$ state. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135* (5), 054308.
4. Saito, F.; Tobita, S.; Shizuka, H., Photoionization of aniline in aqueous solution and its photolysis in cyclohexane. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (21), 4177-4185.
5. Saito, F.; Tobita, S.; Shizuka, H., Photoionization mechanism of aniline derivatives in aqueous solution studied by laser flash photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *106* (1), 119-126.
6. Poterya, V.; Nachtigallová, D.; Lengyel, J.; Fárnik, M., Photodissociation of aniline N-H bonds in clusters of different nature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (38), 25004-25013.
7. Tobita, S.; Ida, K.; Shiobara, S., Water-induced fluorescence quenching of aniline and its derivatives in aqueous solution. *Research on Chemical Intermediates* **2001**, *27* (1), 205-218.
8. West, C. W.; Nishitani, J.; Higashimura, C.; Suzuki, T., Extreme ultraviolet time-resolved

photoelectron spectroscopy of aqueous aniline solution: enhanced surface concentration and pump-induced space charge effect. *Molecular Physics* **2021**, *119* (1-2), e1748240.

9. Sobolewski, A. L.; Domcke, W., Photoejection of electrons from pyrrole into an aqueous environment: ab initio results on pyrrole-water clusters. *Chemical Physics Letters* **2000**, *321* (5), 479-484.

10. Kumar, A.; Kołaski, M.; Kim, K. S., Ground state structures and excited state dynamics of pyrrole-water complexes: Ab initio excited state molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128* (3), 034304.