

**XX CONGRESSO DELL'ASSOCIAZIONE ITALIANA
DI CHIMICA FISICA**

**I CONGRESSO DELLA DIVISIONE
DI CHIMICA FISICA
DELLA SOCIETA' CHIMICA ITALIANA**

TORINO 21-24 OTTOBRE 1985

RIASSUNTI



**CENTRO INCONTRI
Corso Staff Unili 23**

ISOMERIZZAZIONE IN SOLUZIONE: FOTOFISICA DEL 2,2'-BIPIRIDILE NEL
REGIME DEI PICOSECONDI

L. Angeloni, E. Castellucci e P. R. Salvi
Dipartimento di Chimica, Università di Firenze

Data la possibilità attuale di disporre di impulsi luminosi di breve durata (< 1 ns) è possibile oggi preparare molecole eccitate ad un tempo ben definito e seguire la loro dinamica fin dai primi istanti dopo la loro creazione.

Nel regime dei picosecondi molti processi contribuiscono all'evoluzione temporale dello spettro di fluorescenza: rilassamento di stati elettronici eccitati, rilassamento di energia vibrazionale in eccesso, variazioni conformazionali.

Recentemente è stata studiata con rinnovata attenzione l'influenza del solvente sul decadimento non-radiativo di molecole che possono avere variazioni strutturali allo stato eccitato dovute a modi di grande ampiezza⁽¹⁾.

La molecola di 2,2'-bipiridile sembra prestarsi particolarmente a questo tipo di indagine. La barriera alla isomerizzazione calcolata per lo stato fondamentale⁽¹⁾ è di circa 7 kcal/mole. Per gli stati eccitati più bassi: $^1A_u(n, \pi^*)$ e $^1B_g(n, \pi^*)$ le superfici di potenziale in funzione dell'angolo di torsione, calcolate con il metodo INDO/S CI, hanno un andamento che presenta solo deboli barriere al "twist" della molecola. Prendendo quindi il noto modello adatto alla descrizione della fotoionizzazione dei dieni⁽¹⁾ si potrebbe pensare che le due parti della molecola eccitata ruotino intorno al legame C-C per un processo attivato termicamente e che successivamente avvenga una rapida conversione interna verso la superficie di potenziale dello stato fondamentale. Processi competitivi saranno l'emissione radiativa ed altri processi non radiativi della forma planare.

La natura del solvente può influire direttamente sul rilassamento alterando l'energia degli stati o indirettamente per effetto della viscosità.

In effetti, misure di tempi di vita di fluorescenza in due solventi diversi hanno dato valori di τ_f molto diversi: in CCl_4 $\tau_f = 40$ ps ed in cicloesano $\tau_f = 1.3$ ns ed inoltre lo spettro di

fluorescenza in CCl_4 non presenta struttura fine a differenza di quello in cicloesano. Le misure di decadimento di fluorescenza nei due solventi sono state fatte a una concentrazione 10^{-5} M, eccitando a 280 nm e raccogliendo la fluorescenza a 350 nm. Raccogliendo l'emissione a altre lunghezze d'onda non sono state notate variazioni apprezzabili nella forma del decadimento.

I decadimenti di fluorescenza sono stati ottenuti con la tecnica della correlazione temporale degli impulsi, usando un sistema spettrometrico con una larghezza strumentale di 130 ps (fig.1). Con tecniche di deconvoluzione è possibile estrarre dei tempi di vita fino a 30 ps.

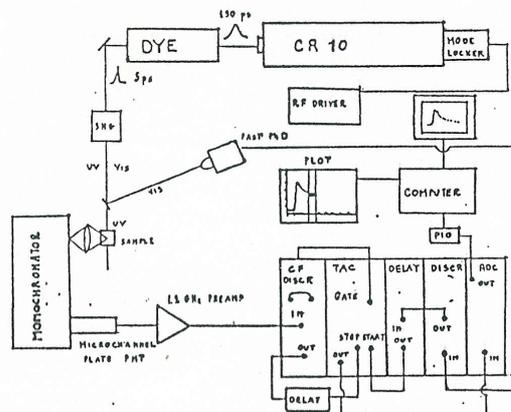


Fig. 1 Sistema spettrometrico nel range dei picosecondi: il convertitore tempo-ampiezza (TAC) lavora in coincidenza; il GATE viene generato da un impulso del CF discriminator (circuitto di stop); i ritardi sono tali da assicurare che ad ogni fotone di START sia associato un fotone di STOP.

Referenze

1. S. P. Velsko and G. R. Fleming, *J.Chem.Phys.*, 76 (1982) 3553. e referenze citate.
2. A. Agresti, M. Bacci, E. Castellucci and P. R. Salvi, *Chem. Phys. Letters*, 89 (1982) 324.
3. J. A. Syage, Wm. R. Lambert, P. M. Felker, A. H. Zewail and R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Letters*, 88 (1982) 266.