

UN MOTO CONFORMAZIONALE ULTRARAPIDO

Guglielmo Lanzani

Center for Nano Science and Technology@PoliMi

Istituto Italiano di Tecnologia

Milano

guglielmo.lanzani@iit.it

Con una tecnica di spettroscopia risolta nel tempo si dimostra la possibilità di riarrangiare la conformazione di una molecola in soluzione in un tempo (200 fs) minore di ordini di grandezza di quello del normale rilassamento vibrazionale (40 ps)

Ultrafast Conformational Motion

By applying a time resolved optical technique that exploit three pulses we show that it is possible to induce an ultrafast molecular rearrangement. Following excitation the heptamer of fluorene planarize in about 40 ps. By preparing a different state, adopting a pair of pulses, the planarization is accomplished in about 200 fs. The phenomenon is understood as a consequence of non adiabatic relaxation that load momentum into the nuclear motion and allow for an inertial relaxation of the molecular conformation.

In seguito ad una transizione elettronica, per esempio dovuta all'assorbimento di un fotone, una molecola cambia conformazione. I nuclei atomici che costituiscono la molecola sono inizialmente in equilibrio nel potenziale elettronico dello stato fondamentale. Al cambiare dello stato elettronico cambia il potenziale e quindi la posizione di equilibrio dei nuclei. Dal punto di vista della meccanica quantistica questo fenomeno è descritto dall'accoppiamento elettrone fonone, perché il moto dei nuclei è quantizzato nello spettro vibrazionale della molecola. La separazione tra i moti vibrazionali (dei nuclei) e quelli elettronici, la cosiddetta approssimazione di Born-Oppenheimer o approssimazione adiabatica, permette di visualizzare il fenomeno in maniera relativamente semplice.

In genere oltre all'approssimazione adiabatica si assume valida quella armonica, per cui l'energia potenziale dei nuclei lungo una qualsiasi coordinata configurazionale è descritta da una parabola. I modi vibrazionali risultano indipendenti e a ciascuna parabola corrisponde una posizione di equilibrio nello stato fondamentale, che rappresenta una sua caratteristica geometrica: tipicamente la lunghezza di un legame o un angolo di torsione tra parti della molecola.

Nello stato eccitato la posizione di equilibrio può essere diversa. Per questo motivo in seguito ad una transizione elettronica, verticale secondo l'approssimazione di Franck-Condon, la molecola è fuori equilibrio. Si può immaginare questo fenomeno pensando ad un pendolo. Inizialmente il pendolo è in equilibrio, lungo la verticale. Istantaneamente il fulcro di sostegno del pendolo si sposta, in analogia alla transizione elettronica che avviene senza spostare i nuclei, qui rappresentati dalla massa del pendolo. Ora il pendolo è fuori equilibrio, la fune forma un angolo con la verticale. Il pendolo inizia ad oscillare attorno alla nuova posizione di equilibrio, fino a fermarsi in verticale nella nuova posizione a causa degli attriti. Questa descrizione classica è grossolana ma come spesso accade fornisce un quadro semplice ed intuitivo. La descrizione quantomeccanica considera il fatto della funzione d'onda vibrazionale.

Consideriamo un modo vibrazionale di energia $h\nu \gg kT$, quindi nel suo stato fondamentale descritto da una funzione d'onda gaussiana. Dopo la transizione elettronica, la gaussiana è fuori posizione, e rappresenta quindi un pacchetto d'onda fatto dalla sovrapposizione degli autostati dell'oscillatore armonico con posizione di equilibrio spostata rispetto allo stato fondamentale (si veda la Fig. 1A per una schematizzazione del fenomeno). Il pacchetto inizialmente oscilla in maniera coerente, seguendo cioè una traiettoria di moto classico. Questo fenomeno può essere descritto da una quasi particella che rappresenta il pendolo classico. La coerenza è rapidamente persa e il sistema evolve verso una distribuzione non termica della popolazione sugli stati vibrazionali dello stato elettronico eccitato (vedi Fig. 1B). Nel tempo la popolazione vibrazionale (fononi) rilassa verso lo stato ad energia più bassa. Lo spettro di emissione si sposta in concomitanza con il rilassamento della popolazione verso lunghezze

d'onda maggiori, cioè verso il rosso. La dissipazione dell'energia, genericamente descritta dall'attrito nel modello classico, avviene attraverso l'interazione collisionale con le molecole del solvente. Questa interazione rappresenta dunque una sorta di attrito quantizzato.

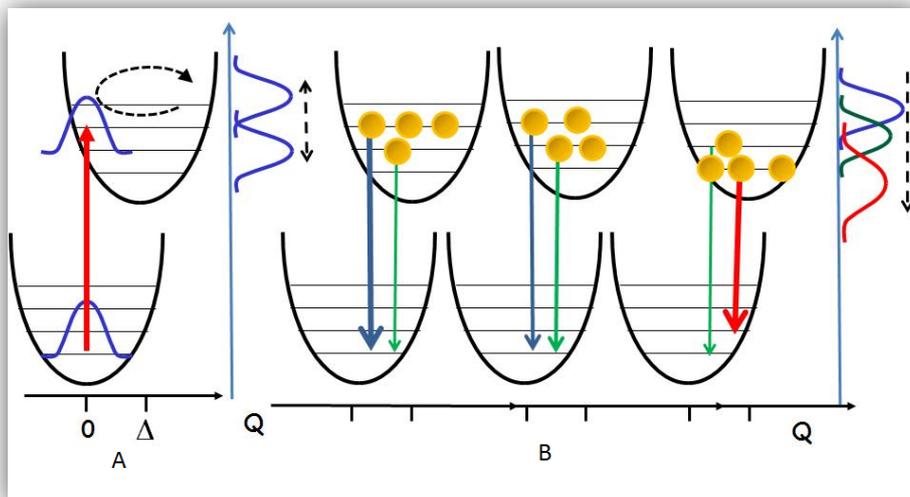


Fig. 1

*A) La sovrapposizione coerente degli stati vibrazionali crea un pacchetto nello stato eccitato, che propaga seguendo una traiettoria classica del moto. Sulla destra è schematizzato lo spettro transiente di emissione;
B) distribuzione fuori equilibrio della popolazione vibrazionale. Da sinistra a destra sono rappresentati istanti successivi del processo di rilassamento. Sulla destra è schematizzata l'evoluzione dello spettro di emissione*

Il nostro lavoro recente sulla planarizzazione dell'eptamero di fluorene riguarda la scala di tempo del fenomeno di riconfigurazione conformazionale. Nel caso della planarizzazione la descrizione generica prima esposta vale ancora se si considerano le torsioni invece delle vibrazioni. La forza trainante può essere specificata meglio. Si tratta di una ridistribuzione elettronica che rende i legami inter-anello della molecola più rigidi. Il legame singolo (che permette una certa libertà torsionale) diventa doppio. La maggiore densità elettronica di questo legame riduce la repulsione coulombiana tra i nuclei, schiemandola, e permette quindi che i nuclei stiano più vicini. Questo aumenta la sovrapposizione orbitale e in definitiva rende il legame molto più rigido. La frequenza torsionale aumenta, e gli anelli tendono a planarizzare gli uni rispetto agli altri. Questo aumenta la delocalizzazione elettronica lungo la molecola e riduce il *gap* ottico. Ancora l'emissione si sposta nel rosso in seguito a planarizzazione¹. In quanto tempo succede tutto questo? I moti torsionali sono in genere lenti, con frequenze dell'ordine delle decine di numeri d'onda. È però difficile prevedere la scala di tempo del fenomeno per via teorica. Gli esperimenti permettono di visualizzare il fenomeno, per esempio guardando allo spostamento nel rosso dell'emissione, sia spontanea sia stimolata. Nell'eptamero di fluorene l'indicazione sperimentale è di circa 40 ps, cioè una costante di tempo "esponenziale" dell'ordine della decina di ps. L'esperimento consiste nella misura dello spostamento spettrale dell'emissione stimolata. Un impulso di pompa eccita le molecole in soluzione, portandole sullo stato elettronico eccitato S₁(Bu). Un secondo impulso di sonda (probe) interroga lo stato eccitato misurando la trasmissione transiente. Alle lunghezze d'onda di emissione si osserva un'amplificazione dell'ampiezza di probe, dovuta al fenomeno dell'emissione stimolata. Lo spettro transiente di emissione stimolata si sposta nel rosso, e a lunghezze d'onda di probe nella coda a bassa energia si osserva chiaramente l'aumento dell'ampiezza trasmessa, risolvendo temporalmente lo spostamento batocromico (nel rosso). Lo spostamento nel rosso dello spettro è attribuito alla planarizzazione della molecola. A riprova di questo, se si utilizza un solvente di polarità e polarizzabilità simili, ma viscosità diversa, si osserva una diversa scala temporale. La viscosità influenza i moti torsionali, che coinvolgono intere parti della molecola, con decine di atomi e catene laterali ingombranti.

L'esperimento che presentiamo è un'evoluzione di quello standard di pump probe a due impulsi². Ci sono tre impulsi. Uno di pompa, uno di sonda (probe) e uno di spinta (push). Il push arriva dopo la pompa ed eccita lo stato eccitato. Questo approccio permette di visualizzare meglio alcuni aspetti della dinamica di rilassamento. Inoltre le regole di simmetria per le transizioni di dipolo suggeriscono che il push raggiunga stati di simmetria total simmetrica Ag, perché parte da uno stato Bu.

La traccia in tempo dell'emissione stimolata mostra una salita rapida conseguente all'eccitazione causata dall'impulso di pompa, e la successiva evoluzione del segnale nella scala delle decine di picosecondi (Fig. 2). Il push svuota lo stato da cui origina l'emissione, e conseguentemente il segnale di emissione stimolata crolla. Quando la popolazione del secondo stato eccitato, raggiunto dal push, ritorna sul primo stato eccitato, anche l'emissione stimolata è ripristinata. Ci si aspetterebbe che il segnale di emissione stimolata tornasse al livello prima del push, visto che la dinamica di ri-eccitazione/riassamento è completa in circa 200 fs, molto meno della scala di tempo della planarizzazione (40 ps). Invece sorprendentemente il segnale di emissione stimolata raggiunge istantaneamente il valore che corrisponde alla molecola planare, ben al disopra di quello pre-push (Fig. 2). In base all'interpretazione del segnale, questo vuol dire che dopo la seconda eccitazione, causata dal push, la molecola planarizza in circa 200 fs. Questa affermazione sembra però contraddire le aspettative e tutto quello detto prima circa il rilassamento torsionale.

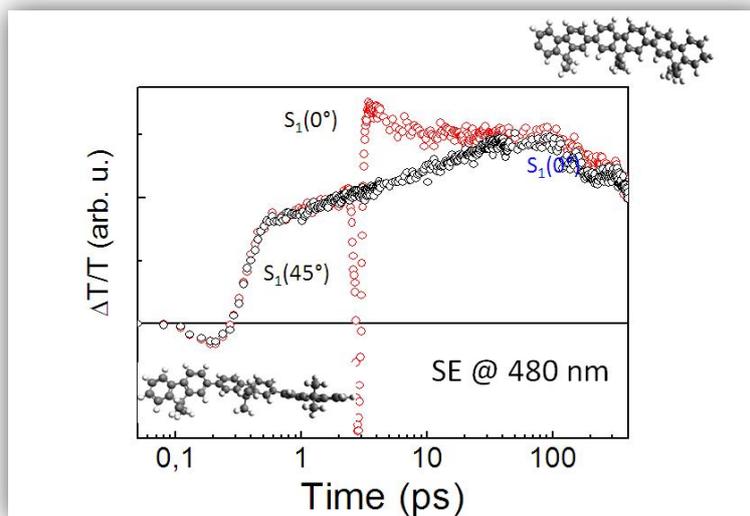


Fig. 2

Traccia nera: aumento della trasmissione transiente (emissione stimolata) a 580 nm in seguito alla foto eccitazione delle molecole di eptafluorene in soluzione di toluene. Traccia rossa: effetto del secondo impulso di eccitazione (push) dopo circa 3 ps dalla prima eccitazione. Inserti: modello della conformazione molecolare prima e dopo l'impulso di push

Classicamente le cose sono anche peggio. Come può un pendolo bloccarsi in un istante nella posizione di equilibrio? Ci può arrivare molto lentamente, se sovra smorzato, oppure ci deve passare attraverso molte volte prima di fermarsi. La stupefacente dinamica molecolare che abbiamo misurato può invece essere compresa ragionando in termini quantistici.

La prima cosa da considerare è la validità dell'approssimazione adiabatica.

In molecole di grandi dimensioni lo spazio delle configurazioni è multi dimensionale. Le curve di potenziale (l'energia elettronica) dei vari stati elettronici si intersecano le une nelle altre. In queste intersezioni, dette coniche, la differenza di energia tra stati elettronici diversi tende a zero e l'approssimazione adiabatica non vale più. Infatti l'energia vibrazionale può essere confrontabile o maggiore di quella elettronica e la separazione dei moti non ha più senso. La molecola cambia stato elettronico e contemporaneamente anche posizione dei nuclei. Cioè nuclei ed elettroni si muovono assieme. In queste intersezioni l'energia in eccesso elettronica viene incanalata nei modi vibrazionali, diventando energia cinetica dei nuclei. La quantità di moto nucleare aumenta enormemente ed i nuclei "schizzano" verso minimi dell'energia (Fig. 3).

L'attrito è dovuto alle collisioni tra l'eptamero (il soluto) e le molecole del solvente. Se il moto dei nuclei è però ultra rapido, accelerato come se una forza agisse liberamente su di essi spingendoli, il tempo tra due collisioni diventa relativamente lungo. I nuclei non ne risentono durante il loro moto, e rilassano verso l'equilibrio in moto inerziale, cioè senza attrito. Non appena il meccanismo di spinta "non adiabatico" si esaurisce i nuclei rallentano e le collisioni con il solvente ritornano attive, si riaccende l'attrito momentaneamente sospeso.

Questo modello è ben supportato da simulazioni sofisticate di dinamica molecolare accoppiate al calcolo quantistico delle energie degli stati². Da un punto di vista qualitativo invece può essere assimilato al famoso gioco

della tovaglia. Una tovaglia di seta può essere sfilata da una tavola imbandita senza rovesciare tutto a terra se lo si fa abbastanza in fretta. Lo scatto di fatto annulla momentaneamente l'attrito, ovvero introduce l'attrito dinamico molto più piccolo di quello statico.

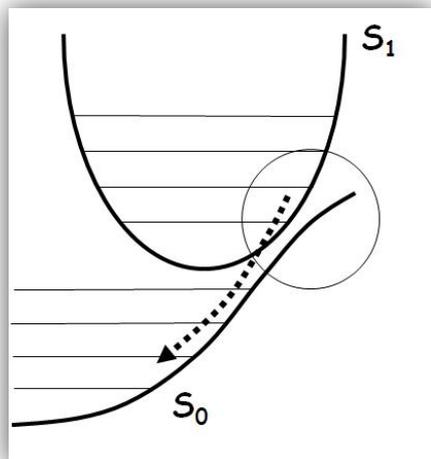


Fig. 3

Schema di una transizione non adiabatica che avviene all'intersezione tra due superfici di potenziale. Il sistema è rappresentato da un pacchetto che scende lungo una traiettoria non adiabatica (linea tratteggiata) perdendo energia potenziale e acquistando energia cinetica

Gli oggetti sulla tavola non risentono quindi della forza di scorrimento della tovaglia e restano fermi. La tovaglia accelera a causa dello strattone (una forza impulsiva) e si muove altrettanto liberamente, un moto inerziale. Questa immagine non è precisa, ma offre un'interpretazione semplice legata alla nostra esperienza comune.

Un altro modo di vedere le cose è considerare la possibilità qui dimostrata di preparare in maniera diversa lo stato eccitato molecolare. Una transizione a singolo fotone di circa 4,8 eV genera uno stato Bu che rilassa lentamente verso la configurazione planare. La doppia eccitazione (3,2 eV + 1,6 eV) invece genera uno stato Ag che segue un percorso diverso nello spazio delle configurazioni, e raggiunge la conformazione planare in circa 200 fs. È possibile quindi, dando la stessa energia alla molecola, controllare in che modo essa evolverà verso il nuovo equilibrio metastabile.

Il fenomeno qui descritto, oltre ad essere di interesse fondamentale in fisica molecolare per la sua natura inattesa, potrebbe avere applicazione in fotonica, nel controllo tutto ottico del segnale. In generale questo esperimento mostra come sia possibile manipolare la dinamica molecolare con opportune combinazioni di impulsi ottici.

Bibliografia

¹K.S. Wong *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 59.

²J. Clark *et al.*, *Nature Physics*, 2012, **8**, 225.