

PROGRAMA

TÓPICOS AVANZADOS DE CINÉTICA QUÍMICA

Mecanismos de reacción

Obtención de ecuaciones de velocidad complejas, métodos de aislamiento. Validez de la condición de estado estacionario. Análisis de mecanismos complejos. Planteo de mecanismos de reacción a partir de ecuaciones de velocidad experimentales. Modelado y simulación de mecanismos de reacción mediante métodos numéricos.

Teoría de las reacciones químicas

Superficies de energía potencial, coordenada de reacción, complejo activado. Enfoque aleatorio de la cinética química. Ecuación maestra. Algoritmo de Gillespie. Heterogeneidad temporal y espacial. Constantes de velocidad dependientes del tiempo. Reacciones controladas por difusión. Efecto caja. Efectos de relajación del medio. Transferencia de energía electrónica. Decaimiento multiexponencial y complejo. Tiempos de vida promedio (en amplitud e intensidad) para decaimientos complejos. Variación de las constantes de velocidad con la densidad del medio: teorías de Lindemann y de Kramers.

Métodos generales

Forma de iniciación de reacciones químicas. Técnicas de seguimiento de reacciones cuasiestacionarias. Técnicas de flujo. Introducción sobre los métodos de pulso y modulación. La ecuación de convolución. Respuesta instrumental y ruido.

Métodos de pulso

Reacciones lentas ($> 1 \mu\text{s}$): fotólisis flash convencional y por reflectancia difusa. Reacciones rápidas (10 ps - 1 μs): excitación mediante pulsos de luz y técnicas de deconvolución. Reacciones ultrarápidas ($< 10 \text{ ps}$): *up-conversion*, *streak camera*, efecto Kerr óptico. *Time-correlated single photon counting*. Fuentes de luz, detectores y electrónica.

Métodos de modulación

Formas de excitación y métodos de análisis. Respuesta de un sistema en función de la frecuencia de excitación. Respuestas en fase y en frecuencia a excitación sinusoidal y de onda cuadrada. Técnicas de deconvolución. Detección de luminiscencia mediante amplificación *lock-in*. Análisis en el dominio de las frecuencias y en el dominio del tiempo. Ultrasonido. Métodos de impedancia.

Métodos de relajación

Teoría de los métodos de relajación. Reacciones de primero y segundo orden. Modos de reacción. Método de flujo detenido y flujo acelerado. Salto de temperatura, de presión, de campo eléctrico y de solvente.

Métodos de correlación

Fluctuaciones de sistemas en equilibrio. Difusión y procesos químicos. La integral de correlación. Instrumentación para correlación de fluorescencia. Estudios de procesos fotoquímicos, fotofísicos, asociación molecular y cambio conformacional. Moléculas individuales. Tiempos de residencia. Análisis en el dominio temporal y de distribución de intensidades. Instrumentación.

Métodos de cinética en moléculas individuales

Significado de los coeficientes de velocidad para en sistemas de moléculas individuales. Estimación de parámetros cinéticos a partir de mediciones en moléculas individuales Parpadeo de la emisión de moléculas individuales y su relación con la dinámica de los estados excitados. Tiempo de vida de fluorescencia en moléculas individuales mediante estimación de máxima verosimilitud. Implementación de aparatos para el estudios cinéticos en moléculas individuales. Aplicaciones de la transferencia resonante de energía para el estudio de la dinámica de cambios conformacionales en bio-moléculas individuales.

Bibliografía

General

- J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, Chemical Dynamics and Kinetics, Prentice Hall, 1989
- B. G. Cox, Modern Liquid Phase Kinetics, Oxford University Press, 1994
- M. J. Pilling and P. W. Seakins, Reaction Kinetics, Oxford University Press, 1995
- M. Robson Wright, Introduction to Chemical Kinetics, Wiley, 2004
- K. A. Connors, Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution, Wiley, 1996
- F. Wilkinson, Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, 1980
- G. Martin, G. S. Yablonsky, Kinetics of Chemical Reactions, Wiley-VCH, 2011

Específica

- V. Ramamurthy, Photochemistry in constrained media, VCH, 1991.
- C. F. Bernasconi (Ed.), Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions, en Techniques of Chemistry, Vol. VI, Part. II, Ed. A Weissberger, Wiley, 1986
- R.V. Bensasson, E.J. Land, T.G. Truscott, Excited States and Free Radicals in Biology and Medicine: Contributions from Flash Photolysis and Pulse Radiolysis, Oxford University Press, 1993

- W. Jost, H. Eyring, D. Henderson (Eds.), Physical Chemistry, an Advanced Treatise, Academic Press, 1970
- M. Eigen, L. De Mayer, Theoretical Basis of Relaxation Spectroscopy, Techniques of Chemistry, Vol. 6, 1973
- D. V. O'Connor, D. Phillips, Time-Correlated Single Photon Counting, Academic Press, 1984
- Ch. Zander, J. Enderlein, R. A. Keller (Eds.), Single molecule detection in solution, Wiley VCH, 2002.
- M. El Sayed, I. Tanaka, Y. Molin, Ultrafast Processes in Chemistry and Photobiology, Blackwell Science, 1995
- N. V. Tkachenko, Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations, Elsevier, 2006
- F. C. De Schryver, S. De Feyter, G. Schweitzer (Eds.), Femtochemistry, Wiley-VCH, 2001
- C. Gell, D. Brockwell. A. Smith. Handbook of single molecule fluorescence spectroscopy. Oxford University Press. 2006.

- Single Molecule Detection in Solution: Methods and Applications
Editores: Christoph Zander Jörg Enderlein Richard A. Keller, Wiley, 2002.
Handbook of Single Molecule
- Fluorescence Spectroscopy Illustrated Edition by Christopher Gell, David Brockwell y Alastair Smith. Oxford University Press 2006.
- Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy W. E. Moerner and David P. Fromm, Rev. Sci. Instrum., Vol. 74, No. 8, August 2003 p3597.
- Fluorescence Resonance Energy Transfer and Nucleic Acids, ROBERT M. CLEGG, Methods in Enzymology Volume 211, 1992, Pages 353-388.