

Cinética de la Molécula DTDCI: Análisis de una Simple o Doble Fotoisomerización

P. VAVELIUK *, L.B. SCAFFARDI # y R. DUCHOWICZ ##

CENTRO DE INVESTIGACIONES OPTICAS, Ciop (CONICET, CIC)

CASILLA DE CORREO 124 (1900) LA PLATA

e-mail: postmaster@ciop.edu.ar

Resumen

Fue estudiada la molécula de Ioduro de 3,3'- Dietiltiadicarbonina (DTDCI) en una solución de metanol, utilizando simultáneamente técnicas láser de absorción y de fluorescencia. El conjunto de puntos experimentales, obtenidos variando la fluencia de excitación a distintas longitudes de onda de bombeo, fue ajustado utilizando dos modelos cinéticos que involucran conversiones mutuas de dos y tres formas isoméricas. Los resultados obtenidos muestran la existencia de un segundo fotoisómero, cuya población depende del nivel de excitación láser.

Abstract

The 3,3'-diethylthiadicyanine iodide (DTDCI) dye, in methanol solution, was studied by using absorption and fluorescence laser techniques simultaneously. The set of experimental points obtained varying the excitation power for several pumping wavelengths, was adjusted using two kinetics models that involve two or three isomeric species. The results show the existence of a second photoisomer whose population depends on the laser fluence excitation.

Introducción

Las cianinas son moléculas pertenecientes a la familia de colorantes orgánicos, ampliamente usadas en distintos campos de la ciencia e ingeniería debido a su propiedad de producir cambios conformacionales por absorción de luz. Las cianinas son utilizadas en la confección de material fotográfico [1], sondeo óptico en sistemas de membranas [2] y en tecnología de láseres de colorantes [3], ya sea

como medio activo o en calidad de absorbente saturable en técnicas de "Mode-Locking" pasivo.

Sin embargo, a pesar de que fueron intensamente estudiadas durante las dos últimas décadas [4], su comportamiento estructural no está aún suficientemente aclarado y hoy en día todavía es objeto de discusión. La dificultad de su estudio radica en el solapamiento de las secciones eficaces de absorción y espectros de fluorescencia de las distintas especies isoméricas, lo que hace muy difícil analizarlas separadamente.

* Becario de entrenamiento CICBA

† Investigador CONICET

‡ Investigador Dto. de Física, Fac. Ciencias Exactas, UNLP y CONICET

El proceso de isomerización bajo excitación óptica comienza en el primer estado singlete excitado. Rullière, basándose en trabajos realizados para el DODCI, propuso un modelo de fotoisomerización *M1* (fig. 1(a)), entre dos especies isoméricas [5]. Este modelo explica con muy buena precisión el comportamiento fotofísico de varias carbo-cianinas [6].

Dicho modelo no pudo explicar el comportamiento del DTDCI, cianina con una cadena polimetínica más larga, bajo ciertas condiciones de excitación, planteándose una controversia entre distintos autores [4,7-9]. Razumova et al. [7], proponen la existencia en solución de otra especie metaestable que se activaría a través del primer singlete excitado del primer fotoisómero, resultando así un modelo cinético *M2* que involucra tres especies (fig. 1 (b)). Awad et al.[8], por otro lado, también suponen la existencia de tres especies, una de las cuales actuaría independientemente de las otras dos.

El propósito de nuestro trabajo, al analizar el DTDCI, es dilucidar cuál de los dos modelos describe apropiadamente el comportamiento de esta cianina bajo

excitación óptica. Esto se logra mediante la utilización de técnicas láser, que involucran la excitación y sondeo con láseres sintonizables en varias longitudes de onda, y el análisis simultáneo de cambios producidos en la absorción y fluorescencia en función de la fluencia de excitación.

Modelos Teóricos

Fueron desarrollados sistemas de ecuaciones de "rate" para ambos modelos, basados en los esquemas fotofísicos de la figura 1, en la cual los canales de activación-desactivación se han expresado en función de constantes de velocidad k , o eficiencias cuánticas (ϕ); $B_{ijk} = \sigma_i / \sigma_k$ es el cociente de las secciones eficaces de excitación de los niveles fundamentales de las especies. $a = P_1 \cdot \sigma_1$ es proporcional a la potencia de excitación P_1 . Las ecuaciones para el modelo de dos especies, que se obtiene a partir del anterior con $\phi_{23} = 0$, se encuentran básicamente descritas en la ref. 4, siendo el modelo con tres formas isoméricas una generalización del anterior. Resolviendo este sistema de ecuaciones para

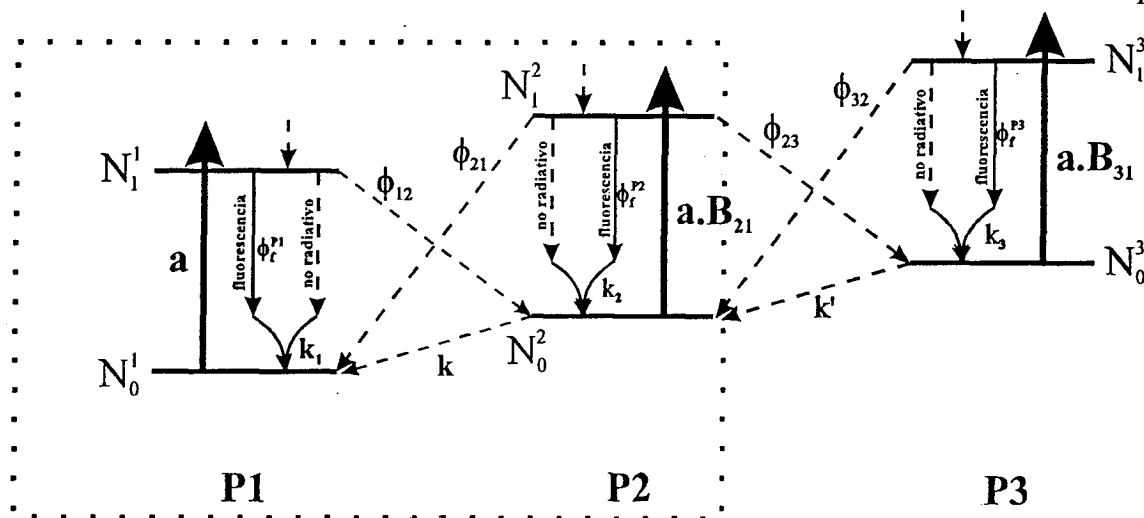


Figura 1. Modelo (*M2*) de fotoisomerización de tres especies: **P1** especie normal, **P2** primer fotoisómero y **P3**, segundo fotoisómero, que se forma a partir del primer singlete excitado de **P2**. Con línea de trazos están indicados los procesos no radiativos. El recuadro punteado limita al modelo (*M1*) de dos especies. Con N_k^i simbolizamos las poblaciones de cada especie en los estados fundamental y primer singlete excitado.

cada uno de los modelos, se puede evaluar la distribución de la población de cada nivel en función de la fluencia de excitación. Esto permite ajustar simultáneamente los resultados obtenidos en absorción y fluorescencia al variar dicho parámetro [4].

Desarrollo Experimental y Resultados

El dispositivo experimental utilizado nos permite estudiar al mismo tiempo cambios en la absorbancia de la muestra (a través de variaciones en la transmisión de un haz de prueba) y variación de la fluorescencia total, ambas en función de la fluencia de excitación. Estas técnicas se encuentran descritas en la ref. 4.

La figura 2, muestra los resultados experimentales obtenidos en las medidas de absorción al excitar una solución en metanol de baja concentración ($2-10 \times 10^{-6}$ M) con un láser de colorante sintonizado en 600, 637 y 657 nm. La elección de las longitudes de onda de excitación se basó en los estudios previos presentados en la referencia 7. Dichos autores plantean la existencia de un punto isobéptico entre P1 y P3 en $\lambda = 600$ nm donde la absorción de P2 sería despreciable. En $\lambda = 637$ nm ubican el máximo de absorción de P3 siendo además apreciables las absorbancias de los otros dos isómeros. Para $\lambda = 657$ nm la absorción es en su mayoría debida a la especie normal (P1 presenta máximo de absorción) y a la especie P2. Limitaciones técnicas nos impidieron excitar la muestra en longitudes de onda superiores a 670 nm.

Las variables utilizadas para graficar los datos experimentales se expresan de manera tal que, para el modelo de dos especies, determinan una línea recta para absorción apartamiento de la recta teórica simulada por el modelo M1 (ej: línea de trazos en 637 nm) respecto de los puntos experimentales, a

partir de cierta fluencia de excitación; mientras se observa un muy buen acuerdo del

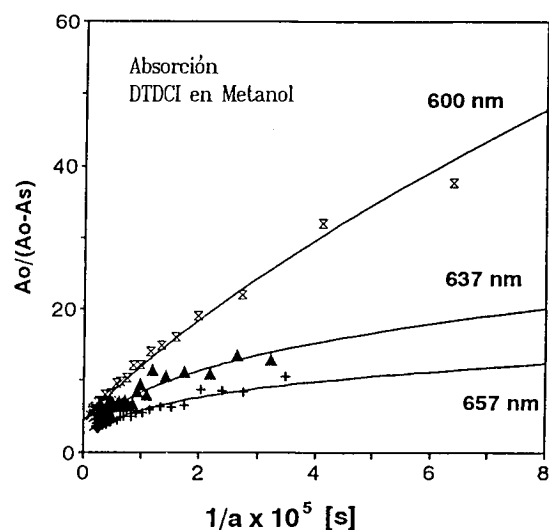


Figura 2. Resultados experimentales obtenidos con la técnica de absorción: variación relativa de la absorbancia en función de la fluencia de excitación a tres longitudes de onda de bombeo: 600, 637 y 657 nm. A_0 y A_s son los coeficientes de absorción de la muestra sin y con excitación láser, respectivamente. Las curvas corresponden a los ajustes obtenidos con el modelo M2

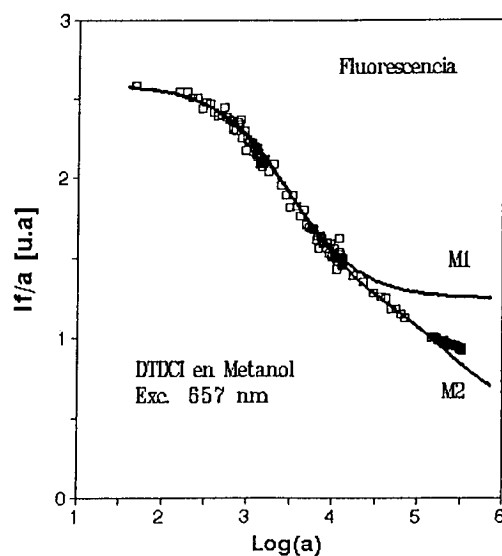


Figura 3. Resultados obtenidos con la técnica de fluorescencia: I_f [u.a.], es la intensidad total de fluorescencia y a es proporcional a la excitación.

Tabla 1: parámetros cinéticos del DTDCI obtenidos por medición directa y mediante el ajuste de los puntos experimentales con el modelo de tres especies.

k [s ⁻¹]	3995	sección eficaz $\sigma \times 10^{-16}$ [cm ²]	Longitud de onda de excitación		
			600 nm	637 nm	657 nm
k' [s ⁻¹]	112500				
Φ_{12}	0.89	σ_1 (a)	2.01	4.26	8.24
Φ_{21}	0.48	σ_2	1.97	3.95	7.21
Φ_{23}	0.44	σ_3	1.12	2.10	3.00
Φ_{32}	0.51				

(a) Valores obtenidos directamente utilizando un espectrofotómetro

ajuste con el modelo *M2* para el rango de bajas fluencias (en coincidencia con el modelo *M1*) como así también para el de altas fluencias.

La coincidencia de ambos modelos en el rango de baja fluencia explica que sólo *P2* (primer fotoisómero) interviene significativamente en la cinética, mientras que la curvatura de los datos experimentales a altas potencias sólo es posible explicarlo mediante la activación de un segundo fotoisómero (*P3*).

La fig. 3 muestra los resultados obtenidos en las medidas de fluorescencia en función de la fluencia de excitación en 657 nm, observándose las diferencias obtenidas en los ajustes teóricos realizados con los modelos *M1* y *M2* respecto de los valores experimentales. Se observa una coincidencia de ambos ajustes hasta ciertos valores de **a debido a** que solo es activado *P2*. El apartamiento de *M1* respecto de los valores medidos muestra el grado de intervención de *P3* en la cinética de esta molécula.

El ajuste simultáneo (método Global) de todos los puntos experimentales en función de la fluencia de excitación con el modelo *M2*, tanto de absorción como de emisión para las longitudes de onda de excitación utilizadas, fue realizado usando un programa de cálculo basado en el método de Algoritmos Genéticos[10]. Los valores que surgieron del ajuste para los parámetros fotofísicos involucrados en la cinética se muestran en la tabla 1.

Discusión y Conclusiones

Un análisis numérico-experimental pone de manifiesto que hasta llegar a la potencia de saturación para el primer fotoisómero, ambos modelos describen correctamente el comportamiento fotofísico del DTDCI y esta conducta se debe a que sólo *P1* y *P2* están involucrados significativamente en la cinética; sin embargo, a partir de determinada potencia de bombeo, los valores experimentales de medidas de absorción y fluorescencia para esta cianina se apartan de los valores teóricos de *M1*. Este comportamiento, una vez descartados otros efectos (formación de dímeros, emisión estimulada, formación de tripletes), lo atribuimos a la existencia, a altas intensidades de radiación, de un segundo fotoisómero que se forma a partir del primer singlete excitado de *P2*. La intervención significativa de *P3* en los procesos fotocinéticos, depende fundamentalmente del rango de energías involucradas durante la excitación. Además, la formación de *P3* estaría asociado con la longitud de la cadena polimetínica, pues aparentemente no se observa en cianinas con cadenas más cortas.

El trabajo fue sustentado por el PID-CONICET N° 3973/92.

Referencias

1. Walworth, V. K.; Mervis, S. H. *Imaging Processes and Materials*; Sturge, J., Walworth, V., Shepp, A. Eds.; Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. Dienes, A., Shank, C. V. and Trozzolo, A. M., in: *Creation and detection of Excited States*, Vol.2, ed. W. R. Ware (Dekker, New York, 1974) ch.4
3. Waggoner, A. *J. Membrane Biol.* **27**, 317 (1976).
4. Tocho, J.O.; Duchowicz, R.; Scaffardi, L.B.; Bilmes, G.M.; Di Paolo, R.; Murphy, M. *Trends in Physical Chemistry* **3**, 31 (1992)
5. Ruliere, C. *Chem. Phys. Lett.* **43**, 303 (1976).
6. Ponterini, G., Momicchioli, F. *Chem. Phys.* **151**, 111 (1991).
7. Razumova, T.K.; Tarnovskii, A. N. *Opt. Spectrosc.* **73** (1992) 6.
8. Di Paolo, R. E.; Scaffardi, L.; Duchowicz, R.; Bilmes, G. *J. Chem. Phys.* (enviado)
9. Bilmes, G.M.; Tocho, J.O.; Braslavsky, S. E. *J. Phys. Chem.* **93**, 6696 (1989).
10. Goldberg, D. E. *Genetic Algorithms in Search Optimization, and Machine Learning*, Reading, MA: Addison-Wesley (1989).