

DETERMINACION DE PARAMETROS FOTOFISICOS DE CIANINAS UTILIZANDO DISTINTAS TECNICAS. APLICACION AL DODCI.

R.Duchowicz, L.Scaffardi, R.E.Di Paolo y J.O.Tocho.
Centro de Investigaciones Opticas, C.C. 124, 1900 La Plata.

Fueron desarrolladas un conjunto de técnicas de fluorescencia y de absorción para la determinación de parámetros fotofísicos de cianinas fotoisomerizables. La aplicación de estas técnicas, tales como fluorescencia saturada, fluorescencia por doble excitación y absorción en función de la temperatura al caso específico del DODCI, permitió estudiar particularmente el estado excitado del fotoisómero y sus procesos de decaimiento. Se obtuvieron la eficiencia de fluorescencia y el tiempo de vida del fotoisómero en función de la temperatura. Se determinó la energía de activación y el factor pre-exponencial de los procesos de decaimiento no radiactivos. Se registró por primera vez el espectro de fluorescencia de la forma isomérica transiente, libre de la emisión de la especie normal.

INTRODUCCION

Existen distintas moléculas orgánicas que sufren cambios conformacionales importantes bajo excitación óptica. Entre ellas se encuentran las cianinas, que han sido intensivamente estudiadas en los años recientes debido a su interés tecnológico como medio activo en láseres, como absorbente saturable en sistemas láser de pulsos cortos, y por contar con la presencia y actividad de estructuras basadas en polienos, existentes en una amplia variedad de sistemas fotobiológicos naturales.

DODCI (ioduro de 3-3' dietiloxadicarbocianina) presenta fotoisomerización reversible, siendo este proceso el principal mecanismo de desactivación no radiactiva de los estados excitados de ambos conformeros: normal (N) y fotoisomérico (P).

Con el objeto de completar el modelo de fotoisomerización fueron realizadas medidas de absorción y emisión fluorescente de las dos especies, usando etanol como solvente y utilizando diferentes técnicas experimentales.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

La figura 1 muestra el esquema de niveles y los parámetros cinéticos involucrados en los procesos fotofísicos, representando básicamente el modelo de Rulliere¹. Las características del sistema determinan que los espectros de absorción y emisión de ambas especies se hallen solapados² (fig.2), lo que dificulta la obtención de información de la especie transitoria.

Debido a esto último, fue necesario desarrollar técnicas adecuadas a la determinación de los distintos parámetros.

a) Determinación del espectro de fluorescencia del estado P_1 .

La fig.3 muestra el dispositivo experimental para la detección de la señal fluorescente con excitación continua y pulsada. Se utilizó como muestra una solución de DODCI 3×10^{-6} M, circulando a través de una cubeta de fluorescencia standard en un baño termostatzado. Excitando en forma continua con alta fluencia en 570 nm, se logró poblar significativamente el estado fundamental del fotoisómero a partir de la especie normal y del pasaje $N_1 \rightarrow P_0$ (ver fig. 1).

Dado que la absorción del fotoisómero en esta longitud de onda es pequeña, el espectro de emisión fluorescente obtenido corresponde a la forma normal (fig. 4a). Excitando simultáneamente en forma pulsada ($\Delta t = 1 \mu s$, $E < 100 \mu J$) en 640 nm, donde la absorción del fotoisómero es mucho mayor que la del normal, fue posible obtener el espectro de fluorescencia de P_1 (fig. 4b) detectando la señal pulsada. La fig. 4c corresponde a la señal resultante al excitar sólo con el láser pulsado. La fig. 2d muestra el espectro de fluorescencia corregido obtenido en este trabajo.

b) Determinación de eficiencia y tiempo de vida en función de la temperatura.

Con el mismo esquema experimental fue medida la intensidad de la emisión fluorescente del fotoisómero en función de la temperatura, a fin de determinar la dependencia de la eficiencia con este parámetro. Comparando a temperatura ambiente esta emisión con la de la forma normal del DTDCI ($\Phi_f = 0.33$) en similares condiciones, se obtuvo un valor absoluto de

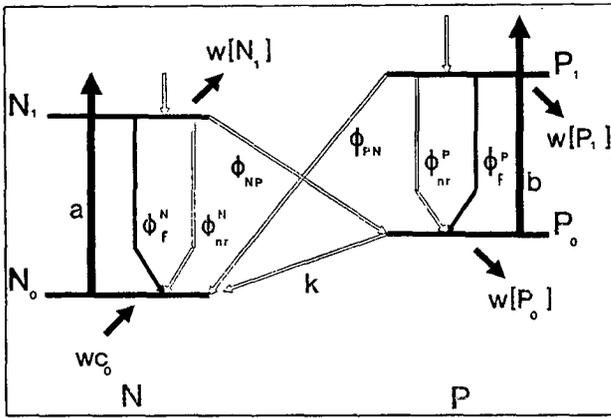


Figura 1: Esquema de cuatro niveles utilizado para la interpretación del sistema fotocromico. *a*, *b*, constantes de velocidad de absorción ($a = I \cdot \sigma_N$); *k*, constante de velocidad del proceso $P_0 \rightarrow N_0$; *w* velocidad de circulación de la muestra; Φ_r^N y Φ_r^P , eficiencias cuánticas de fluorescencia; Φ_{NP} y Φ_{PN} , eficiencias cuánticas de fotoisomerización; Φ_{nr}^N y Φ_{nr}^P , eficiencias cuánticas de decaimientos no radiativos directos.

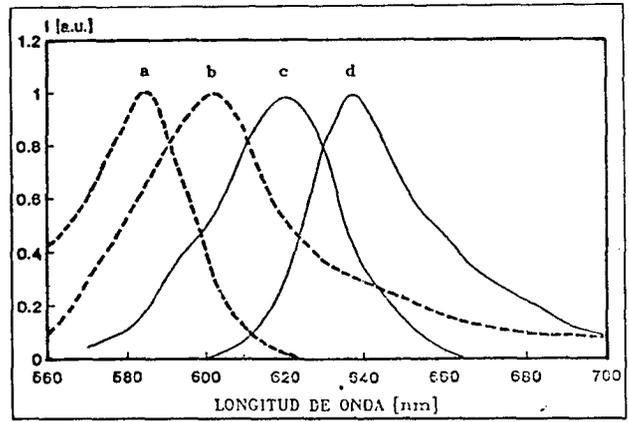


Figura 2: Espectros (normalizados) de: a) absorción de la especie normal (σ_N), b) emisión de la especie normal, c) absorción del fotoisómero (σ_p), d) emisión del fotoisómero.

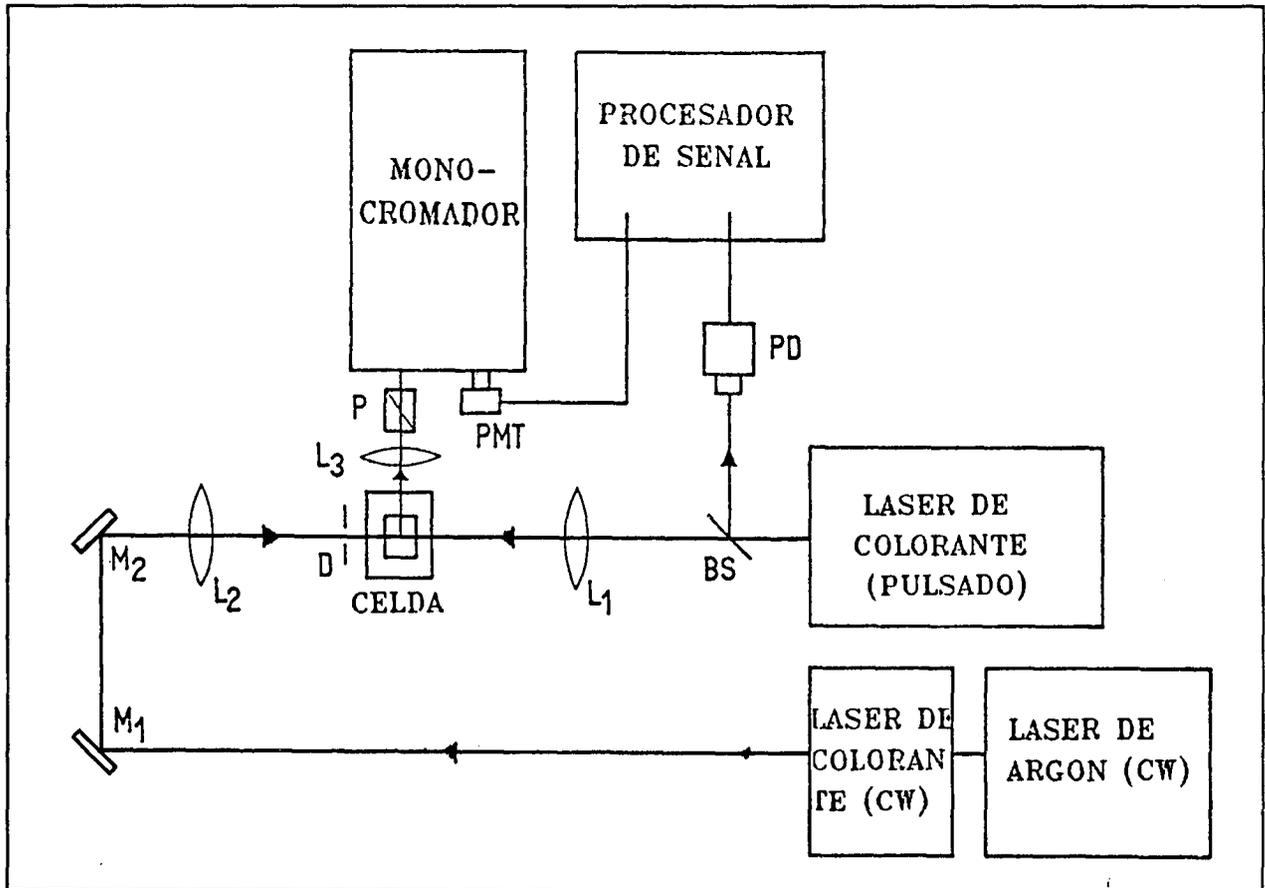


Figura 3: Esquema experimental para la detección fluorescente. L_1, L_2, L_3 : lentes; *P*, polarizador; PMT, fotomultiplicador; PD, fotodiodo; BS, divisor de haz; M_1, M_2 , espejos.

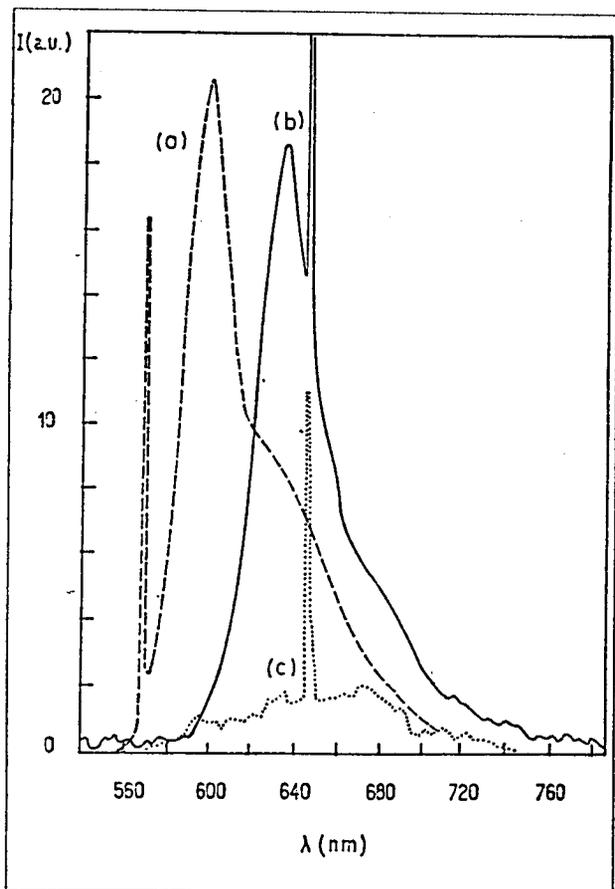


Figura 4: Espectros de emisión no corregidos de DODCI en etanol obtenidos respectivamente con excitación: a) continua, b) continua + pulsada y c) pulsada.

la eficiencia $\Phi_f^P = 0.087$. Utilizando la fórmula de Strickler y Berg³, y a partir de los espectros de la fig. 2, se calculó el tiempo de vida radiativo (τ_0^P). Con estos datos, fue determinada la dependencia de la constante de decaimiento con la temperatura (fig. 5a), vinculada directamente con el tiempo de vida (fig. 5b).

c) Determinación de la velocidad de retroisomerización K_{PN}^P : obtención de la energía de activación y del factor pre-exponencial.

Excitando con un láser continuo con alta fluencia en 625 nm, fue posible analizar simultáneamente las emisiones fluorescentes de ambas especies en función de la temperatura (fig. 6). A partir del modelo fotoisomérico⁴ y de los resultados obtenidos, se calculó la energía de activación $E = 5.45 \pm 0.55$ Kcal/mol y el coeficiente pre-exponencial $A = 6.8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, correspondientes a la velocidad de isomerización del estado P_1 . $K_{PN}^P(T) = A \exp(-E/K_B T)$, siendo $K_{PN}^P = \Phi_{PN}^P / \tau_f^P$.

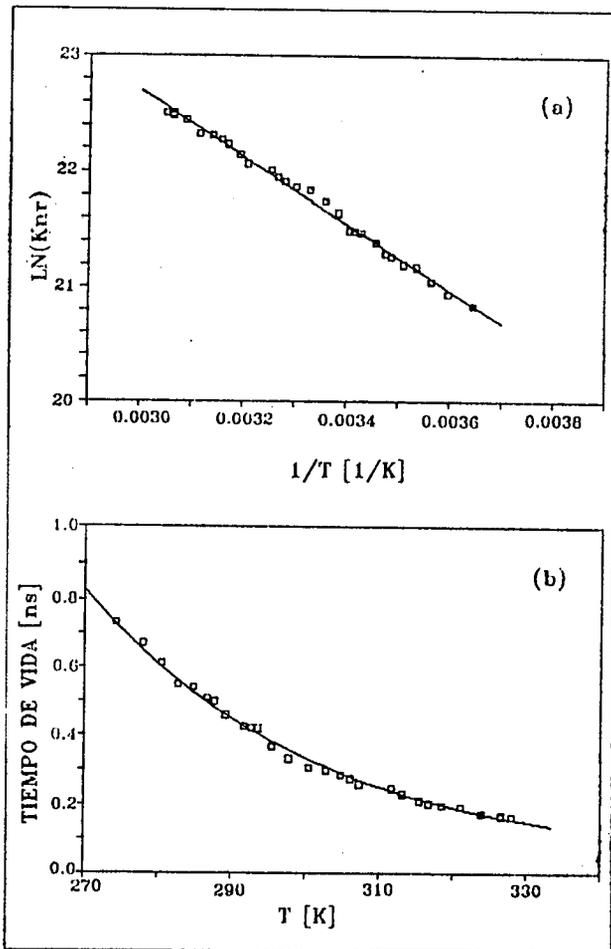


Figura 5: La fig. 5a muestra la dependencia de la constante de decaimiento no radiativo con la temperatura: $K_{nr}(T) = \tau_0^{-1} \cdot ((\Phi_f^P)^{-1})$, siendo τ_0 el tiempo de vida radiativo ($K_r = \tau_0^{-1}$). En la figura 5b se observa la dependencia del tiempo de vida del fotoisómero con dicho parámetro. $\tau_f^P = \Phi_f^P \cdot \tau_0^P$

d) Determinación de la población $[P_0]$ en función de la temperatura

La población obtenida al excitar la muestra en 570 nm con alta fluencia proveniente de un láser de colorante continuo (fig. 7), puede ser monitoreada con un láser cw de baja intensidad en la zona de absorción del fotoisómero. En este caso hemos utilizado un láser de HeNe (632.8nm). El haz del primero fue "chopeado" para poder obtener una diferencia entre las intensidades transmitidas I_T con y sin población inducida ($I_0 =$ intensidad incidente).

$$I_T = I_0 e^{-\alpha} \quad \alpha = \text{coeficiente de absorción} = [P_0] \cdot \sigma_p \cdot l$$

$$I_0 - I_T = I_\alpha \quad \text{luego } \alpha = -\ln((I_0 - I_\alpha)/I_0)$$

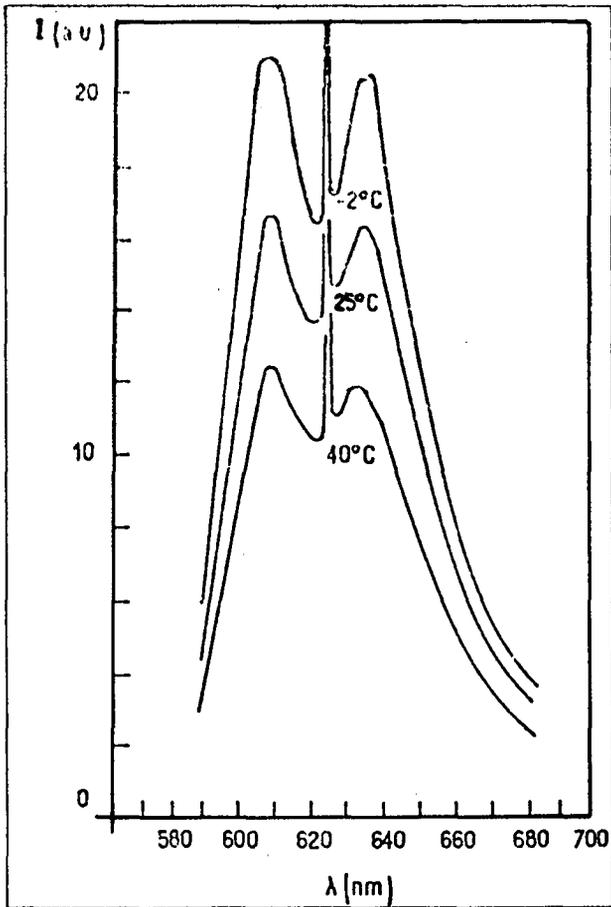


Figura 6: Espectros de emisión fluorescente del DODCI excitado con alta fluencia en 625 nm, en función de la temperatura.

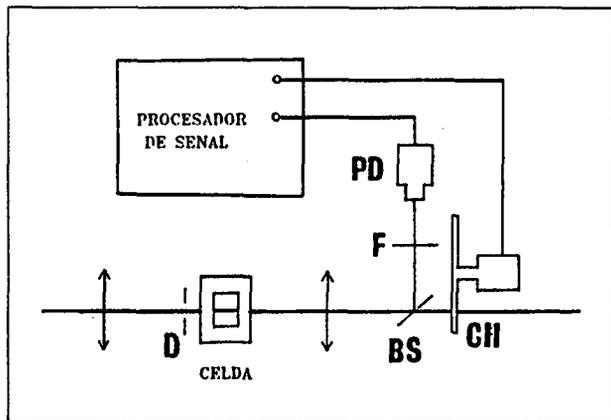


Figura 7: Esquema experimental para estudiar la absorción; BS, divisor de haz; CH, chopper; F, filtro; PD, fotiodio.

Del esquema de niveles y el correspondiente sistema de ecuaciones para régimen estacionario, la población P_0 puede ser expresada como⁵:

$$\frac{[P_0]}{C_0} = \frac{\Phi_{NP} \cdot a}{(\Phi_{NP} + \Phi_{PN} \cdot B) \cdot a + k + w}$$

donde c_0 es la concentración total y $B = \sigma_P / \sigma_N$.

La fig. 8 muestra la dependencia de $[P_0]$ respecto de la temperatura. La línea llena corresponde al cálculo realizado con la expresión anterior.

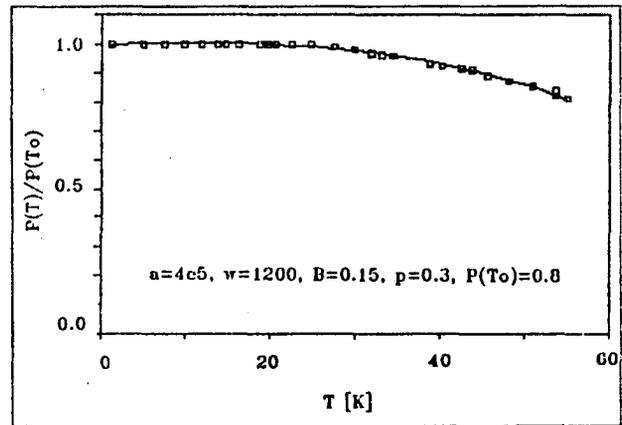


Figura 8: Dependencia de la población del estado fundamental del fotoisómero $[P_0]$ en función de la temperatura.

e) Determinación de la población $[P_0]$ en función de la longitud de onda de la excitación.

En el límite de alta fluencia de excitación, la expresión anterior se reduce a:

$$\frac{[P_0]}{c_0} = \frac{\Phi_{NP}}{\Phi_{NP} + B \cdot \Phi_{PN}} = \frac{1}{1 + p \cdot B}$$

con $p = \Phi_{PN} / \Phi_{NP}$. La figura 9 muestra los resultados obtenidos de $[P_0]$ relativa a $[P_0](\lambda_{B=1})$, tomando $p = 0.3 = \text{cte}$, confirmando la independencia de este parámetro con la longitud de onda, lo que contradice un resultado reciente obtenido por Baumler y Penzkofer⁶.

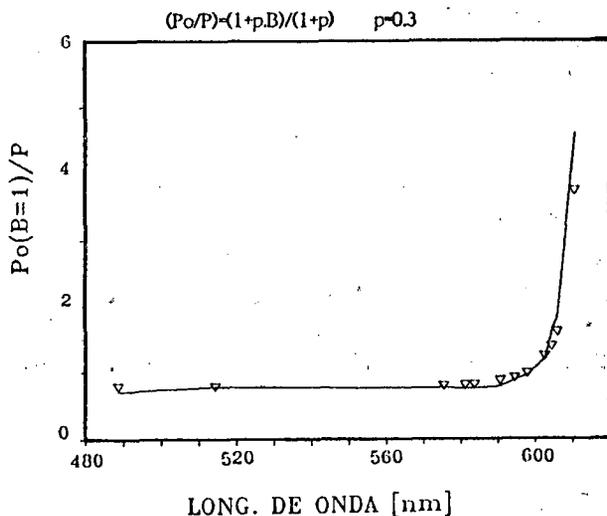


Figura 9: Dependencia de la población del estado fundamental del fotoisómero $[P_0]$ en función de la longitud de onda.

CONCLUSIONES

El desarrollo de técnicas adecuadas, que involucran generalmente más de un láser, permitió obtener información de la especie transitoria minimizando la influencia de la forma normal. De esta manera se obtuvo el espectro fluorescente, la eficiencia de fluorescencia, el tiempo de vida y la población del estado

fundamental en función de la temperatura. Excitando continuamente con alta fluencia fue posible obtener datos de la barrera de potencial que influencia el proceso de retroisomerización (k_{RN}). A partir de medidas de absorción con alta excitación se logró obtener la población $[P_0]$ en función de la longitud de onda de excitación y comprobar el modelo fotoisomérico.

El trabajo se realizó con el apoyo del CONICET (PID No. 3-060100/88) y la CICPBA. El Licenciado Roberto Emir Di Paolo es Becario de Estudio de la CICPBA. Los restantes autores son miembros de la Carrera del Investigador Científico del CONICET.

REFERENCIAS

1. C.Rullière. *Chem.Phys.Letters*, **46** (1976) 303.
2. G.M.Bilmes, J.O.Tocho y S.E.Braslavsky. *The Journal of Physical Chemistry*, **92** (1988) 5958.
3. S.J.Strickler y R.A.Berg. *The Journal of Chemical Physics*, **37** (1962) 814.
4. L.Scaffardi, G.M.Bilmes, D.Schinca y J.O.Tocho. *Chem. Phys. Letters* **140** (1987) 163.
5. P.F.Aramendia, R.Duchowicz, L.Scaffardi y J. O.Tocho. *The Journal of Physical Chemistry*. **94** (1990) 1389.
6. W. Baumler y A. Penzkofer. *Chemical Physics* **142** (1990) 431.