

FOTOFISICA DE COLORANTES POLIMETINICOS: ESTUDIO DEL DTCI

R.E. Di Paolo*, L Scaffardi#, G.M. Bilmes** y R. Duchowicz#

Centro de Investigaciones Opticas, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, (CIC) y CONICET, C.C. 124, 1900 La Plata.

Continuando con el estudio de colorantes polimetínicos, se analizan las propiedades fotofísicas y los parámetros espectroscópicos del ioduro de 3-3'- dietiltiacarbocianina (DTCI).

Esta molécula es utilizada en láseres de colorantes y, al igual que otras cianinas, presenta una dinámica de isomerización reversible con un isómero cuya vida media es aproximadamente de 10 ms. a temperatura ambiente. Los espectros de absorción de la forma estable y del isómero son semejantes y se superponen en la misma región espectral. A su vez, los espectros de fluorescencia no presentan variaciones con la energía y la longitud de onda de excitación. La obtención de información y la determinación de parámetros presenta, en estos casos, un alto grado de dificultad.

Hemos desarrollado una combinación de técnicas láser que involucran métodos de detección y de análisis por absorción y fluorescencia en función de la potencia de excitación, que permite estudiar el comportamiento relativo de la especie fotoisomérica respecto de la normal.

Se discute la dinámica de desactivación del primer singlete excitado del fotoisómero, su espectro de absorción y valores de diversos parámetros cinéticos de esta especie, tales como eficiencias cuánticas de isomerización, eficiencia cuántica de fluorescencia y sección eficaz de absorción del fotoisómero.

INTRODUCCION

El comportamiento fotofísico del DTCI es un

ejemplo de la reacción $N \xrightleftharpoons[k, h\nu]{h\nu} P$, donde N es la

forma estable y P es un isómero de corta vida fotoinducido. Esta transformación involucra la interacción térmica entre los estados fundamentales de ambas especies.

La mayor dificultad en el estudio del DTCI es el fuerte solapamiento que presentan las secciones eficaces de absorción y fluorescencia de ambas especies, lo que impide analizarlas separadamente. Para resolver este problema, se desarrollaron técnicas basadas en estudios de absorción y fluorescencia en condiciones de equilibrio fotoestacionario, que permitieron determinar parámetros fotofísicos y propiedades espectroscópicas de esta molécula. Medidas realizadas a diferentes fluencias, desde bajos niveles donde la población de la especie fotoisomérica P es despreciable, hasta altos niveles, donde la población del estado fundamental de P (P_0) llega a su valor máximo (saturación), permiten estudiar el comportamiento relativo de la especie fotoisomérica respecto de la normal. Dicho

análisis está basado en el modelo de fotoisomerización esquematizado en la figura 1. Mediante un sistema de ecuaciones sencillo se puede evaluar la distribución de población de cada nivel en función de la fluencia de excitación, lo que permite ajustar los resultados obtenidos con las técnicas anteriormente mencionadas.

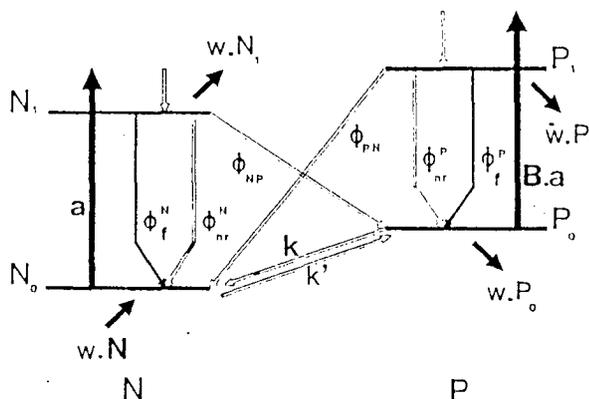


Figura 1: Sistema de cuatro niveles usado en la interpretación del sistema fotocromico. Los canales de activación-desactivación están indicados por constantes cinéticas (a, Ba, k) o por potencias cuánticas (Φ_1 , Φ_{NP} , Φ_{PN}).

* Becario CIC

Investigador CONICET

** Investigador CIC

A partir de las ecuaciones de "rate" correspondientes al esquema de la figura 1 [1,2], para el caso estacionario, es posible expresar la fracción de población transferida al estado fundamental del fotoisómero S_0^P al excitar la muestra con una dada fluencia:

$$x_p = P_0 / N = ((1 + p.B) + a_s / a)^{-1} \quad (1)$$

donde

$$p = \Phi_{PN} / \Phi_{NP} \quad (2)$$

$$a_s = (k + w) / \Phi_{NP} \cdot (1 + p.B) \quad (3)$$

N es la población de la muestra y $B = \sigma_p / \sigma_N$ es la relación de secciones eficaces de absorción evaluadas para la longitud de onda de bombeo.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

1. Medidas de absorción

La técnica de absorción es conocida como muy sensible para el monitoreo de bajas concentraciones de especies conocidas o para caracterizar especies desconocidas. El fotoequilibrio de las especies fotoisoméricas está relacionado con la fluencia de excitación y con los parámetros cinéticos del sistema. Esta relación puede ser analizada a través de medidas de absorción.

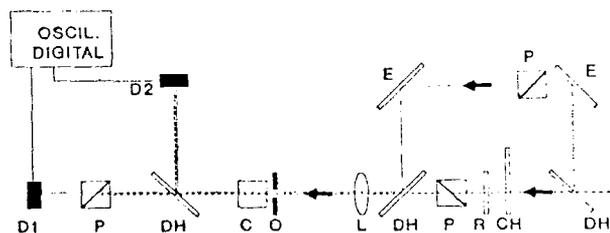
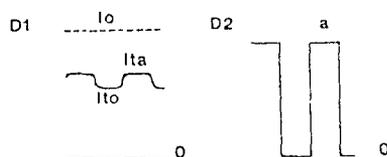


Figura 2: Absorción, esquema experimental: E, espejos; DH, divisores de haz; CH, *chopper*; R, rotador de polarización; P, polarizadores; L, lentes; O, orificio calibrado; C, celda de flujo; D1, D2, fotodiodos. Inserto en la figura muestra señales típicas detectadas en D1 y D2 (ver explicación en el texto).

El esquema experimental de la figura 2 muestra el dispositivo utilizado. Básicamente nos permite estudiar cambios en la absorbancia de la muestra. El haz de un láser *chopeado* de longitud de onda λ e intensidad I^e produce una población fotoestacionaria modulada S_0^P . Una muestra de este láser antes de ser *chopeado* de intensidad $I \ll I^e$ permite monitorear los cambios de absorción producidos. Utilizando polarizaciones perpendiculares entre ambos haces, es posible mediante el uso adecuado de polarizadores detectar la señal transmitida de cada haz separadamente. D₁ detecta la intensidad del haz de prueba, mientras que D₂ la señal *chopeada* I^e .

Los coeficientes de absorción son obtenidos midiendo la intensidad transmitida:

$$\alpha_0 = (1/l) \cdot \ln (I/I_0) \text{ sin excitación}$$

$$\alpha_s = (1/l) \cdot \ln (I/I_s) \text{ con excitación}$$

I es la intensidad del haz incidente. I_0 e I_s son las intensidades transmitidas en ambos casos. En la parte superior de la figura 2 se muestran las señales típicas obtenidas en D₁ y D₂. Los coeficientes de absorción pueden ser expresados por:

$$\alpha_0 = M \sigma_N$$

$$\alpha_s = N_0 \sigma_N + P_0 \sigma_P$$

donde σ_N σ_P son las secciones eficaces de absorción de las especies N y P respectivamente. A partir de las últimas ecuaciones podemos escribir la siguiente relación:

$$(\alpha_0 - \alpha_s) / \alpha_0 = (B-1) \cdot x_p$$

y utilizando (1) - (3) obtenemos:

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_0 - \alpha_s} = \frac{1 + p.B}{B-1} + \frac{k+w}{(B-1) \cdot \Phi_{NP}} \cdot \frac{1}{a} \quad (4)$$

Esta última representa una línea recta cuando es representada en función de $1/a$. A partir de esta representación, la excitación en diferentes longitudes de onda permite obtener los valores de p , B y Φ_{NP} , siempre que $(k+w)$, la velocidad de desactivación de S_0^P , sea conocida. Este último valor puede conocerse a partir de la modulación resuelta en tiempo de la señal de absorción (ver fig. 2).

La figura 3 muestra los valores experimentales

obtenidos para una solución en etanol a baja concentración ($2 \cdot 10^{-6}$ M). Los signos de la ordenada al origen y de la pendiente de la recta obtenida en cada caso dependen del signo del factor (B-1). Debido a la fuerte dependencia de las constantes fotofísicas con la temperatura y la velocidad de flujo, es necesario tener especial cuidado en el control de estos parámetros. El mejor ajuste de estas medidas experimentales se alcanza con $p = 0.79$, $\Phi_{NP} = 0.82$, $B(514) = 1.15$, $B(557) = 0.6$, $B(562) = 0.55$.

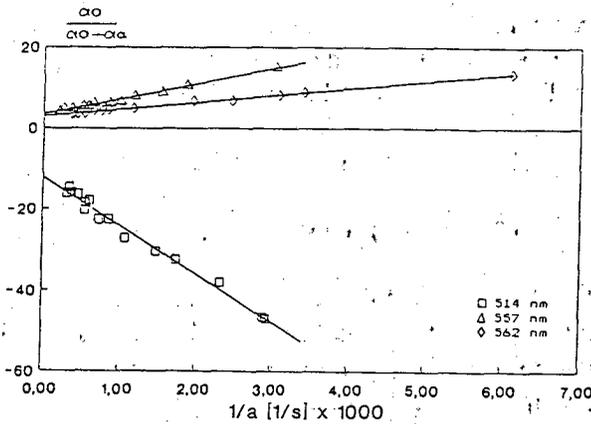


Figura 3: Valores experimentales obtenidos a partir de la técnica de absorción, ajustados con la ecuación 4.

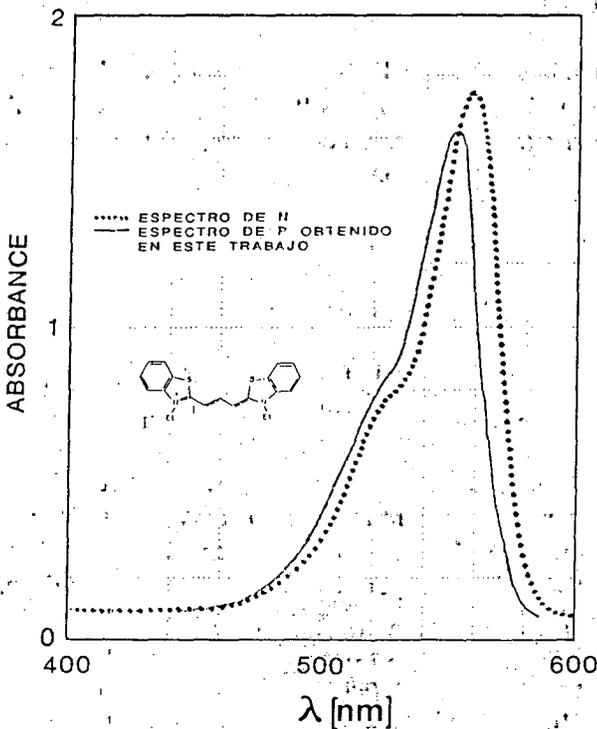


Figura 4: Espectros de absorción del DTCl

En la figura 4 pueden verse los espectros de absorción de la especie normal (medido con un espectrofotómetro Beckman DU-65) y el del fotoisómero calculado a partir de los resultados de B obtenidos en este trabajo.

2. Medidas de fluorescencia

En la figura 5 puede verse el arreglo experimental para la detección de la emisión fluorescente. El cociente entre la eficiencia cuántica de fluorescencia de la especie fotoisomérica y aquella de la especie normal, puede ser obtenida a partir de medidas de fluorescencia con diferentes fluencias de excitación.

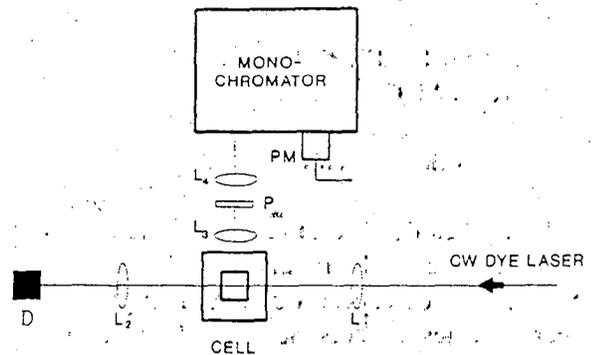


Figura 5 Fluorescencia, esquema experimental: L_1 , L_2 , L_3 y L_4 , lentes; D, detector; P, polarizador, PM, fotomultiplicador.

La intensidad de fluorescencia total es:

$$I_f = \Phi_f^N \cdot a \cdot N_0 + \Phi_f^P \cdot a \cdot B \cdot P_0$$

Usando la condición $N = N_0 + P_0$ y la ecuación 1, ésta puede ser reescrita como:

$$\frac{I_f}{a} = K \frac{(1 + G \cdot a/a_s)}{(1 + a/a_s)} \quad (5)$$

donde K es una constante de proporcionalidad $G = \frac{p+1}{p+1/B}$, con $f = \Phi_f^P / \Phi_f^N$, p y B como fueron definidas antes. Esta última ecuación contiene tres parámetros ajustables: K, G y a_s . K depende de factores tales como sensibilidad del fotomul-

tiplicador, geometría usada, longitud de onda y no brinda información útil. a_s , obtenido a partir de las medidas de fluorescencia, tiene menos precisión que cuando se obtiene de medidas de absorción. La información más útil está contenida en el factor G. Teniendo p y B de las medidas de absorción, G permite obtener f. Los valores medidos son mostrados en la figura 6. El parámetro a_s representa el valor de la fluencia de bombeo para el cual la población P_0 alcanza el valor medio de aquel que se obtiene en alta fluencia. El valor de G corresponde al límite del cociente normalizado I_f/a cuando $a \gg a_s$. Como resultado fue obtenido un valor de $f \leq 0.05$ y dado que $\Phi_f^N = 0.07$ a 20 °C la eficiencia de fluorescencia para el fotoisómero es $\Phi_f^P \leq 0.004$.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Una fuerte superposición de los espectros de absorción de ambos isómeros del DTDCI fue observada en este trabajo. La constancia en la forma de la emisión fluorescente frente a cambios en la fluencia de excitación o en la temperatura de la muestra, hallado en mediciones adicionales, no se puede asignar a este hecho sino a que la emisión del fotoisómero es despreciable aún respecto al bajo valor de eficiencia de emisión de la especie normal $\Phi_f^N = 0.07$, $\Phi_f^P < 0.004$ a temperatura ambiente. El comportamiento global de esta molécula es muy similar a otra cianina, DTDCI, si bien los parámetros propuestos para ambos no son equivalentes [3].

La combinación de técnicas utilizadas en este estudio permitió resolver completamente el sistema con una buena precisión, muy difícil de obtener en estos casos.

Como resultado de los ajustes de los valores experimentales también surgen los valores de las eficiencias de isomerización a 20 °C $\Phi_{NP} = 0.8$ y $\Phi_{PN} = 0.64$.

El trabajo se realizó con el apoyo del CONICET (PID N° 3-060100/88) y de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

REFERENCIAS

1. P. Aramendia, R. Duchowicz, L. Scaffardi and J.O. Tocho, The Journal of Physical Chemistry,
2. R. Duchowicz, L. Scaffardi, R.E. Di Paolo and J.O. Tocho, The Journal of Physical Chemistry, será publicado en marzo de 1992.
3. G. M. Bilmes, J. O. Tocho and S. Braslavsky; The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93, 6696.

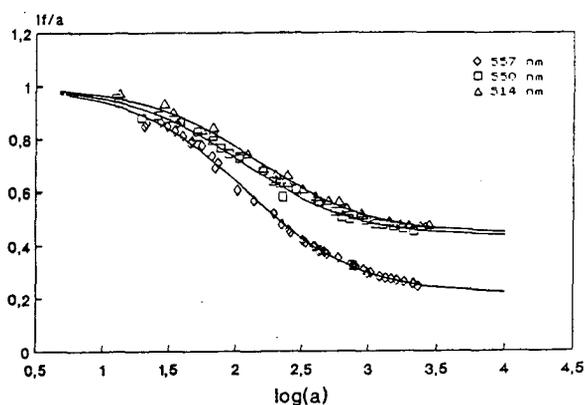


Figura 6: Valores experimentales obtenidos a partir de la técnica de fluorescencia, ajustadas con la ecuación 5.

CEILAP
 CITEFA - CONICET
 ZUFRIATEGUI Y VARELA
 1603 VILLA MARTÍN
 REPUBLICA ARGENTINA