

FOTOFÍSICA DEL IODURO DE 3, 3'-DIETILTIADICARBOCIANINA (DTDCI)

L. Scaffardi,* R. Duchowicz,*

Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata y
Centro de Investigaciones Ópticas, CIOP (CONICET, CIC).

R. E. Di Paolo**

Centro de Investigaciones Ópticas, CIOP (CONICET, CIC),
Casilla de Correo 124, (1900) La Plata

El DTDCI presenta un fuerte solapamiento de las secciones eficaces de absorción y fluorescencia de sus especies isoméricas, lo cual constituye un serio inconveniente a la hora de determinar parámetros vinculados con la cinética de transformación del fotoisómero. En este trabajo se muestran resultados de la aplicación de las técnicas de absorción y fluorescencia saturada para la determinación de la eficiencia cuántica de isomerización y de la relación de secciones eficaces de absorción de ambas especies.

DTDCI molecule presents isomeric species with high overlapping of both fluorescence and absorption cross sections. This fact complicates the determination of parameters associated to the photoisomeric species. This work shows the results obtained for the back-isomerization quantum yield and the ratio between the absorption cross sections of both species by using saturated absorption and fluorescence techniques.

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas de cianinas polimetínicas son de gran interés teórico y experimental por su conexión con diferentes áreas de relevancia científica y tecnológica. Es bien conocido que bajo excitación luminosa estos colorantes normalmente producen una especie inestable conocida como "fotoisómero", *P*. Esta especie transiente relaja casi siempre de manera reversible a la forma normal, *N*. El tiempo de vida de ambas especies de estas moléculas y otros parámetros cinéticos y espectroscópicos dependen fuertemente de la temperatura y propiedades del solvente.

Se analizan las propiedades fotofísicas y los parámetros espectroscópicos del ioduro de 3-3'-dietiltiadicarbonina (DTDCI), (Fig. 1).

Tal como ocurre en el caso de las cianinas DTCl¹ y el DOCl², la mayor dificultad que presenta el estudio del DTDCI es el fuerte solapamiento existente entre las secciones eficaces de absorción y fluorescencia de ambas especies, lo que impide analizarlas separadamente. Se determinaron propiedades espectroscópicas y parámetros fotofísicos de esta molécula utilizando técnicas basadas en estudios de absorción y fluorescencia en condiciones de equilibrio fotoestacionario^{3,4}. El análisis que se realiza

está basado en un modelo de fotoisomerización de cuatro niveles con conexiones entre isómeros¹⁻⁵.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

A) MEDIDAS DE ABSORCIÓN

El esquema experimental de la Fig. 2 muestra el dispositivo utilizado. Éste permite estudiar simultáneamente cambios en la absorbancia y la fluorescencia de la muestra respecto de la fluencia de excitación.

D_1 detecta la intensidad del haz de prueba,

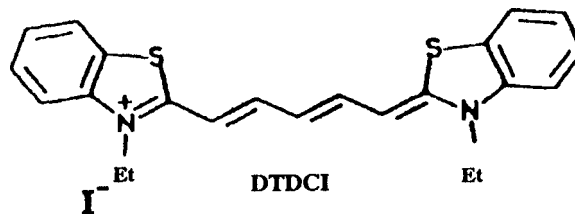


Fig. 1: Estructura del DTDCI.

*Investigador CONICET

**Becario CICBA

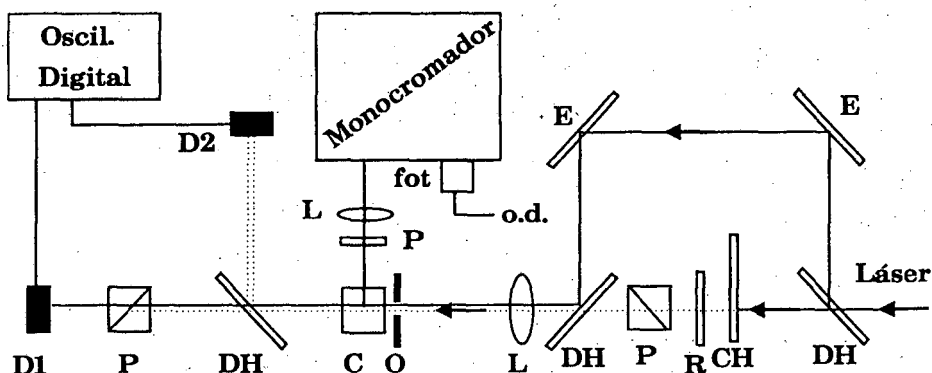


Fig. 2: Esquema experimental para la medida simultánea de absorción y fluorescencia: E, espejos; DH, divisores de haz; CH, choper; R, rotador de polarización; P, polarizadores; L, lentes; O, orificio calibrado; C, celda de flujo; D1, D2, fotodiodos; Fot, fotomultiplicador.

mientras que D_2 , el haz de excitación modulado mecánicamente. Los coeficientes de absorción son obtenidos midiendo la intensidad transmitida.

La variación relativa del coeficiente de absorción puede expresarse como sigue:

$$(\alpha_o - \alpha_s) / \alpha_o = (B-1) x_p \quad (1)$$

donde $B = \sigma P / \sigma N$ (σN y σP son las secciones eficaces de absorción de las especies N y P respectivamente) y x_p es la fracción de fotoisómero producida. Otra forma de expresar la relación anterior es:

$$\frac{\alpha_o}{\alpha_o - \alpha_s} = \frac{1 + pB}{B-1} + \frac{k+w}{(B-1)\Phi_{NP}a} \quad (2)$$

donde $p = \Phi_{PN} / \Phi_{NP}$, Φ_{NP} es la eficiencia de isomerización correspondiente al pasaje del estado excitado de la especie normal al fundamental del fotoisómero, a es la fluencia de excitación, k es la velocidad de retroisomerización desde el estado fundamental del fotoisómero al fundamental del normal y w , la velocidad de circulación de la muestra.

Esta última ecuación representa una línea recta cuando es graficada 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} .

La Fig. 3 muestra los valores experimentales obtenidos excitando con un láser de colorante (DCM) en 652 nm, una solución en metanol de baja concentración ($2 \cdot 10^{-6}$ M). El mejor ajuste de estas medidas experimentales se obtiene para $p = 0.39$, cuando utilizamos un valor de $B(652) = 0.63$ tomado de la referencia (6).

B) MEDIDAS DE FLUORESCENCIA COMBINADAS CON ABSORCIÓN

La intensidad de fluorescencia total es:

$$I_f = \Phi_f^N \cdot a \cdot N_o + \Phi_f^P \cdot a \cdot B \cdot P_o \quad (3)$$

y escrita en función de x_p :

$$(I_f / a - K) / K = (B \cdot f - 1) x_p \quad (4)$$

donde $f = \Phi_f^P / \Phi_f^N$ (Φ_f es la eficiencia de fluorescencia) y K una constante.

El cociente de las ecuaciones 1 y 4 resulta en un valor constante e igual a:

$$\frac{(\alpha_o - \alpha_s) / \alpha_o}{(I_f / a - K) / K} = \frac{(B-1)}{(B \cdot f - 1)} \quad (5)$$

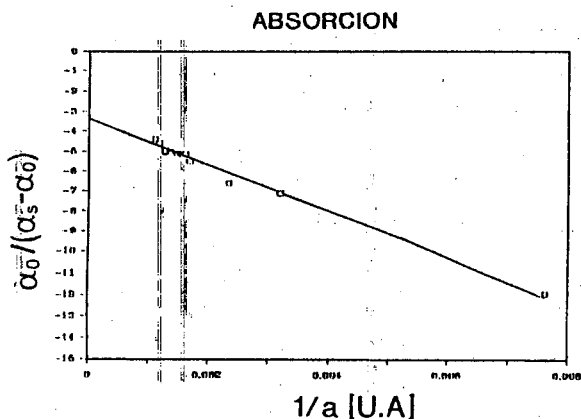


Fig. 3: Valores experimentales obtenidos usando la técnica de absorción, ajustados con la ec. (2).

La Fig. 4 muestra los resultados obtenidos en dos longitudes de onda. Dado que f no depende de la longitud de onda de excitación, usando B (652 nm) fue posible determinar B (632 nm) = 0.75. Este resultado se corresponde muy bien con aquél que aparece en un trabajo previo⁶.

III. CONCLUSIONES

Al igual que otras moléculas estudiadas anteriormente con estas técnicas (DODCI⁷, DTCI¹) cuyos resultados fueron presentados en reuniones anteriores, el comportamiento del DTDCI, más parecido en sus características espectroscópicas al DTCI que al DODCI, muestra una fuerte superposición de los espectros de absorción de ambas especies. Este hecho que había sido observado en un trabajo previo⁶, fue confirmado con el empleo de las técnicas desarrolladas en este estudio.

Como resultado de los ajustes de los valores experimentales y usando un valor de $\Phi_{NP} = 0.5$ ⁶, la eficiencia de isomerización a 20°C Φ_{PN} resultó ser igual a 0.19.

La medida simultánea de absorción y fluores-

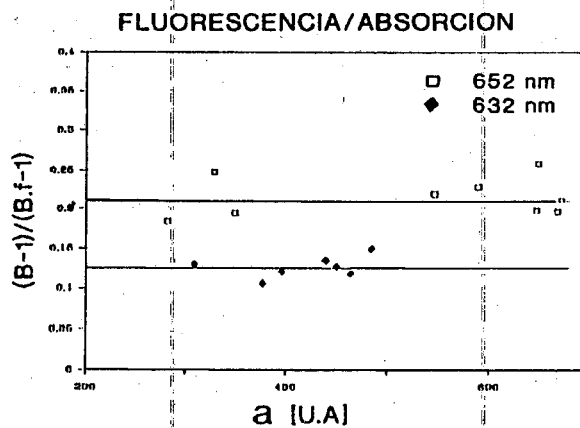


Fig. 4: Valores experimentales del coeficiente fluorescencia / absorción obtenidos para dos longitudes de onda diferentes (652 y 632 nm).

encia nos brinda información de la molécula, independientemente de la fluencia de excitación. Ésto permite obtener con una buena precisión, los coeficientes de absorción de la especie fotoisomérica para distintas longitudes de onda, pudiéndose luego reconstruir el espectro completo de sólo la especie fotoisomérica.

REFERENCIAS

1. R. E. Di Paolo, L. Scaffardi, G. M. Bilmes y R. Duchowicz. *Anales AFA*, 130 (1991).
2. C. Ponterini and M. Caselli. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 564 (1992).
3. P. Aramendia, R. Duchowicz, L. Scaffardi and J. O. Tocho; *J. Phys. Chem.* **94**, 1389 (1990).
4. R. Duchowicz, L. Scaffardi, R. E. Di Paolo and J. O. Tocho; *J. Phys. Chem.* **96**, 2501 (1992).
5. J. O. Tocho, R. Duchowicz, L. Scaffardi, G. Bilmes, R. E. Di Paolo y M. Murphy; *Trends in Physical Chemistry* **3**, 31 (1992).
6. G. M. Bilmes, J. O. Tocho and S. E. Braslavsky. *J. Phys. Chem.* **93**, 6697 (1989).
7. R. Duchowicz, L. Scaffardi, R. E. Di Paolo y J. O. Tocho. *Anales AFA*, 118 (1990).