



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS DE LA FOTODINÁMICA DE ESTADOS EXCITADOS
SUPERIORES DE COMPUESTOS POLIMETÍNICOS”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
MTRO. CÉSAR AUGUSTO GUARÍN DURÁN

TUTOR: DR. JORGE PEÓN PERALTA
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F., JUNIO 2015

“Dedicado a Dios por el amor y la sabiduría que me ha dado, a mis padres Cleo y Tano por darme la vida y por educarme como una persona de bien. A mi novia Catalina por caminar junto a mí en esta etapa de mi vida”

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar le expreso mi sincera y profunda gratitud al Dr. Jorge Peón Peralta por permitirme trabajar en su grupo de investigación, brindándome la oportunidad y las herramientas para formarme como investigador en el área de fisicoquímica y en el fascinante mundo de la espectroscopia láser.

También agradezco a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por ser la casa de estudios que me abrió las puertas para que pudiera realizar mi doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por los apoyos económicos con el proyecto 178541 y por la beca otorgada CVU/Becario 298845/227086 para realizar mis estudios de doctorado. Al PAPIIT por el proyecto IN212814 para compra de equipos y reactivos para realizar esta investigación.

A todos mis compañeros de laboratorio actuales: Rafael López, Oscar Herrera, Vianey Salas, Luis Gutiérrez, Andrés Arroyo, Frida Buitrón, Beatriz González, Mario Gutiérrez, Dr. Jesús Rodríguez y Dr. Pedro Navarro por los momentos compartidos durante todos estos años en México. También agradezco a mis compatriotas Eddy Francis Plaza, Juan Pablo Villabona, Gilma Granados y William Rodríguez, por compartir conmigo esta experiencia académica en la UNAM.

A los doctores Luis Alberto Vicente Hinestroza y Jose Jiménez Mier y Terán por sus comentarios pertinentes durante todas mis evaluaciones tutorales.

A los técnicos del laboratorio de espectrometría de masas del Instituto de Química, Ing. Q. Luis Velasco Ibarra (Jefe de sección), Dr. Francisco Javier Pérez Flores y a la Dra. María del Carmen García González por su colaboración con los experimentos de detección de los fotoproductos.

Finalmente quiero agradecer a los miembros del jurado la Dra. Alicia Negrón Mendoza, el Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, el Dr. Mayo Villagrán Muniz, el Dr. Fernando Cortés Guzmán y la Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba, por las sugerencias y correcciones al texto.

Esta investigación se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia Laser ubicado en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Jorge Peón Peralta.

Los resultados derivados de esta investigación se publicaron y presentaron en:

“Dynamics of the Higher Excited States of Cyanine Dyes. An ultrafast Fluorescence Study. Cesar A. Guarín, Juan P. Villabona-Monsalve, López-Arteaga Rafael and Jorge Peon. *The Journal of Physical Chemistry B*. 117, 7352-7362, 2013. Artículo.

“Fotodinámica de singuletes superiores de cianinas”, QUIMIUNAM, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., enero de 2014. Presentación Oral.

“Dinámica de los estados electrónicos superiores de compuestos polimetínicos”. Simposio Interno del Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., enero de 2014. Presentación Oral.

“Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes” XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Burdeos, Francia, Julio de 2014. Cartel.

“Dynamics of the High-lying Singlet Excited States of Polymethinic Compounds” 8th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects, Oaxaca, México. Octubre de 2014. Presentación Oral.

“Antenas bifotónicas moleculares para la generación fotoquímica de cromóforos altamente fluorescentes”. Simposio Interno del Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F., Junio de 2015. Cartel.

RESUMEN

Las tecnologías donde interviene la conversión de la energía de una onda electromagnética por parte de algún sistema molecular (para generar algún tipo de fotoproceso), requieren del estudio profundo de la dinámica de relajación de los estados electrónicos excitados (EEE). Un estudio detallado de todos los procesos que desactivan los EEE de moléculas (fotofísica y fotoquímica) se consigue por el uso de técnicas de espectroscopia láser con resolución temporal. Con dichas técnicas es posible determinar la escala de tiempo en que sucede la fotofísica intrínseca de la molécula excitada, y con base en los resultados obtenidos se puede evaluar si es factible emplear a la especie molecular en aplicaciones de interés actual, tales como celdas fotovoltaicas, sistemas miméticos fotosintéticos, fotosensibilizadores para terapia fotodinámica, almacenamiento óptico, microscopia de fluorescencia de alta resolución, etc.

Cuando se irradia una molécula de capa cerrada con una onda electromagnética de la frecuencia adecuada para inducir una transición electrónica hacia sus estados singuletes superiores S_n (con $n = 2, 3, 4, 5\dots$), éstos se desactivarán en algunos cuantos femtosegundos hacia el primer singulete excitado S_1 , desde donde ocurrirá emisión de fluorescencia tal y como lo propone la *regla de Kasha*. El proceso por medio del cual se desactivan los EEE S_n se denomina conversión interna (CI), la cual es de naturaleza no radiativa y cuya constante cinética k_{CI} típicamente tiene magnitudes cercanas a 10^{14} s^{-1} . La gran magnitud de este proceso de relajación de los estados superiores S_n ($n > 1$) es la razón por la cual la mayoría de los usos ópticos de moléculas orgánicas comúnmente se relacionan con el estado fluorescente S_1 (y el estado triplete T_1 generado a partir de éste), y el motivo por el cual se descartan las aplicaciones desde los diferentes EEE superiores S_n (debido a que deben competir cinéticamente contra este canal de relajación).

En este trabajo se estudió la fotodinámica de relajación electrónica de singuletes superiores S_n ($n > 1$) de un conjunto de nueve compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas, con el fin de determinar los factores estructurales que modulan la magnitud de la constante k_{CI}

en estas moléculas y que permiten que este proceso sea más lento. Moléculas con una desactivación lenta $S_n \rightsquigarrow S_1$ por conversión interna tendrán como consecuencia estados superiores S_n ($n > 1$) que permanecen excitados el tiempo suficiente para que puedan iniciar fotoprocesos de manera análoga a como sucede típicamente con el estado fluorescente S_1 .

Para generar las excitaciones y dar seguimiento a los eventos ultrarrápidos en la desactivación de los compuestos polimetínicos tipo cianinas (en la escala temporal en que ocurren las vibraciones moleculares), fue necesario usar técnicas de espectroscopia láser de pulsos ultracortos con resolución de femtosegundos. En la literatura hay pocos artículos referentes a los estados superiores S_n ($n > 1$) de cianinas y ninguno que estudie la fotodinámica de relajación electrónica con resolución de femtosegundos. Esta investigación es pionera en este sentido.

Todas las medidas de esta investigación se realizaron en disoluciones en etanol, metanol y etilenglicol HPLC y bajo las condiciones experimentales adecuadas (concentraciones en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-7} M, temperatura de 20 ± 1 °C, oscuridad, recipientes completamente cerrados, soluciones fluyendo, estabilidad de los pulsos láser, etc).

Como resultados de esta investigación se encontró que las cianinas presentan fluorescencia atípica desde el EEE superior S_2 , rompiendo así la *regla de Kasha*. Se midió directa y sistemáticamente los tiempos de decaimiento y acumulación (τ_{S_2} y τ_{S_1}) de los estados excitados superiores S_2 y del estado fluorescente S_1 , para cada una de las cianinas investigadas. Las magnitudes de las constantes de tiempo τ_{S_2} son significativamente largas (<0.2 a ~18 ps), son independientes del estado singulete superior S_n que se excita inicialmente, y no cambian ni por efecto del aumento de la viscosidad del disolvente ni por causa de que la excitación se realice por procesos monofotónicos (266 o 400 nm) o bifotónicos (800 nm). Estas medidas son consistentes con los tiempos de acumulación τ_{S_1} por conversión interna $S_2 \rightsquigarrow S_1$ medidos al detectar al estado fluorescente S_1 .

Por medio de espectroscopia estacionaria se determinaron rendimientos de fluorescencia de los estados superiores S_2 del orden de 10^{-3} , así mismo, se cuantificó la diferencia en energía

entre los estados excitados S_2 y S_1 . Con base en los resultados experimentales obtenidos por suma de frecuencias y espectroscopia estacionaria, se calcularon las constantes cinéticas de conversión interna k_{CI} para los decaimientos de los EEE superiores S_2 del conjunto de cianinas, determinando magnitudes entre 10^{12} y 10^{10} s^{-1} . Esta última es por lo menos tres órdenes de magnitud más pequeña en comparación con la constante de conversión interna de prácticamente todos los compuestos orgánicos. Se determinó que el tipo de grupo aminoaromático terminal y la longitud de la cadena polimetínica condicionan la separación energética entre los estados electrónicos S_2 - S_1 , la que a su vez gobierna el decaimiento del EEE superior S_2 . En esta investigación se sugiere que la rapidez de la desactivación por conversión interna del estado S_2 sigue la ley de la diferencia de energía entre estados electrónicos EGL (*Energy Gap Law*), debido a que se encontró un comportamiento lineal ($r^2 = 0.97$) entre la diferencia de energía $\Delta E_{S_2S_1}$ (en unidades de cm^{-1}) de los estados excitados S_2 - S_1 y el logaritmo de la constante de desactivación k_{CI} . Este comportamiento atípico en la desactivación por conversión interna en las cianinas está gobernado por el débil acoplamiento vibrónico y por la diferencia de energía entre los estados electrónicos involucrados en la desactivación.

En esta investigación se propone que la diferencia $\Delta E_{S_2S_1}$ debe ser considerada como una variable de diseño muy importante para cuando se requiera sintetizar cianinas simétricas con k_{CI} lentas (con magnitudes $<10^{11} \text{ s}^{-1}$). Moléculas diseñadas teniendo en cuenta diferencias $\Delta E_{S_2S_1}$ grandes ($\sim 1.1 \text{ eV}$, $\sim 8,870 \text{ cm}^{-1}$) implican cierta extensión en la conjugación de la cadena polimetínica y grupos aminoaromáticos donadores de densidad electrónica, lo cual es útil debido a que los procesos de absorción bifotónica (2PA) incrementan por estos factores. La elección de diferentes longitudes de cadena y grupos aminoaromáticos no sólo se refleja en que estas moléculas pueden tener tiempos de decaimiento τ_{S_2} largos o absorción 2PA considerable, sino que también permite obtener diferentes regiones de excitación tanto para procesos de absorción monofotónica como para absorción de dos fotones.

Adicionalmente, se estudiaron dos moléculas de siete carbonos metínicos (Cl-TC7 y IR780) con sustituyentes en la cadena polimetínica, ambas con un átomo de cloro en la posición

meso y un puente de seis miembros correspondiente a un ciclo alifático entre carbonos metínicos. La funcionalización de estas cianinas en la posición meso permite la síntesis de sistemas multicromóforos. El ciclo alifático brindó rigidez estructural evitando rotaciones de sus dobles enlaces y disminuyendo la desactivación por procesos de fotoisomerización. Como resultados se destaca que el compuesto cloroheptametincianina Cl-TC7 se diseñó con base en las variables aisladas a partir de esta investigación, las cuales indican que ésta presentará lenta desactivación para sus EEE superiores. La dinámica de relajación de la cianina simétrica Cl-TC7 se cuantificó por las mismas técnicas espectroscópicas usadas antes, determinando como era de esperar, tiempos de relajación largos para sus estados excitados superiores S_n , los cuales están en la escala de picosegundos (3.1 ± 0.3 ps). Con el objetivo de usar este tipo de cianinas como bloques de construcción en sistemas moleculares, se investigó una cianina análoga a la cloroheptametincianina conocida como IR780. Para la cianina IR780 también se determinaron tiempos de decaimiento largos (1.4 ± 0.2 ps) para la dinámica de relajación de su estado excitado superior S_2 . Esta cianina evidenció un alto coeficiente de absorción de dos fotones de 460 ± 70 GM a 850 nm, lo cual es importante debido a que el tejido biológico es transparente a esta longitud de onda.

Con base en la caracterización espectroscópica detallada de la fotodinámica de relajación electrónica de estados superiores S_n de las cianinas, en esta investigación se diseñó y sintetizó un nuevo sistema molecular denominado IR-ANT. Dicho sistema está constituido por la cianina IR780 de τ_{S_2} largos y un derivado de antraceno altamente conjugado (ANT). Con esta nueva molécula (IR-ANT) fue posible demostrar que la energía del estado superior S_2 (~ 1.1 eV o $\sim 8,770$ cm^{-1} mayor que la del estado S_1), puede emplearse en procesos que compiten cinéticamente con la desactivación intrínseca de las cianinas, antes que la energía de excitación se pierda al entorno por conversión interna y relajación vibracional. Debido a que la competencia cinética es una situación en la que varios procesos de relajación electrónica actúan simultáneamente en la desactivación de un estado excitado, es fundamental que los canales que permiten nuevas rutas de relajación de los EEE superiores de cianinas ocurran rápidamente. Esta propuesta de investigación se inspiró en los procesos de fotosíntesis que ocurren en la naturaleza, particularmente en la utilización eficiente de la energía del estado S_2 de los carotenoides pertenecientes a los

complejos fotosintéticos captadores de luz. Como resultados de esta parte de la tesis se determinó que el canal de fototransformación del sistema IR-ANT es ultrarrápido (con magnitudes menores $<10^{14} \text{ s}^{-1}$), permitiendo que éste participe en alguna extensión en la desactivación del estado excitado superior S_2 y compitiendo contra la magnitud de una constante k_{CI} del orden de $71.4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. La demostración del uso de la energía del estado superior incluyó la excitación bifotónica (por pulsos de 850 nm) de la cianina IR780 para poblar sus estados S_2 , la transformación del sistema IR-ANT por medio de un paso que involucra el rompimiento del enlace éter (enlace σ) entre los dos cromóforos, y la generación final de un fotoproducto derivado de antraceno. Este fotoproducto se identificó por diferentes métodos espectroscópicos (fluorescencia y masas).

El presente trabajo abre todo un abanico de posibilidades para el uso de estas moléculas como bloques de construcción en la síntesis de sistemas moleculares que contengan cianinas de τ_{S_2} largos. La lenta desactivación de los EEE superiores de estas moléculas hace posible el uso de la mayor energía disponible en el estado excitado S_2 ($\sim 1.1 \text{ eV}$ o $\sim 8,870 \text{ cm}^{-1}$ respecto al estado fluorescente S_1), en aplicaciones donde intervengan procesos que empleen la energía de éste singulete superior, como por ejemplo en terapia fotodinámica, microscopia de fluorescencia de alta resolución, almacenamiento óptico de información y antenas bifotónicas moleculares.

ABSTRACT

The technologies where a molecular system transforms the energy from an electromagnetic wave (to generate a photoprocess), require deep studies of the relaxation dynamics of electronic excited states (EES). A detailed analysis of all processes that deactivate the molecule EES (photophysical and photochemical) is achieved with time-resolved laser spectroscopy techniques. With these techniques it is possible to determine the timescale of the intrinsic photophysics of the excited molecule. With these results, it is possible to assess if the molecular specie can be employed in applications of current interest, such as photovoltaics cells, mimetic photosynthetic systems, photosensitizers for photodynamic therapy, optical storage, fluorescence microscopy of high resolution, etc.

When a closed shell molecule is irradiated with an electromagnetic wave of proper frequency, the latter induces an electronic transition into its higher singlet states S_n ($n = 2, 3, 4, 5 \dots$). These states will relax within a few femtoseconds to the first singlet excited state S_1 , from which the fluorescence emission will occur, according to *Kasha's rule*. The process that deactivates the S_n EES is called internal conversion (IC), a non-radiative process which has a kinetic constant k_{IC} of magnitude of 10^{14} s^{-1} . The high magnitude of this relaxation process, from higher S_n states ($n > 1$), is the reason why optical applications of organic molecules are related with the fluorescent S_1 state (and the triplet state T_1 generated from S_1), and also, it is the reason why applications from the higher S_n EES are discarded (they must kinetically compete against the k_{IC} deactivation channel).

In this project, the photodynamic electronic relaxation of higher S_n singlet states ($n > 1$) of nine symmetrical cyanine dyes was studied in order to determine the structural factors that modulate the magnitude of the k_{IC} constant and that allow slow internal conversion. Molecules with a slow $S_n \rightsquigarrow S_1$ deactivation by internal conversion, will have upper states S_n ($n > 1$) that remain excited for long periods of time and will start photoprocesses in similar way to the fluorescent state S_1 .

Time-Resolved Fluorescence techniques were used to excite and monitor the ultrafast events in cyanine dyes. Few articles related to higher S_n states ($n > 1$) of cyanine dyes can be found in the literature and these do not concern the study of photodynamic electronic relaxation with femtosecond time-scale resolution. To our knowledge, this is the first time that the energy gap law is recognized for the S_2 - S_1 internal conversion in cyanine dyes.

All measures of this research were conducted in solutions of ethanol, methanol and ethylene glycol (HPLC quality solvents), and under appropriate experimental conditions: concentrations in the range 10^{-5} to 10^{-7} M, temperature 20 ± 1 °C, darkness, sealed containers, stable laser pulses, etc.

With the results of this research it was found that cyanine dyes show atypical fluorescence from the higher S_2 EES, breaking *Kasha's rule*. The decay and rise times (τ_{S_2} and τ_{S_1}) of the higher S_2 EES and the fluorescent state S_1 were determined directly and systematically for a set of nine cyanine dyes. The magnitude of the time constants τ_{S_2} (<0.2 to ~18 ps) were independent of the higher singlet excited state S_n , and did not change, either for the effect of increased solvent viscosity or, either the direct single-photon (266 or 400 nm) or two-photon (800 nm) excitation processes. These measurements were consistent with the rise time (τ_{S_1}) of internal conversion $S_2 \rightsquigarrow S_1$, measured while detecting the fluorescence from the S_1 state.

Fluorescence quantum yield of the S_2 states ($<10^{-3}$) and the energy difference between the excited S_2 and S_1 states were determined by steady-state spectroscopy. Based on the experimental results obtained from fluorescence up-conversion and steady-state spectroscopy, the kinetic constants of internal conversion were calculated for the decay of S_2 , finding values between 10^{12} y 10^{10} s $^{-1}$. This is at least three orders of magnitude smaller than the internal conversion constant of all organic compounds. The energy gap between the S_2 and the S_1 states is strongly influenced by the heterocyclic terminal group and the polymethinic chain length. This research suggests that the decay rate by internal conversion of the S_2 state governed by the energy gap law, because a nice linear trend was observed ($r^2 = 0.95$) between the energy difference ($\Delta E_{S_2S_1}$) of the S_2 - S_1 states and the log of the

decay constant k_{IC} . The decay by internal conversion in the cyanine dyes is governed by weak vibronic coupling and by the energy difference between electronic states.

This research proposes that the energy difference ($\Delta E_{S_2S_1}$) must be considered as an important variable for synthesizing symmetric cyanine dyes with slow k_{IC} ($<10^{11} \text{ s}^{-1}$). The molecules with high values of $\Delta E_{S_2S_1}$ ($\sim 1.1 \text{ eV}$, $\sim 8,870 \text{ cm}^{-1}$) involve some conjugation between the polymethinic chain length and the aminoaromatic electronic density donor groups. These factors increase the two-photon absorption (2PA) efficiency, and get different regions of excitation for single-photon and two-photon absorption processes.

In addition, two heptamethine molecules (C1-TC7 and IR780) were studied. These compounds were interesting from two points of view. First, these contained a labile chloride in the meso position, from which the cyanine can be easily functionalized to include electron and/or energy acceptors in future molecular designs for one- and two-photon sensitization. In the second place, these contained a rigidized middle section due to the six-membered cycle that joins carbons 3' and 5', limiting their relative mobility. As result, the heptamethine cyanine chlorinated (C1-TC7) was designed based on isolation variables from this study, which indicated that C1-TC7 would present a slow decay in his higher EES. Relaxation dynamics of symmetrical cyanine (C1-TC7) were quantified by the same spectroscopic techniques used before. It was found a long relaxation time for its upper excited states S_n , which were in the range of picoseconds ($3.1 \pm 0.3 \text{ ps}$). On the other hand, the IR780 cyanine dye was investigated, obtaining as well, a long relaxation time for its upper excited S_2 state ($1.4 \pm 0.2 \text{ ps}$). This cyanine showed a high two-photon absorption coefficient of $460 \pm 70 \text{ GM}$ to 850 nm , this is important because the biological tissue does not absorb radiation of this wavelength.

In this research, we designed and synthesized a new molecular system, which was called IR-ANT. This system consisted of the IR780 cyanine with long S_2 lifetimes and a highly conjugated anthracene derivative (ANT). With this new molecule (IR-ANT), it was possible to determine that the energy of the higher S_2 state ($\sim 1.1 \text{ eV}$ or $\sim 8,770 \text{ cm}^{-1}$, this is greater than S_1 state) can be used in other processes instead of the intrinsic decay of the

cyanines, before the excitation energy is lost to the environment by internal conversion and vibrational relaxation. The kinetic competition is a situation in which several electronic relaxation processes take place simultaneously in the decay of an excited state, this is the reason why new routes of relaxation of the upper EES cyanine should quickly occur. This research was inspired by the natural photosynthetic process, particularly, the use of the energy of the S_2 state of carotenoids in a photosynthetic light-harvesting complex. As results of this segment of the project, the phototransformation channel of IR-ANT was determined to be an ultrafast process (10^{12} s^{-1}), allowing the decay of the upper excited S_2 state and competing against the kinetic process of magnitude $k_{IC} 71.4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. In the demonstration of the use of the upper excited state energy, two-photon excitation (850 nm) of the IR780 cyanine was included. Also, it is included the effect of the transformation of the IR-ANT system through an ether bond (σ bond) breaking between two chromophores, and the generation of an anthracene derivative as photoproduct. The latter was identified by various spectroscopic methods (fluorescence and MS).

The present studies open various possibilities to understand and predict which type of cyanines may have a long-lived S_2 state. The slow decay of the EES could allow the use of the energy of the upper excited S_2 state in different processes, for example, photodynamic therapy, high resolution fluorescence microscopy, optical information storage, and two-photon antenna.

CONTENIDO

Resumen	i
Abstract	vi
Lista de acrónimos y abreviaturas	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis	9
1.3 Objetivos	10
1.4 Referencias	12
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1. Dinámica de relajación electrónica de estados excitados	16
2.2. Compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas	21
2.3. Rendimiento de fluorescencia y tiempo de vida	28
2.4. Transiciones entre estados electrónicos: Regla de Oro de Fermi	30
2.5. Procesos de desactivación de estados excitados por conversión interna	36
2.6. Procesos de excitación bifotónica (2PA)	48
2.7. Espectroscopia láser con resolución temporal: suma de frecuencias	53
2.8. Generación de segundo y tercer armónicos	63
2.9 Competencia cinética entre canales fotofísicos y fotoquímicos	66
2.10. Referencias	72
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	77
3.1. Espectroscopia estacionaria y sistemas moleculares de estudio	77
3.2. Montajes experimentales de espectroscopia láser con resolución temporal de femtosegundos	79
3.2.1. Técnica de suma de frecuencias de fluorescencia	80
3.2.2. Deconvolución de señales	83
3.2.3. Experimentos de absorción bifotónica	85
3.3. Síntesis de las cianinas Cl-TC7 y IR-ANT	88
3.4. Referencias	89
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
4.1. Estructuras y claves de las moléculas investigadas	91
4.2. Estados excitados de compuestos polimetínicos tipo cianinas	93
4.3. Espectros de absorción, emisión y excitación de cianinas simétricas	94
4.4. Determinación de la desactivación de EEE superiores en cianinas simétricas	104
4.5. Ley de la diferencia en energía entre estados electrónicos (<i>Energy Gap Law</i>)	114

4.6. Decaimiento de estados superiores S ₂ excitados por procesos bifotónicos	126
4.7. Experimentos para la cianina simétrica cloroheptametincianina Cl-TC7	132
4.8. Experimentos de absorción bifotónica para el sistema molecular IR-ANT	136
4.9. Referencias	148
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	154
ANEXOS	159
ANEXO 1: LÁSER DE PULSOS ULTRACORTOS	159
A1. Principios del sistema láser	159
A2. Sistema de pulsos ultracortos	163
A2. 1. El oscilador de Titanio-Zafiro	163
A2. 2. GDD y dispersión temporal de pulsos ultracortos	168
A2. 3. Amplificador regenerativo	171
A3. Referencias	174
ANEXO 2: COEFICIENTES DE ABSORTIVIDAD MOLAR (ϵ) Y DESPLAZAMIENTOS DE STOKES PARA LAS CIANINAS DE ESTE ESTUDIO	175
ANEXO 3: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS CIANINAS Cl-TC7 Y EL SISTEMA MOLECULAR IR-ANT	176
A3.1. Cloroheptametincianina Cl-TC7	176
A3.2. Sistema molecular IR-ANT	177
A3.3. Referencias	182
ANEXO 4: NOMBRES IUPAC PARA LAS CIANINAS INVESTIGADAS EN ESTA TESIS	184
ANEXO 5: RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS PARA LAS HEPTAMETINCIANINAS IR780 Y Cl-TC7	185
ANEXO 6: HEPTAMETINCIANINAS QUE PRESENTAN PROCESOS 2PA	187
ANEXO 7: CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES DE FOTOTRANSFORMACIÓN DEL SISTEMA IR-ANT	188
ANEXO 8: ESPECTROS DE MASAS PARA EL FOTOPRODUCTO Y EL SISTEMA MOLECULAR IR-ANT SIN IRRADIAR	191
ANEXO 9 : ARTÍCULOS PUBLICADOS	198

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

2PA	<i>“Two Photon absorption”</i>
2QC1	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-cianina
2QC3	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-carbocianina
2QC5	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-dicarbocianina
4QC1	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-cianina
4QC3	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-carbocianina
4QC5	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-dicarbocianina
ANT	4-(2-(antracén-2-il)etil)fenol. Compuesto 6 en el Anexo 3
β -BBO	Beta Borato de Bario
CES	Cruce entre sistemas
CI	Conversión Interna
δ_{2PA}	Coefficiente de sección transversal de absorción bifotónica
DART	<i>“Direct Analysis in Real Time”</i>
EEE	Estado electrónicamente excitado
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
FAB	<i>“Fast Atom Bombardment”</i>
FWHM	<i>“Full Width at the half Maximun”</i>
fs	Femtosegundos
Φ_f	Rendimiento de fluorescencia
GDD	<i>“Group Delay Dispersion”</i>
GM	Goppert-Meyer ($10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}/\text{fotón}$)
HOMO	<i>“Higest Occupied Molecular Orbital”</i>
Hz	Hercio
IR-ANT	Sistema molecular cianina-antraceno. 2-[2-[4-(2-(antracén-2-yl)etynyl)phenoxy]-3-[(1,3-dihidro-3,3-dimetil-1-propil-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-ciclohexen -1-yl]ethenyl]-3,3-dimetil-1-propilindolium iodide
k_{CI}	Constante cinética de conversión interna
k_{NCD}	Constante cinética para un nuevo canal de desactivación
λ	Longitud de onda
LASER	<i>“Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”</i>
LUMO	<i>“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”</i>
mL	Mililitro

Nd:YAG	<i>“Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet”</i>
nJ	Nanojulio
nm	Nanómetro
ps	Picosegundos
RB	Rodamina B
R6G	Rodamina 6G
RV	Relajación Vibracional
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
S ₁	Primer singulete excitado. Estado Fluorescente
S ₂	Segundo singulete excitado.
S _n	Estados excitados superiores
T	Estados tripletes
TER	Transferencia de energía resonante
TC3	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-dicarbocianina
TC5	Yoduro de 3,3'-dietitiodicarbocianina
TC7	Yoduro de 3,3'-dietiltiotricarbocianina
SEP	Superficie de energía potencial de estados electrónicos
τ	Constante de tiempo del estado excitado. Es equivalente a tiempo de vida del estado excitado, tiempo de decaimiento o tiempo de relajación
TPE	<i>“Two Photon Emission”</i>
UV	Radiación electromagnética ultravioleta
Vis	Radiación electromagnética visible
W	Vatio

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

La búsqueda de nuevas tecnologías fundamentadas en fenómenos ópticos ha impulsado recientes investigaciones en áreas tan variadas como la optoelectrónica, fotónica, almacenamiento óptico de información, celdas fotovoltaicas, sistemas artificiales fotosintéticos, biomarcadores, máquinas moleculares, microscopia de fluorescencia de alta resolución, etc.¹⁻¹⁵ Todas estas áreas de investigación están relacionadas con la conversión de radiación electromagnética (ultravioleta, visible o infrarroja) por parte de sistemas moleculares y tienen como “corazón” a los estados electrónicos excitados (EEE). La idea central en la que se fundamentan dichos estudios implica el uso de la energía asociada a las ondas electromagnéticas a través de los EEE S_1 o T_1 (primer singulete o triplete excitado de una molécula de capa cerrada respectivamente), los cuales permiten generar alguna fotorrespuesta después de la irradiación tal y como se esquematiza en la Figura 1.1. Como ejemplos de fotorrespuestas desde EEE se pueden mencionar la separación y transporte de carga en una celda fotovoltaica, la generación de oxígeno singulete por parte de un fotosensibilizador, o la activación fotoselectiva de un cromóforo.

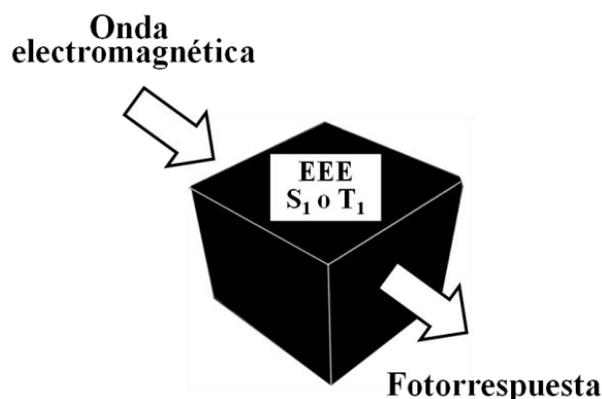


Figura 1.1. Representación de la idea central del uso de la energía de los fotones por medio de los estados electrónicos excitados (EEE) S_1 y T_1 de moléculas orgánicas.

En el esquema de la Figura 1.1, la caja negra representa los diversos estados excitados e involucra toda la dinámica de relajación electrónica que permite la desactivación de los EEE por medio de procesos fotofísicos que son de naturaleza radiativa o no-radiativa. Los procesos fotofísicos anteceden a las fotorreacciones y demás eventos bimoleculares (por ejemplo la formación o ruptura de un enlace químico) que pueden suceder en el sistema molecular que ha sido irradiado. Una forma de ver estos procesos de relajación se muestra en la Figura 1.2, donde se puede observar cómo los EEE (S_1 , T_1 y S_n) están directamente relacionados en la conversión de la energía ($E = h\nu$) de una onda que puede ser de la región ultravioleta, visible o infrarroja del espectro electromagnético. La forma como se emplea dicha energía E por parte de las moléculas inicia por medio de la absorción de radiación y prosigue con la competencia cinética entre los diversos procesos fotofísicos de los EEE (fluorescencia F , conversión interna CI y cruce entre sistemas CES) y el evento que genera la fotorrespuesta. El estudio de esta dinámica de relajación electrónica es la que permite sugerir algunos usos para una molécula en particular, por ejemplo en las tecnologías que se muestran en la Figura 1.2.

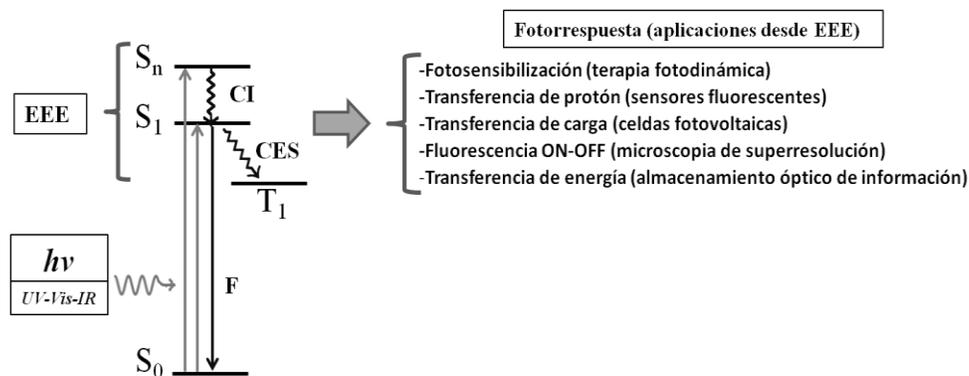


Figura 1.2. Esquema para los procesos y aplicaciones desde estados electrónicos excitados (EEE). S_0 : estado fundamental, S_1 : estado fluorescente, T_1 : estado triplete fosforescente, S_n : estados excitados superiores, CI: conversión interna, CES: cruce entre sistemas, F: Fluorescencia, y $h\nu$: fotones.

De todo lo dicho anteriormente debe enfatizarse que el estudio de los EEE es de vital importancia para describir y entender a fondo los fenómenos de relajación electrónica que permiten sugerir cuáles compuestos pueden emplearse para el diseño de nuevos materiales con aplicaciones potenciales tecnológicas. Las herramientas más valiosas y poderosas que han permitido investigar detalladamente la fotodinámica de los EEE de moléculas en

disolución son las diversas técnicas experimentales de espectroscopia láser resuelta en el tiempo. Éste es un campo en constante desarrollo que a la fecha ha logrado extenderse al uso de sistemas láser de pulsos ultracortos que van desde femtosegundos hasta attosegundos.¹⁶⁻²¹ Con estos pulsos se pueden medir directamente fenómenos moleculares que ocurren en escalas de tiempo ultrarrápidas, tales como la formación y ruptura de enlaces, la dinámica de desactivación de los estados excitados superiores por CI, la existencia de tripletes receptores en procesos CES, la transferencia de carga y energía en sistemas moleculares donador-aceptor, los procesos de óptica no-lineal de diversos compuestos y muchos otros procesos de interés científico actual.^{16-17,21-25}

En esta tesis se estudió la dinámica de relajación electrónica de estados singuletes excitados superiores S_n ($n > 1$) de compuestos polimetínicos tipo cianinas. La investigación se desarrolló con el fin de demostrar que estas moléculas pueden desencadenar eventos que permitan el uso de la energía de sus EEE superiores S_2 . Demostrar que estos procesos ocurren desde EEE superiores S_n de sistemas artificiales (suceden en sistemas fotosintéticos naturales),²⁶ establece un nuevo paradigma de trabajo con estados excitados diferentes a los estados S_1 y T_1 . Esto conducirá, por ejemplo, a la conversión más eficiente de la energía de una onda electromagnética, al uso de otras regiones espectrales de excitación, al uso de antenas moleculares desde estos estados excitados S_n o a nuevas rutas de fotorreacciones promovidas desde EEE superiores.

Las cianinas son moléculas orgánicas altamente insaturadas y con carga formal positiva, deslocalizada a través de una cadena de dobles enlaces (con número impar de carbonos metínicos) que conectan en cada uno de sus extremos a dos átomos de nitrógeno. La Figura 1.3 es un esquema general que representa la estructura de las cianinas de esta investigación, donde los símbolos yN y N^x indican la presencia de grupos amino (aromáticos o alifáticos) que sustituyen a la cadena polimetínica, y el carbono metínico está representado por el grupo funcional $-CH=$. En esta figura se muestra que las cianinas poseen $M-2$ carbonos metínicos y un sistema insaturado con un número $M+1$ de electrones π que están conjugados. M es un número entero impar que corresponde a la cantidad total de átomos de la cadena polimetínica incluyendo a los dos nitrógenos.²⁷⁻²⁹ De acuerdo a la cantidad impar

de carbonos metínicos que posean, estas moléculas se denominan cianinas ($M-2 = 1$, monometincianinas), carbocianinas ($M-2 = 3$, trimetincianinas), dicarbocianinas ($M-2 = 5$, pentametincianinas), tricarbocianinas ($M-2 = 7$, heptametincianinas), etc.^{27,30}

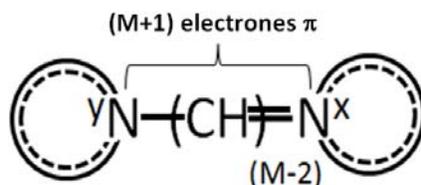


Figura 1.3. Estructura general de las cianinas simétricas y no simétricas. Los símbolos ^yN y N^x representan sustituyentes tipo aminas (aromáticas o alifáticas). $M+1$ es la cantidad de electrones π conjugados en la cadena polimetínica y M es la cantidad total de átomos de ésta (contando a los dos nitrógenos). La diferencia $M-2$ es la cantidad de carbonos metínicos ($-\text{CH}=\text{}$) que posee la cianina.

Dentro de la gran variedad de cianinas, existe una clase que posee dos grupos amino idénticos (con $^y\text{N} = \text{N}^x$ en la Figura 1.3), los cuales pueden poseer heterociclos con uno o dos heteroátomos (nitrógeno, azufre u oxígeno). Estas moléculas son conocidas como cianinas simétricas respecto a estos dos grupos aminoaromáticos terminales. Esta es la clase de cianinas que se investigó en este trabajo. Las cianinas simétricas son más estables químicamente que sus contrapartes asimétricas, y sus bandas de absorción se desplazan batocrómica o hipsocrómicamente dependiendo de la menor o mayor capacidad electrodonadora del sustituyente aminoaromático que contengan en su estructura.²⁹

Las cianinas se encuentran entre las moléculas orgánicas que han sido ampliamente estudiadas y empleadas en diversas tecnologías, desde sus primeros usos como fotosensibilizadores para fotografía²⁸ y medios activos en láseres de colorantes,³¹ hasta aplicaciones fundamentadas en sus propiedades de óptica no lineal. Sin embargo, aunque estas moléculas han sido ampliamente investigadas por más de cien años,^{28,32} en la literatura no hay un estudio sistemático, ni directo que emplee técnicas espectroscópicas con resolución temporal de femtosegundos para determinar la fotodinámica de sus estados excitados superiores. Esta investigación es pionera en ese sentido. Dentro de los amplios caminos por los que la energía de excitación electrónica puede disiparse, se destacan los procesos unimoleculares que son intrínsecos de las moléculas y los procesos bimoleculares que implican la interacción con otras especies.³³⁻³⁴ Ambos procesos pueden estar

acompañados de emisión de radiación, transcurrir por caminos no radiativos donde la energía se pierde al entorno en forma de calor o pueden incluir desactivaciones por medio de alguna transformación química de la molécula. Con este trabajo buscamos comprender a fondo todos los procesos que le ocurren a los cianinas después que son llevadas a sus diferentes EEE superiores S_n ($n > 1$) por irradiación con pulsos láser de longitudes de onda de 266, 400, 800 y 850 nm (las dos últimas por absorción bifotónica).

Los documentos publicados en libros y revistas mencionan que las cianinas presentan fluorescencia en las regiones espectrales del visible e infrarrojo, que tienen un cruce entre sistemas casi nulo, y que su conformación de más baja energía es el isómero totalmente *trans*. La simetría alternante de sus diferentes estados excitados le confiere a estas moléculas propiedades de absorción bifotónica (2PA), permitiendo que puedan excitarse a sus estados superiores S_n ($n > 1$) con longitudes de onda del infrarrojo. Debido a que el máximo de absorción del estado S_1 se desplaza batocrómicamente dependiendo de la estructura molecular es posible modular la región de excitación para 2PA.^{27-28,32,35-37} Cianinas que presenten excitación por procesos 2PA pueden hacer parte de sistemas moleculares más complejos, los cuales tendrán ventajas de diseño importantes como son la excitación selectiva de sus estados superiores, la disminución de la descomposición fotoquímica, el uso de longitudes de onda del infrarrojo las cuales son transparentes al tejido biológico y la excitación a profundidad variable, localizada y con un volumen de excitación pequeño. Los estudios espectroscópicos de las cianinas regularmente se enfocan en el estado fluorescente, de esta manera la mayoría de los documentos mencionan usos de las cianinas donde sólo interviene el estado S_1 . Contrario a dicho enfoque en este trabajo se estudió la dinámica de relajación de EEE superiores S_n ($n > 1$), los cuales pueden ser excitados por procesos 2PA.

La estructura electrónica de las cianinas simétricas confiere a estas moléculas propiedades muy relevantes, como son sus altos coeficientes de absorción molar ϵ , bandas espectrales localizadas en regiones diferenciadas del espectro electromagnético (UV-Vis, IR), rendimientos de fluorescencia moderados, desactivación por CES casi nulo, fluorescencia en la región espectral del infrarrojo cercano, altos coeficientes de sección transversal

bifotónica, estabilidad química, solubilidad en disolventes polares, versatilidad en su funcionalización, tiempos de decaimiento del estado fluorescente S_1 entre 14 ps y 2 ns, etc.^{27-29,38-39} Una propiedad muy importante de las cianinas es la del desplazamiento periódico que experimentan las bandas de absorción del estado excitado S_1 de estas moléculas, como función de la cantidad de carbonos metínicos adicionados a la cadena polimetínica.²⁹ De manera similar, para esta investigación se estudió cómo las bandas de absorción de los diferentes estados excitados superiores de las cianinas cambian por efecto de la variación estructural de estas moléculas. Esto es importante porque permite establecer relaciones cuantitativas que pueden usarse en el diseño de moléculas con propiedades espectroscópicas modificadas para sus diferentes estados excitados S_n ($n > 1$).

La presente investigación incluye el uso de un conjunto de nueve cianinas simétricas con el fin de abarcar las características estructurales más relevantes de estas moléculas, enfocándose en el estudio de la fotofísica intrínseca de éstas, así como en las posibles reacciones (fotoquímica primaria) que puedan suceder desde algún EEE. El conjunto de cianinas investigadas se agrupó en tres series como se muestra en la Figura 1.4. Conocer los eventos primarios que ocurren después de que estas moléculas han sido excitadas por procesos monofotónicos o bifotónicos (de manera directa por medio de técnicas de espectroscopia láser de pulsos ultracortos), permite entender y usar esta información para sugerir aplicaciones para estos compuestos (como las mencionadas al inicio de esta introducción). Dichas aplicaciones potenciales implican la fabricación de nuevos materiales con cianinas como partes fundamentales de estos sistemas.

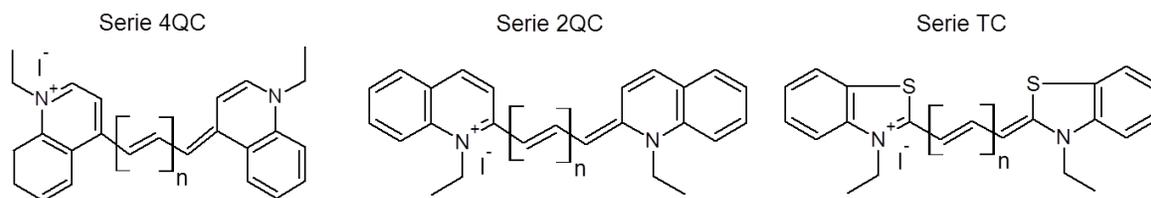


Figura 1.4. Estructuras moleculares de las tres series de cianinas investigadas. En las estructuras la letra n representa un par de carbonos metínicos y puede tomar valores de 0, 1, 2, o 3.

Como primera etapa de este estudio se realizó la caracterización espectroscópica con resolución temporal de femtosegundos y en estado estacionario para los EEE superiores S_n

($n > 1$) de las cianinas. Para estas moléculas se determinó por primera ocasión, que los EEE superiores presentan un comportamiento atípicamente lento para la relajación electrónica de dichos estados excitados. Se cuantificaron tiempos de decaimiento en la escala de picosegundos, los cuales se asocian a constantes cinéticas k_{CI} de conversión interna (CI) con magnitudes en el intervalo de 10^{12} a 10^{10} s^{-1} (los procesos de CI para estados excitados superiores S_n de moléculas orgánicas tienen constantes cinéticas de magnitudes cercanas a $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Se entendió a nivel fundamental la fotofísica primaria de los estados excitados superiores de las cianinas, centrando el estudio en los procesos de desactivación por fluorescencia y CI. Considerando las estructuras moleculares de las cianinas se formuló una explicación para el decaimiento por CI, encontrando una clara dependencia entre las propiedades espectroscópicas y estructurales y la lenta desactivación observada. La cuantificación directa de la constante de conversión interna (k_{CI}) para la desactivación entre los estados excitados S_2 y S_1 permitió proponer que la relajación electrónica en las cianinas es dependiente de la diferencia de energía entre estados electrónicos superiores ($E_{S_2} - E_{S_1}$). Con base en esto se aislaron las características estructurales más relevantes que modulan la magnitud de la velocidad de decaimiento de los EEE superiores después de los procesos de excitación monofotónicos y bifotónicos.⁴⁰ Todos estos resultados sugieren cuáles son las cianinas más útiles desde el punto de vista de los tiempos de vida largos (constantes τ_{S_2}) de los EEE superiores.

Estados excitados con constantes τ_{S_2} del orden de picosegundos permiten en principio, proponer canales de relajación alternos que compitan cinéticamente con la desactivación intrínseca de la molécula. Para que suceda la competencia cinética con la constante de conversión interna k_{CI} (de magnitudes $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$)^{33-34,41} que desactiva los estados superiores S_n ($n > 1$), se requiere del acoplamiento de un nuevo canal de desactivación (NCD) ultrarrápido para estos estados. Esto se logró en una última etapa de esta investigación, en la cual se sintetizó un sistema multicromóforo denominado IR-ANT, el cual está constituido por una cianina (IR780) y un derivado de antraceno (Figura 1.5A). Es pertinente mencionar que la nueva molécula IR-ANT se diseñó con base en las variables estructurales aisladas por la primera parte de esta investigación. Para esta molécula se realizaron experimentos de excitación bifotónica por irradiación con pulsos láser centrados

en 850 nm, dando como resultado la fototransformación de ésta. Estos procesos de fototransformación ocurren rápidamente, son promovidos por la excitación de la cianina al estado superior S_2 e involucran el rompimiento del enlace tipo éter que conecta a los dos cromóforos en el sistema IR-ANT. Con estos experimentos se demostró que es posible hacer uso de la energía del estado excitado superior S_2 (de mayor magnitud respecto a la del estado fluorescente S_1) permitiendo proponer (en principio) que estas moléculas (las cianinas) puedan ser utilizadas en diversas aplicaciones ópticas, como materiales constitutivos de sistemas moleculares que generen alguna fotorrespuesta cuantificable.

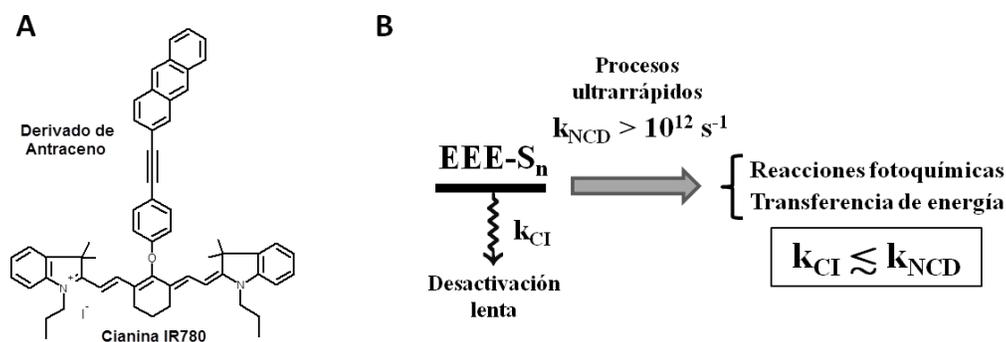


Figura 1.5. A) Estructura molecular del sistema IR-ANT. B) Esquema para la propuesta de esta investigación donde se plantea que la fotodinámica atípica de los estados S_n ($n > 1$) de las cianinas, permiten el uso de la energía de este estado superior, por ejemplo, en reacciones fotoquímicas. k_{CI} y k_{NCD} son las constantes cinéticas de conversión interna y del nuevo canal de desactivación, respectivamente.

En la Figura 1.5B se muestra cómo la lenta desactivación de los EEE superiores S_n ($n > 1$) de las cianinas (constantes τ_{S_2} grandes) es la que permite que otros procesos de relajación entren en competencia cinética con la CI ($S_2 \rightarrow S_1$), por ejemplo, eventos primarios de disociación fotoquímica o procesos de transferencia de energía ultrarrápidos si existe un cromóforo aceptor adecuado que esté enlazado a la cianina. La competencia entre los canales de CI y NCD es posible debido a que las constantes cinéticas k_{CI} y k_{NCD} son de magnitud semejante (idealmente se pretende obtener que $k_{CI} < k_{NCD}$).

El presente trabajo abre todo un abanico de posibilidades para el empleo de compuestos polimetínicos como bloques de construcción en la síntesis de sistemas moleculares que contengan cianinas con constantes τ_{S_2} grandes. Las aplicaciones tecnológicas para estos nuevos materiales estarán fundamentadas en el uso de la energía de los singuletes

superiores que han sido excitados por medio de procesos 2PA con longitudes de onda de 800 a 900 nm, seguidos de eventos donde la energía del estado excitado superior S_2 pueda ser empleada debido a sus tiempos de vida largos. Dichos sistemas moleculares poseerán aplicaciones potenciales en aéreas que involucran el uso de radiación electromagnética para la obtención de alguna fotorrespuesta. Como por ejemplo, cromóforos fluorescentes fotoactivables para microscopia de alta resolución, transferencia de energía hacia un aceptor que funcione como sensibilizador para terapia fotodinámica, o antenas bifotónicas moleculares para almacenamiento de información.

Esta tesis esta se divide en cinco capítulos. En este primer capítulo se comenta sobre los compuestos polimetínicos elegidos como conjunto de moléculas de estudio, se incluye la hipótesis y los objetivos. Los Capítulos 2 y 3 muestran el trasfondo teórico y la metodología empleada, respectivamente. Con estos capítulos se establece un contexto que permite explicar muchos de los resultados encontrados y se muestran las técnicas espectroscópicas que permitieron realizar las medidas experimentales y la caracterización de los compuestos de interés. El Capítulo 4 muestra todos los resultados obtenidos para el conjunto de moléculas estudiadas, de los cuales se destaca la cuantificación con resolución de femtosegundos de la constante de conversión interna (k_{CI}), y en donde se enfatiza que es posible modular la magnitud de esta constante k_{CI} a partir de cambios estructurales en las cianinas. También en este capítulo se muestran los resultados para dos cianinas sintetizadas en el laboratorio, con las cuales se demostró que los EEE superiores pueden desencadenar eventos fotoquímicos. Finalmente, el Capítulo 5 reúne las conclusiones a las que se llegó en esta investigación, puntualizando que los tiempos de decaimiento largos del EEE superior S_2 son el factor determinante para que ocurran los eventos de fototransformación. Adicionalmente la tesis contiene varios anexos que permiten profundizar en aspectos de los sistemas láser de pulsos ultracortos y en algunos resultados de esta investigación como son las síntesis desarrolladas y los datos experimentales adicionales.

1.2. Hipótesis

La desactivación de una molécula orgánica que se encuentra en alguno de sus estados excitados ocurre principalmente por procesos fotofísicos que son de tipo radiativo o no-

radiativo.⁴¹⁻⁴³ Éstos compiten cinéticamente con las fotorreacciones que pueden suceder en el sistema molecular que ha sido irradiado, por ejemplo a la formación o ruptura de algún enlace químico, y por lo tanto es importante estudiarlos a detalle. La conversión interna ($S_2 \rightsquigarrow S_1$) es el mecanismo principal por medio del cual se desactivan todos los estados excitados superiores de moléculas orgánicas, incluyendo a las cianinas. El proceso $S_2 \rightsquigarrow S_1$ es no radiativo, unimolecular, intrínseco de las moléculas, con una constante cinética (k_{CI}) típicamente muy grande del orden de 10^{14} s^{-1} ; y es la razón por la cual las moléculas orgánicas cumplen con la *regla de Kasha*⁴⁴ y eliminan una gran parte de la energía fotónica absorbida originalmente.

Con esto en mente, toda la investigación contenida en esta tesis de doctorado fue guiada por la hipótesis de demostrar que es posible emplear la mayor energía relativa de los estados excitados superiores S_n ($n > 1$) de cianinas simétricas (respecto al estado fluorescente S_1) en procesos fotofísicos o fotoquímicos antes de que se disipe por conversión interna y relajación vibracional. Para que esto suceda se requiere del cumplimiento de la doble condición de disminuir la magnitud de la constante k_{CI} y de acoplar un canal de desactivación ultrarrápido que compita cinéticamente con el proceso de CI. Esta idea fue inspirada en la naturaleza, donde el complejo fotosintético II es capaz de usar de manera eficiente la energía colectada por la excitación a estados S_n ($n > 1$) de las antenas moleculares carotenoides.²⁶

1.3. Objetivos

1.3.1. General:

Estudiar la dinámica de relajación electrónica de los estados excitados singuletes superiores S_n ($n > 1$) de compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas, determinando los factores moleculares que gobiernan su desactivación por conversión interna, para entender cómo modular las propiedades ópticas a partir de los cambios estructurales de dicho conjunto de moléculas y para demostrar que es posible usar la mayor energía de los estados excitados superiores S_n (relativa al estado S_1) de tiempos de vida largos de estos compuestos.

1.3.2. Específicos

1. Obtener las curvas de decaimiento de los estados excitados superiores de un conjunto de cianinas, por medio de la técnica espectroscópica de fluorescencia por suma de frecuencias con resolución temporal de femtosegundos.
2. Obtener las trazas de acumulación del estado singulete fluorescente S_1 para comprobar la escala de tiempo en que ocurre el proceso de desactivación entre los estados electrónicos $S_2 \rightsquigarrow S_1$, y para demostrar que la conversión interna es el proceso dominante en la desactivación de estados excitados superiores S_n ($n > 1$).
3. Adquirir los espectros de absorción, emisión y excitación de fluorescencia para el conjunto de moléculas estudiadas y cuantificar los rendimientos de fluorescencia Φ_f de los estados excitados superiores S_2 de las cianinas.
4. Medir el efecto de diferentes longitudes de onda de excitación (266 y 400 nm) en los tiempos de vida de los singuletes superiores y también después de que se accede a estos estados excitados por procesos de absorción bifotónica (2PA).
5. Medir el efecto del cambio de la viscosidad del medio de disolución en la magnitud de los tiempos de decaimiento de los estados excitados superiores de las cianinas.
6. Determinar la magnitud de la constante de conversión interna y la diferencia de energía entre los estados excitados electrónicos involucrados en la desactivación, buscando tendencias que puedan relacionarse con las constantes experimentales en el contexto de la teoría de desactivaciones no radiativas (*Energy Gap Law*).
7. Realizar los montajes ópticos para la excitación bifotónica (2PA), tanto para la técnica de suma de frecuencias como para la cuantificación del coeficiente de sección transversal bifotónica δ_{2PA} de algunas cianinas.
8. Sintetizar con base en las variables estructurales determinadas en esta investigación una cianina que este funcionalizada, midiendo el tiempo de vida del estado S_2 con el objetivo de proponer estos compuestos como bloques de construcción en sistemas que evidencien procesos desde estados excitados superiores.

9. Diseñar y sintetizar un sistema molecular empleando una cianina con tiempos de vida del estado superior S_2 largos, para demostrar mediante esta molécula que es posible usar la energía de estos estados superiores.

1.4. Referencias

- (1) Wegner, H. A. *Molecular Switches*. Second Edition. Edited by Ben L. Feringa and Wesley R. Browne. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012, *51*, 2281-2281
- (2) Asselberghs, I.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K. Characterization Techniques of Nonlinear Optical Materials. In *Non-Linear Optical Properties of Matter*; Papadopoulos, M., Sadlej, A., Leszczynski, J., Eds.; Springer Netherlands, 2006; Vol. 1; pp 419-459
- (3) Österberg, U. L. Nonlinear Optics: Theory and Applications. In *Trends in Optical Fibre Metrology and Standards*; Soares, O. D., Ed.; Springer Netherlands, 1995; Vol. 285; pp 711-725
- (4) Rousset, N.; Bourre, L.; Thibaud, S. Sensitizers in Photodynamic Therapy. In *Photodynamic Therapy*; Patrice, T., Ed.; The Royal Society of Chemistry, 2003; Vol. 2; pp 59-80
- (5) Nozik, A. J.; Miller, J. Introduction to Solar Photon Conversion. *Chem. Rev.* 2010, *110*, 6443-6445
- (6) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* 2010, *110*, 6595-6663
- (7) Kuimova, M. K. Molecular Rotors: Imaging Intracellular Viscosity. In *Molecules at Work*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012; pp 243-262
- (8) Kasten, F. H. Chapter two - Introduction to Fluorescent Probes: Properties, History and Applications. In *Fluorescent and Luminescent Probes for Biological Activity (Second Edition)*; Mason, W. T., Ed.; Academic Press: London, 1999; pp 17-39
- (9) Vogelsang, J.; Steinhauer, C.; Forthmann, C.; Stein, I.; Person-Skegro, B.; Cordes, T.; Tinnefeld, P. Make them Blink: Probes for Super-Resolution Microscopy. *Chemphyschem.* 2010, *11*, 2475-2490
- (10) Giarikos, D. G. Artificial Photosynthesis: Ruthenium Complexes. In *Natural and Artificial Photosynthesis*; John Wiley & Sons Inc., 2013; pp 143-171
- (11) Conlan, B.; Hillier, W.; Wydrzynski, T. Designing Artificial Photosynthesis: Production of a Light-Activated Metalloprotein. In *Photosynthesis. Energy from the Sun*; Allen, J., Gantt, E., Golbeck, J., Osmond, B., Eds.; Springer Netherlands, 2008; pp 1261-1265
- (12) Tian, H.; Meng, F. Chapter 2 - Cyanine Dyes for Solar Cells and Optical Data Storage. In *Functional Dyes*; Kim, S.-H., Ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 2006; pp 47-84

- (13) Majumdar, H. S.; Bandyopadhyay, A.; Pal, A. J. Data-Storage Devices Based on Layer-by-Layer Self-Assembled Films of a Phthalocyanine Derivative. *Org. Electron.* 2003, *4*, 39-44
- (14) Zhou, H.; Zhou, F.; Tang, S.; Wu, P.; Chen, Y.; Tu, Y.; Wu, J.; Tian, Y. Two-Photon Absorption Dyes with Thiophene as π Electron Bridge: Synthesis, Photophysical Properties and Optical Data Storage. *Dyes Pigments.* 2012, *92*, 633-641
- (15) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World. In *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; pp 96-131
- (16) Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, Springer: New York, 2003
- (17) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier: Amsterdam, 2005
- (18) Demtröder, W. *Laser Spectroscopy: Vol. 1: Basic Principles*, Springer, 2008
- (19) Konar, A.; Shah, J. D.; Lozovoy, V. V.; Dantus, M. Optical Response of Fluorescent Molecules Studied by Synthetic Femtosecond Laser Pulses. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, *3*, 1329-1335
- (20) Stapelfeldt, H.; Constant, E.; Corkum, P. B. Femtoscience: From Femtoseconds to Attoseconds. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 1996, *33*, 209-215
- (21) Wirth, A.; Santra, R.; Goulielmakis, E. Real Time Tracing of Valence-Shell Electronic Coherences with Attosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Chem. Phys.* 2013, *414*, 149-159
- (22) Rodríguez-Córdoba, W.; Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Peon, J. Excited State Intramolecular Proton Transfer in Schiff Bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by Femtosecond Resolved Fluorescence. *J. Phys. Chem. A.* 2007, *111*, 6241-6247
- (23) Villabona-Monsalve, J. P.; Noria, R.; Matsika, S.; Peon, J. On the Accessibility to Conical Intersections in Purines: Hypoxanthine and its Singly Protonated and Deprotonated Forms. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 7820-7829
- (24) Rodríguez-Córdoba, W.; Noria, R.; Guarín, C. A.; Peon, J. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 4698-4701
- (25) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A.* 2008, *112*, 358-365
- (26) Walla, P. J.; Yom, J.; Krueger, B. P.; Fleming, G. R. Two-Photon Excitation Spectrum of Light-Harvesting Complex II and Fluorescences Upconversion after One- and Two-Photon Excitation of the Carotenoids. *J. Phys. Chem. B.* 2000, *104*, 4799-4806

- (27) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient Absorption of Symmetrical Carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A*. 1998, *114*, 1-21
- (28) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* 1992, *92*, 1197-1226
- (29) Hartmann, F. H. *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag: Berlin, 1980
- (30) Tredwell, C. J.; Keary, C. M. Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes. *Chem. Phys.* 1979, *43*, 307-316
- (31) Sauda, K.; Imasaka, T.; Ishibashi, N. High-Performance Liquid Chromatographic Detector Based on Near-Infrared Semiconductor Laser Fluorimetry. *Anal. Chim. Acta.* 1986, *187*, 353-356
- (32) Mishra, A.; Behera, R.; Behera, P.; Mishra, B.; Behera, G. Cyanines During the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1973-2012
- (33) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., 1978
- (34) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH: New York, 1995
- (35) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007, *24*, 67-76
- (36) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 8; pp 105-147
- (37) Serpone, N.; Sahyun, M. R. V. Photophysics of Dithiacarbocyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics of a Dithia-2,2'-Carbocyanine Dye and its 9-Methyl-Substituted Meso Analog. *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 734-737
- (38) Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Excited-State Absorption Dynamics in Polymethine Dyes Detected by Polarization-Resolved Pump–Probe Measurements. *Chem. Phys.* 2003, *286*, 277-291
- (39) Oulianov, D. A.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Optical Limiting and Picosecond Relaxation of Carbocyanines Upper Electronic States. *Opt. Commun.* 2002, *205*, 427-436

(40) Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J. Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study. *J. Phys. Chem. B.* 2013, *117*, 7352-7362

(41) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH: Weinheim, 2002

(42) Requena, A. R.; Zúñiga, J. R. *Espectroscopía*, Prentice Hall: Madrid, 2004

(43) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer: Baltimore, 2006

(44) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday. Soc.* 1950, *9*, 14-19

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Dinámica de relajación electrónica de estados excitados

Cuando los fotones emitidos por una fuente radiante inciden sobre una molécula se produce un cambio en el estado fundamental de ésta. Si la frecuencia de la onda asociada al fotón pertenece a la región espectral comprendida entre el ultravioleta (UV) y el infrarrojo (IR) (entre 200 y 900 nm), entonces la irradiación genera una excitación electrónica. Esto sucede siempre y cuando la energía del fotón de dicha región espectral cumpla con la condición de resonancia $\Delta E = E_f - E_i = h\nu$, donde E_f y E_i son las energías de los estados electrónicos final e inicial, respectivamente.

Una vez que la molécula se encuentra en alguno de sus estados excitados, la energía ganada por la interacción con la radiación se disipará por diversos canales que compiten cinéticamente entre sí. Todo lo concerniente a la desactivación de la molécula es lo que se denomina la dinámica de relajación electrónica de estados excitados. Estos eventos ocurren en intervalos de tiempo breves y permiten que la molécula regrese a su estado de mínima energía.^{1,4} Los canales de relajación por los cuales decaen los estados electrónicos excitados (EEE) pueden ser de naturaleza química o física. Los primeros implican el rompimiento o la generación de enlaces (fotoquímica), mientras que en los segundos la identidad química se conserva (fotofísica).^{1,4} El estudio de ambos tipos de procesos es de vital importancia para aquellas áreas de investigación donde interviene la conversión de energía de una onda electromagnética por parte de algún sistema químico, debido a que involucran la dinámica intrínseca de las moléculas excitadas. Dichos estudios permiten entender a nivel fundamental lo que ocurre con la energía de excitación electrónica.

Luego de determinar los eventos que le suceden a una molécula después de la excitación, el siguiente paso consiste en la síntesis de nuevos materiales que puedan usarse en aplicaciones que involucren cambios químicos o físicos iniciados por la absorción de luz.

En esta investigación se consideró estudiar ambos tipos de procesos (fotofísicos y fotoquímicos) para compuestos polimetínicos tipo cianinas, determinando directamente por medio de técnicas láser de pulsos ultracortos las escalas temporales en que ocurre la dinámica de relajación electrónica de los estados excitados superiores (S_n , $n > 1$).

La desactivación fotofísica de los EEE de moléculas en solución puede incluir o no cambios de multiplicidad de espín, eventos unimoleculares o bimoleculares y emisión de radiación. Entre estos procesos se encuentran:

Fluorescencia: es un proceso radiativo por medio del cual el estado excitado pierde energía y decae al estado de mínima energía (S_0). La frecuencia del fotón emitido corresponde a la diferencia de energía entre los estados excitados involucrados en la transición. Es importante destacar que en fotofísica y fotoquímica existe la denominada *regla de Kasha*, cuyo enunciado dice que “*la emisión de fluorescencia sólo tiene lugar desde el estado excitado de mínima energía de una multiplicidad dada*” (S_1 para fluorescencia).⁵ Como el estado fundamental de la mayoría de las moléculas tiene multiplicidad de espín singulete, entonces la emisión siempre ocurre desde el estado singulete S_1 . A este estado electrónico se le conoce como el estado fluorescente.

Fosforescencia: al igual que la fluorescencia este tipo de desactivación está acompañada de la emisión de fotones, pero con la diferencia de que los estados que intervienen en el decaimiento son de diferente multiplicidad de espín (singuletes y tripletes), por ejemplo $T_1 \rightarrow S_0$ en la Figura 2.1.

Conversión interna (CI): es un proceso no radiativo entre estados de la misma multiplicidad de espín. Es dependiente del acoplamiento entre estados electrónicos. Para estados excitados superiores S_n (diferentes al singulete fluorescente S_1) es un proceso muy rápido que ocurre en unos cuantos femtosegundos (procesos $S_2 \rightarrow S_1$, donde $n > 1$).

Cruce entre sistemas (CES): ocurre desde un estado electrónico de diferente multiplicidad de espín a la del estado receptor. Es no radiativo, está gobernado por el acoplamiento espín-órbita y depende del carácter (ej. $\pi-\pi^* \rightarrow n-\pi^*$) y de la coincidencia en energía de los estados excitados que se acoplan.

Relajación vibracional (RV): en disolución la relajación vibracional es el proceso por medio del cual la energía de un estado electrónico que se encuentra vibracionalmente excitado se disipa al entorno por medio de colisiones con las moléculas del disolvente. El efecto de esta relajación de estados excitados es el aumento de la energía cinética de las moléculas del disolvente.

Los tiempos típicos en que ocurren todos los procesos de relajación de los EEE mencionados arriba, se muestran en la siguiente tabla:^{1,3-4,6}

Tabla 2.1. Intervalos de tiempo y magnitud las constantes de los procesos fotofísicos

Proceso	Intervalo de tiempo [s]	Símbolo de la constante	Magnitud [s ⁻¹]
Fluorescencia	10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁸	k_r	10 ⁸ a 10 ⁵
Fosforescencia	10 ¹ a 10 ⁻³	k_{fos}	10 ³ a 10 ⁻¹
Cruce entre sistemas	10 ⁻⁶ a 10 ⁻¹⁰	k_{CES}	10 ¹⁰ a 10 ⁶
Relajación vibracional	10 ⁻¹⁰ a 10 ⁻¹³	k_{RV}	10 ¹³ a 10 ¹¹
Conversión interna S ₁ ↔S ₀	10 ⁻⁴ a 10 ⁻⁶	k_{CI-S1}	10 ⁶ a 10 ⁴
Conversión interna S _n ↔S ₁	10 ⁻¹⁴	k_{CI}	~10 ¹⁴

Todos los procesos de relajación de un estado excitado se ilustran de forma adecuada en un diagrama de Jablonski,⁶ el cual se muestra en la Figura 2.1. En éste se observan los canales de desactivación radiativos, como fluorescencia y fosforescencia, y los no-radiativos como el cruce entre sistemas (CES), la conversión interna (CI) y la relajación vibracional (RV). En la notación numerativa,¹ el estado S₀ corresponde al estado singulete de mínima energía (el estado fundamental), mientras que el estado S₁ es el primer estado singulete excitado (estado fluorescente) y los estados S₂ y S₃ son sólo dos de los muchos estados singuletes superiores de una molécula. De forma análoga, los símbolos T₁, T₂ y T₃ representan a los estados tripletes excitados, ordenados y enumerados según aumenta su energía relativa.

En el diagrama de Jablonski de la Figura 2.1, los estados electrónicos se representan por líneas gruesas, y los estados vibracionales por líneas delgadas. Para moléculas poliatómicas como las cianinas, la separación entre los niveles vibracionales dentro de un estado electrónico decrece rápidamente con el incremento de la energía. De esta forma en niveles vibroelectrónicos de números cuánticos elevados coexistirán un gran número de estados

vibracionales, los cuales son importantes en el análisis mecanocuántico de las transiciones entre estados electrónicos.^{1,3-4,7}

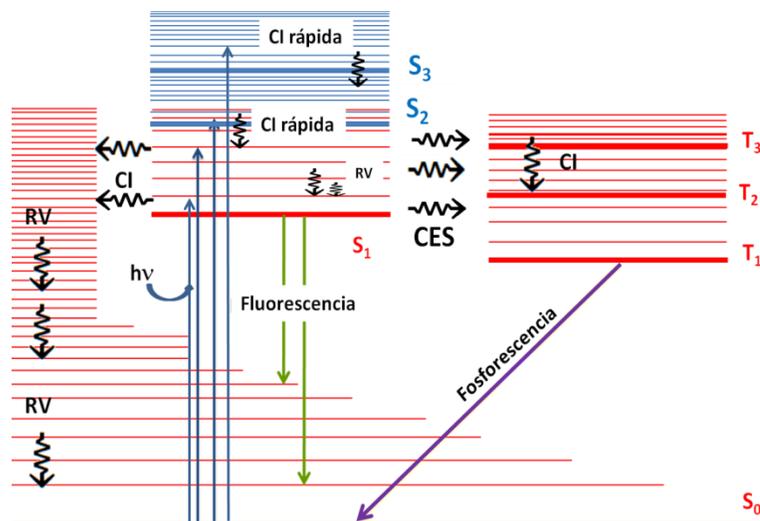


Figura 2.1. Diagrama de Jablonski donde se muestran los procesos que desactivan a los estados excitados: radiativos (fluorescencia y fosforescencia) y no-radiativos (conversión interna CI, cruce entre sistemas CES y relajación vibracional RV). Los estados electrónicos se simbolizan con las letras S para singuletes y T para tripletes.

La excitación de una molécula generalmente se da a un nivel vibroelectrónico superior de un estado singulete (donde llegan las flechas azules en la Figura 2.1). Con pocas excepciones (por ejemplo el Azuleno), las moléculas en disolución se relajan rápidamente por medio de CI y RV (ver Tabla 2.1) al nivel vibracional más bajo del primer estado singulete S_1 . También puede haber cambio de multiplicidad de espín (cruce entre sistemas CES) desde el estado fluorescente S_1 hacia un triplete (T_n) de carácter adecuado, seguido de RV al T_1 para finalmente emitir fosforescencia (flecha violeta). Por último, el regreso al estado fundamental normalmente ocurre vía fluorescencia (*regla de Kasha*)⁵ a varios niveles vibracionalmente excitados del estado S_0 , o por CI entre los estados S_1 y S_0 si las superficies de energía potencial de éstos se cruzan o están muy cerca en energía (50 kcal/mol, 0.5 eV, 4,200 cm^{-1}), permitiendo el acoplamiento entre estados electrónicos.³ En ambos casos sigue un proceso de RV muy rápido hasta alcanzar el equilibrio térmico.

Del diagrama de Jablonski y de la Tabla 2.1 se observa que los diferentes canales de desactivación de los estados excitados (fluorescencia, conversión interna, y cruce entre

sistemas) pueden estar en competencia cinética si sus constantes k_i son de magnitud semejante. Por ello se vuelve fundamental determinar las magnitudes de las constantes de desactivación, porque permitirá evidenciar cuál canal estará favorecido y por lo tanto usar esta información para proponer posibles usos de la energía de excitación de los estados electrónicos de las moléculas investigadas. La rápida desactivación de los estados excitados superiores S_n (por ejemplo los estados singuletes S_2 y S_3 mostrados en el diagrama de Jablonski de la Figura 2.1) sucede casi exclusivamente por CI. Debido a que este proceso tiene una constante cinética k_{CI} del orden de 10^{14} s^{-1} (último caso en la Tabla 2.1), las aplicaciones tecnológicas desde estos estados se ven reducidas significativamente para moléculas orgánicas. Si se desea involucrar a los EEE S_n en algún evento que permita hacer uso de la energía de éstos, será necesario el acoplamiento de un nuevo canal de relajación que desactive de manera ultrarrápida a estos estados superiores. En la Figura 2.2 se ejemplifica la situación de competencia cinética entre el canal de relajación por CI (intrínseco de los estados superiores S_n) y un nuevo canal de desactivación (NCD) para los EEE superiores S_n ($n > 1$) con su respectiva constante cinética de desactivación simbolizada como k_{NCD} .

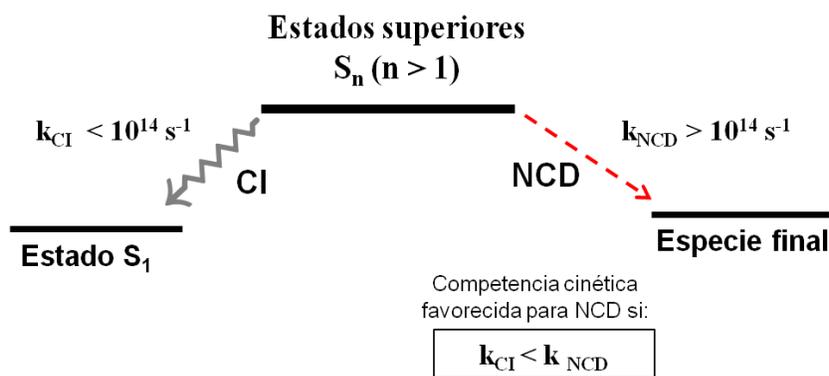


Figura 2.2. Competencia cinética entre los canales de conversión interna (CI) y el nuevo canal de desactivación (NCD) por los que se relajan los estados excitados superiores S_n ($n > 1$).

La competencia cinética contra los procesos de desactivación por CI para estados excitados superiores S_n requiere eventos cuyas constantes cinéticas presenten magnitudes mayores a 10^{14} s^{-1} . A pesar de que los procesos de tal magnitud son escasos, existen algunos canales de desactivación con magnitudes cercanas a los de la constante k_{CI} , como por ejemplo, el proceso de transferencia de energía resonante (TER) desde una parte donadora a otra

aceptora (de energía) dentro de un mismo sistema molecular o la rápida disociación de ligantes en complejos metálicos. Ambos procesos en el mejor de los casos ocurren en decenas de femtosegundos⁸⁻¹³ implicando constantes cinéticas cercanas a 10^{14} s^{-1} . Por otra parte la competencia cinética de la k_{NCD} con la CI (que desactiva a los estados superiores S_n) se puede favorecer, si la magnitud de la k_{CI} de los estados S_n tiene magnitudes menores a 10^{14} s^{-1} . Si estas dos situaciones para la magnitud relativa entre las constantes k_{CI} y k_{NCD} llegaran a cumplirse simultáneamente, entonces sería posible (en principio) hacer uso de la energía de los EEE superiores S_n ($n > 1$) antes que éstos (por ejemplo los estados S_2 y S_3 del diagrama de Jablonski mostrado antes) se relajen por los canales de CI y RV hacia el estado singulete fluorescente S_1 . En la Figura 2.2 también se muestra explícitamente la situación de competencia cinética favorable para el canal NCD, cuando se cumple la desigualdad $k_{\text{CI}} < k_{\text{NCD}}$ entre las magnitudes de las constantes cinéticas de cada proceso (k_{NCD} simboliza a la constante del nuevo canal de relajación que desactiva de manera ultrarrápida a estos estados superiores).

2.2. Compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas

Los compuestos polimetínicos son una amplia familia de moléculas orgánicas insaturadas que presentan varias unidades de carbonos metínicos, los cuales son grupos funcionales trivalentes que están constituidos por un carbono enlazado con un hidrógeno y por otros enlaces químicos que pueden ser sencillos o dobles ($-\text{CH}=\text{}$). Estas moléculas conforman la terna de compuestos insaturados en química junto con los aromáticos y los polienos.¹⁴ Los compuestos polimetínicos se dividen en tres tipos: oxonoles, merocianinas y cianinas. Las estructuras moleculares de cada tipo de polimetino se muestran en la Figura 2.3.

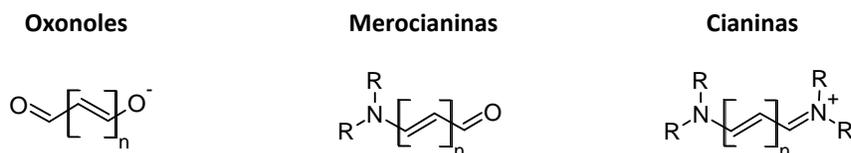


Figura 2.3. Estructuras moleculares para los tres tipos de compuestos polimetínicos

Aunque el grupo funcional principal de todas estas moléculas es la cadena impar de dobles enlaces conjugados, los tres tipos de polimetínos se diferencian entre sí por los grupos funcionales que conectan ambos extremos de la cadena polimetínica. Dependiendo de estos grupos cada uno de los compuestos polimetínicos pueden presentar carga neta positiva (cianinas), negativa (oxonoles) o pueden ser moléculas neutras (merocianinas). Es importante destacar que la posición de la banda de absorción del primer estado excitado de los compuestos polimetínicos pueden ser desplazada a longitudes de onda mayores por efecto del aumento de la cadena polimetínica.¹⁵ Por otra parte la adición de diferentes grupos alifáticos o aromáticos en los extremos de la cadena también afecta la posición de dicha banda.

Una definición formal de las cianinas menciona que éstas son moléculas orgánicas catiónicas, insaturadas, altamente conjugadas, bastante coloridas en estado sólido y en disolución, y son compuestos que pueden sintetizarse en el laboratorio.¹⁵⁻¹⁶ La fórmula estructural de las cianinas es $R_2N(CH=CH)_nCH=N^+R_2$, donde R puede ser el mismo grupo aromático (o alifático) o no, permitiendo obtener estructuras simétricas y asimétricas. Las cianinas simétricas son más estables que sus contrapartes no simétricas. En las cianinas la cadena polimetínica permite la resonancia de la carga positiva entre los dos nitrógenos terminales, implicando que existen dos estructuras de resonancia de mayor contribución donde la carga neta positiva puede estar en cada uno de los nitrógenos (ver Figura 2.4). La consecuencia de esta resonancia es que las distancias de enlace C–C son iguales y por lo tanto cada uno de estos enlaces de la cadena polimetínica tendrá un considerable carácter de doble enlace. Esto ha sido confirmado experimentalmente por difracción de rayos-X.¹⁷⁻¹⁸

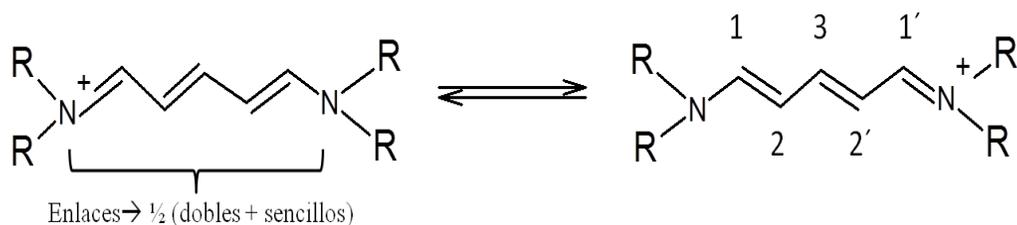


Figura 2.4. Estructuras de resonancia para una cianina de cinco carbonos metínicos, donde R puede ser un sustituyente alifático o aromático. En estas cianinas las distancias de enlace C–C son iguales y tienen un considerable carácter de doble enlace, ambos por efecto de la resonancia de la carga positiva en la cadena polimetínica. Se muestra la numeración de los carbonos metínicos.

La forma estructural termodinámicamente más estable de las cianinas es el isómero totalmente *trans*. Éste absorbe a longitudes de onda menores que sus respectivos isómeros *cis*. En esta investigación se estudió un conjunto de compuestos polimetínicos tipo cianinas con grupos aminoaromáticos terminales idénticos.

Como ya se mencionó en la introducción las cianinas simétricas tienen una cantidad impar de átomos en la cadena polimetínica M , $M-2$ carbonos metínicos ($-\text{CH}=\text{}$) y $M+1$ electrones π distribuidos en los M átomos de la cadena polimetínica. La estructura electrónica de las cianinas les confiere propiedades espectroscópicas bastante relevantes y únicas,^{15-16,19} las cuales han derivado en diversas aplicaciones para estos compuestos, desde fotosensibilizadores para fotografía,¹⁶ medios activos para láseres del infrarrojo,²⁰ fluorimetría láser,²¹ sensores en tejido biológico²² indicadores celulares sensibles al cambio de pH,²³ donadores de carga en celdas fotovoltaicas,²⁴ fotosensibilizadores para terapia fotodinámica²⁵ y otras aplicaciones por sus propiedades de óptica no lineal, como generación de segundo armónico,²⁶ telecomunicaciones,²⁷ almacenamiento óptico de información,²⁸ y moléculas con absorción reversa saturable como limitadores ópticos.²⁹

Sin embargo, no se han diseñado aplicaciones que involucren estados excitados de alta energía S_n ($n > 1$) de estas moléculas. En la literatura hay pocos trabajos para sistemas moleculares que mencionan procesos desde estados S_n , siendo los más importantes los que estudian transferencia de energía en sistemas naturales como el complejo fotosintético colector de luz de las bacterias purpuras,⁹⁻¹⁰ o en sistemas moleculares constituidos por moléculas azuleno-porfirina y porfirina-porfirina.³⁰⁻³¹ En estos artículos no se incluye una caracterización sistemática, que permita mejorar las propiedades de la molécula donadora y sus consecuentes aplicaciones. Por el contrario, en esta investigación se hace énfasis en determinar los factores que permitan obtener cianinas con lenta desactivación por CI para sus estados S_n , debido a que son los tiempos de vida largos los que posibilitan la desactivación por otros canales diferentes a la CI. Adicionalmente, para que éstos sean eficientes requieren de cercanía espacial entre los cromóforos con el fin de incrementar su interacción intermolecular. Esta variable de diseño estructural fue considerada en este trabajo.

Las transiciones electrónicas en las cianinas simétricas, son fuertemente permitidas para su primer estado singulete y débilmente permitidas o prohibidas para sus estados excitados superiores, dependiendo de si poseen o no diferente simetría respecto a las del estado fundamental S_0 . Por ejemplo, en la Figura 2.5 se observa que las transiciones $S_0(A) \rightarrow S_1(B)$ y $S_0(A) \rightarrow S_3(B)$ son permitidas, mientras que la transición al estado superior $S_2(A)$ de igual simetría que el estado fundamental es prohibida. Espectralmente las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ para todas las cianinas simétricas se encuentran en la región de 500 a 1600 nm,^{18,32} tienen anchos de banda estrechos, indicando cambios pequeños en las longitudes de enlace del cromóforo después de la excitación. Adicionalmente, sus coeficientes de absorptividad molar son mayores a $5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y su momento dipolar de transición ($S_0 \rightarrow S_1$) está orientado a lo largo de la cadena polimétrica.^{1,15} Esta transición al estado S_1 está descrita por la excitación de un electrón desde el orbital molecular (OM) de frontera HOMO (por sus siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital) al orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).¹⁵ Por otra parte las transiciones a todos los estados electrónicos superiores $S_0 \rightarrow S_n$ que coexisten juntas en la región ultravioleta, tienen coeficientes de absorptividad molar mucho menores que los de la transición principal, tienen momentos dipolares de transición ligeramente desviados unos cuantos grados respecto al del estado S_1 ,³³ y son descritas por contribuciones entre los orbitales HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4 hacia el orbital LUMO y por transiciones desde orbitales HOMO a LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3, etc.³⁴

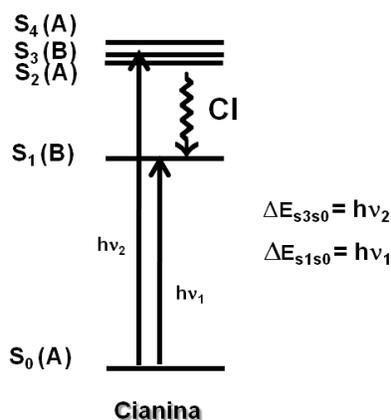


Figura 2.5. Transiciones electrónicas en cianinas simétricas. La transición $S_0(A) \rightarrow S_1(B)$ es permitida por simetría, y las transiciones a estados superiores S_n son débilmente permitidas para las que poseen simetría diferente a las del estado fundamental S_0 (estado S_3) y prohibidas para las demás (estados S_2, S_4).

En la Figura 2.5 también se muestra que las dos primeras transiciones a estados excitados superiores en cianinas simétricas, $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_0 \rightarrow S_3$, son cercanas pero no tienen exactamente la misma energía. Estos estados superiores se desactivan por CI hacia el singulete S_1 .

En las cianinas las sustituciones internas y externas de la cadena polimetínica ejercen un efecto considerable en los desplazamientos espectrales de las bandas de absorción.¹⁵ Para sustituciones internas el reemplazo de un carbono metínico par (por ejemplo el carbono 2 de la Figura 2.4) por un elemento más electronegativo que éste, desplaza hipsocrómicamente la banda de absorción, mientras que si el reemplazo se da en carbonos impares el desplazamiento es batocrómico. Para elementos más electropositivos que un carbono $-\text{CH}=\text{}$ se da una situación inversa.¹⁵ Respecto a sustituciones externas en las cianinas se sabe que cuando hay grupos donadores de densidad electrónica enlazados a carbonos pares de la cadena polimetínica, el efecto generado en el máximo de absorción es de un desplazamiento batocrómico, pero cuando están enlazados a carbonos impares el corrimiento es hipsocrómico. Para grupos atractores de densidad electrónica la situación es opuesta. Estos efectos son causados debido a que el sustituyente altera la distribución electrónica de la cadena polimetínica y por lo tanto las energías relativas entre los orbitales moleculares de frontera HOMO y LUMO que describen la transición $S_0 \rightarrow S_1$, se considera por cálculos mecanocuánticos de estructura electrónica (HMO, PPP, AM1) que el cuadrado de los coeficientes de la expansión de los OM de frontera representan acumulación de carga en carbonos pares para el HOMO y en carbonos impares del LUMO. Caso contrario para los diferentes carbonos impares del HOMO y los pares del LUMO.¹⁵

Como la distribución de carga en cada carbono $-\text{CH}=\text{}$ alterna entre densidades ligeramente positivas ($+\delta$) para carbonos pares y negativas ($-\delta$) para los impares, entonces existe un incremento o disminución de la densidad electrónica en dicho carbono cuando se enlaza algún sustituyente (donador o aceptor) a la cadena polimetínica.¹⁵ En caso de múltiples sustituciones en la cadena se observa que los efectos son casi aditivos lo que permite obtener desplazamientos mayores o simplemente la cancelación de efectos mutuamente.

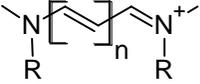
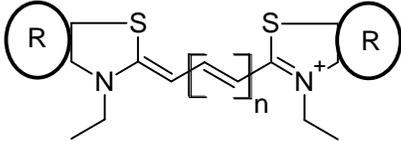
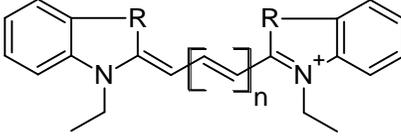
El máximo de absorción para la primera transición en cianinas se desplaza a longitudes de onda mayores cuando incrementa la longitud de conjugación del polimetino. Diversos estudios han cuantificado que dicho desplazamiento para cianinas simétricas tiene una magnitud de aproximadamente 100 nm por cada par de carbonos metínicos adicionados.^{15-16,35} La Tabla 2.2 muestra dicha tendencia para cianinas de diversas longitudes de la cadena polimetínica y que están sustituidas por dos grupos metilo. También se puede observar en la Tabla 2.2 que el coeficiente de absorción molar aumenta como función del aumento de la cantidad de dobles enlaces en las cianinas.

Tabla 2.2. Desplazamiento del máximo de absorción en cianinas simétricas como función de la cantidad de carbonos metínicos adicionados a la cadena polimetínica.

Cantidad de metínicos de la cianina	Máximo de absorción [nm]	ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$]
1	224	14,455
3	313	64,565
5	416	120,226
7	519	208,930
9	625	295,120
11	735	354,813
13	848	218,776

Otro efecto en las cianinas simétricas es el desplazamiento espectral de la banda de absorción por efecto de los grupos terminales que las sustituyen. Los grupos aromáticos en cianinas simétricas siempre desplazan el máximo de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ a longitudes de onda mayores respecto a los sustituyentes alifáticos. En la Tabla 2.3 se observa que un grupo fenil desplaza en casi 40 nm el máximo de absorción respecto a un metilo en cianinas de uno o tres carbonos metínicos. Sin embargo, se da un mayor desplazamiento batocrómico si los grupos aromáticos terminales son rígidos, como por ejemplo, un indol o un nanftotiazol, debido a que se extiende la conjugación de la cadena polimetínica por efecto de los OM de cada uno de estos grupos. Varios ejemplos de estos efectos para cianinas simétricas de varias longitudes de la cadena polimetínica se observan en la Tabla 2.3.¹⁵

Tabla 2.3. Desplazamiento del máximo de absorción en función de los grupos aminoaromáticos en cianinas simétricas.

Caso	Estructura de la cianina simétrica	R	n	λ^{abs} [nm]		
1		^a H	1	296		
			2	395		
			3	493		
		^b CH ₃	1	313		
			2	416		
			3	519		
		C ₆ H ₅	1	350		
			3	552		
		2		Ninguno	0	550
					1	557
2	597					
3	613					
4	600					
5	619					
^c Me ₂	0			434		
	1			545		
	2			642		
	3			740		
3		S	0	425		
			1	560		
			2	655		
			3	760		
			4	870		
		^c N(Et)	0	386		
			1	500		
			2	583		
			3	685		
			0	429		
Se	1	572				
	2	660				
	3	770				

Medidas espectrales realizadas en: ^ametanol, ^bcloruro de metileno y ^cen ácido acético. El resto en etanol. R es el sustituyente y n el número de carbonos metínicos de la cianina.

Las diferentes afinidades electrónicas (donadores o atractores de densidad electrónica) y la extensión de la conjugación en los extremos de la cadena por parte de los grupos amino terminales, ejercen un efecto de estabilización de la carga del polimetino.^{15,34}

Con base en los efectos de los sustituyentes en las cianinas descritos anteriormente, se observa como el cambio estructural en estas moléculas hace variar las propiedades espectrales de absorción para el estado S_1 . Estos cambios estructurales se tuvieron en cuenta para esta propuesta de investigación, pero con la diferencia de estudiar sistemática y directamente estados excitados superiores de cianinas por medio de técnicas espectroscópicas con resolución temporal de femtosegundos, al contrario de lo reportado en la literatura para el estado S_1 .

2.3. Rendimiento de fluorescencia y tiempo de vida

El rendimiento de fluorescencia y el tiempo de vida son parámetros muy importantes para la caracterización de la dinámica de relajación de estados excitados. El rendimiento de fluorescencia (ϕ_f) mide la eficiencia con que la molécula excitada emite fotones, es decir cuántos fotones son emitidos por cada fotón absorbido. Este parámetro puede ser obtenido rutinariamente por medio de espectroscopia convencional.

Cinéticamente ϕ_f es una relación entre las constantes de velocidad que desactivan al estado excitado, su ecuación es:

$$\phi_f = \frac{k_r}{k_r + \sum k_{nr}} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Así ϕ_f queda definido como la razón entre las constantes de desactivación radiativa (k_r) y la suma de las constantes de desactivación no radiativas (k_{nr}) y la radiativa (k_r), e implica que la emisión de fotones está determinada por la magnitud relativa entre las constantes k_{nr} y k_r .^{1,4,6} Para estados excitados superiores los rendimientos de fluorescencia son muy pequeños, debido a que la constante dominante del proceso es la desactivación no radiativa por CI, de manera que las magnitudes de estos ϕ_f serán $<10^{-8}$.

La determinación experimental del rendimiento de fluorescencia se realiza por medio de un estándar cuyo rendimiento ϕ_f es conocido. La ecuación para calcular ϕ_f es:

$$\phi_f^m = \frac{\int F_m * A_e * n_m^2}{\int F_e * A_m * n_e^2} \phi_f^e \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde ϕ_f^m es el rendimiento de fluorescencia a determinar experimentalmente, $\int F_m$ y $\int F_e$ son las integrales de los espectros de emisión de fluorescencia corregidos de la muestra y del estándar, respectivamente. A_m y A_e son las absorbancias de la muestra y del estándar a la longitud de onda de excitación, respectivamente. n_m^2 y n_e^2 son el cuadrado de los índices de refracción de los disolventes en que se midieron ambas moléculas y ϕ_f^e el es rendimiento de fluorescencia del estándar. Las medidas deben ser realizadas bajo las mismas condiciones experimentales para evitar errores de todo tipo. Muchas veces el espectro de emisión de fluorescencia de un cromóforo viene acompañado de un corrimiento del máximo de emisión respecto al máximo de absorción. Formalmente este cambio se denomina desplazamiento de Stokes, y se calcula entre los máximos de cada espectro expresados en números de onda. Para moléculas con desplazamientos de Stokes muy grandes el cálculo del rendimiento de fluorescencia se complica un poco debido a que la excitación y la emisión están separadas espectralmente, y a que no hay estándares para tal situación.

Por otro lado el tiempo de vida (τ_f) asociado a la fluorescencia del estado excitado electrónicamente, consiste en el tiempo promedio en que todas las moléculas de la disolución permanecen en el estado excitado. Éste es el tiempo requerido para que la concentración de las moléculas que decaen por fluorescencia reduzca 1/e veces su concentración inicial. No todas las moléculas decaen con el mismo tiempo de relajación, por lo tanto esto convierte al τ_f en un proceso aleatorio. El tiempo τ_f se define como el inverso de todas las constantes cinéticas que desactivan al EEE:

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + \sum k_{nr}} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

En ausencia de los canales de desactivación no radiativos (k_{nr}) el tiempo de vida es exactamente igual al inverso de la constante radiativa k_r y se denomina tiempo de vida intrínseco o natural del estado excitado. En matrices frías a pocos grados Kelvin los procesos no radiativos no están favorecidos por lo que su contribución al decaimiento del EEE disminuye significativamente. Los tiempos de vida de los estados excitados pueden ser medidos experimentalmente por uso de técnicas espectroscópicas de resolución temporal de pulsos ultracortos.

Los siguientes dos numerales intentan mostrar con base en la mecánica cuántica, el trasfondo teórico que subyace a la descripción de las transiciones entre estados electrónicos mediante el formalismo de la teoría de perturbaciones, haciendo énfasis en la desactivación por CI que sucede entre estados excitados de moléculas.

2.4. Transiciones entre estados electrónicos: Regla de Oro de Fermi

Desde la mecánica cuántica la transición entre estados se considera como una perturbación dependiente del tiempo que es función de la estructura electrónica del sistema.^{1,6,36} Esta teoría permite describir la respuesta de un sistema molecular ante la perturbación en términos de probabilidades de transición $P_{n \rightarrow m}$ entre los estados inicial y final de la molécula. El Hamiltoniano total no relativista del sistema perturbado se expresa como la suma $H = H_0 + H'(t)$, donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, (por ejemplo la molécula en ausencia de radiación electromagnética) y $H'(t)$ es el Hamiltoniano que describe la perturbación del sistema y es el responsable de acoplar los estados inicial (n) y final (m) descritos por sus respectivas funciones de onda.

Los estados propios del Hamiltoniano H_0 están denotados por la función de onda correspondiente ψ_n^0 . Por otro lado la función de onda del sistema perturbado se expresa como una combinación lineal dependiente del tiempo de los estados no perturbados donde sus coeficientes varían con el tiempo:

$$\Psi(q, t) = \sum_n C_n(t) \psi_n^0(q) e^{-iE_n^0 t / \hbar} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(q, t)}{\partial t} = [H^0 + H'(t)]\Psi(q, t) \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Cuando el sistema se encuentra en uno de sus estados propios, al hacer la multiplicación por la izquierda por el complejo conjugado $\Psi^*(q, t)$ de la función de la Ecuación 2.4, se obtiene la densidad de probabilidad independiente del tiempo $[\psi_n^0(q)]^2$, donde las funciones de onda son soluciones estacionarias que describen al sistema. Estas funciones permiten obtener los orbitales moleculares que pueden definir un estado, los cuales son muy útiles para interpretar diversos procesos fisicoquímicos. La función de onda $\Psi(q, t)$ para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ecuación 2.5), multiplicando por la izquierda por el complejo conjugado de una función propia del sistema $\psi_m^{0*}(q)$, e integrando sobre todas las coordenadas, da como resultado una expresión para la dependencia temporal del coeficiente m -ésimo perteneciente a los n coeficientes $C_n(t)$. De esta forma es posible describir la probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}$ como:

$$P_{n \rightarrow m} = |C_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t H_{mn}(t') e^{-i\omega t'} dt' \right|^2 \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde se impone la condición de normalización $\sum_n [C_n(t)]^2 = 1$, y a $t=0$, $C_m = 0$ y con todos los demás coeficientes $C_n = 1$. La probabilidad de transición $P_{n \rightarrow m}$ es proporcional al cuadrado del coeficiente que pondera la contribución del estado m -ésimo sobre la función de onda total. También de la ecuación 2.6 se puede observar que la probabilidad de transición de un estado inicial a un estado final es proporcional al cuadrado del elemento matricial que acopla las funciones y que contiene el operador perturbador sobre las funciones de onda de los dos estados involucrados $H_{mn} = \langle \Psi_m | H'(t) | \Psi_n \rangle$.⁷

En lo que sigue de la derivación de la *regla de Oro de Fermi* se usará el operador momento dipolar eléctrico como el Hamiltoniano que acopla los estados inicial y final. Este Hamiltoniano se construye describiendo a la radiación electromagnética clásicamente como una onda plana, unidimensional y linealmente polarizada, y despreciando la variación temporal del campo eléctrico, con lo que $H'(t)$ queda descrito por:⁷

$$H'(t) = -\mu_x E_{0x} \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Donde $\mu_x = \sum_i q_i r_i$ es el momento dipolar del sistema molecular en la dirección x , E_{0x} es la amplitud del campo eléctrico en x , ω es la frecuencia angular que caracteriza la onda electromagnética y t es el tiempo. Introduciendo este Hamiltoniano en la ecuación 2.6, usando la relación de Euler $e^{\pm iA} = \cos(A) \pm i \sin(A)$, con $\cos(A) = \frac{1}{2}(e^{iA} + e^{-iA})$ y $\sin(A) = \frac{1}{2i}(e^{iA} - e^{-iA})$, y haciendo los cálculos necesarios, obtenemos para la probabilidad la siguiente expresión:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle \Psi_m | \mu_x | \Psi_n \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \frac{e^{-i(\omega_{mn} + \omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \omega} + \frac{e^{-i(\omega_{mn} - \omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right|^2 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde $\langle \Psi_m | \mu_x | \Psi_n \rangle$ es el elemento matricial que acopla los estados inicial y final, el cual se denomina momento dipolar de transición, y debe ser diferente de cero para que la transición sea permitida; ω_{mn} es la diferencia de frecuencias entre los estados m y n involucrados en la transición. Ahora, con las igualdades $\omega = 2\pi\nu$ y $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ tenemos que $E_m - E_n = h\nu$, que es la condición de resonancia de Bohr. Si $E_m > E_n$ entonces el estado final es más energético que el inicial, indicando que se absorbió la energía de la onda electromagnética. Si $E_m < E_n$, el sistema pierde energía en forma emisión de fotones, es decir la radiación incidente estimula la emisión de radiación. Esta emisión estimulada es clave en la generación de la radiación láser.^{2,7,37}

Para los términos fraccionarios que contienen los exponenciales, si las frecuencias ω y ω_{mn} de los denominadores son próximas estas pueden ser simplificadas. Para el caso donde ω sea la frecuencia de una onda electromagnética del visible, cuya magnitud es de 10^{15} s^{-1} , la primera fracción puede despreciarse. Con lo dicho anteriormente y usando $\Delta\omega = \omega_{mn} - \omega$, se puede simplificar la Ecuación 2.8 para obtener la expresión:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{|E_{0x}|^2 |\langle \Psi_m | \mu_x | \Psi_n \rangle|^2}{\hbar^2} \left| \frac{2 - e^{-i\Delta\omega t} - e^{-i\Delta\omega t}}{\Delta\omega} \right|^2 \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Y usando la identidad trigonométrica $\text{sen}^2 A = (1 - \cos 2A)/2$, tenemos:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{4|E_{0x}|^2 |\langle \Psi_m | \mu_x | \Psi_n \rangle|^2 (\text{sen} \frac{1}{2} \Delta \omega t)^2}{\hbar^2 \Delta \omega^2} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

De esta expresión puede observarse que la probabilidad de transición es función de la frecuencia de la radiación ω y del tiempo t . Cuando la frecuencia de la radiación se aproxima a ω_{mn} y entra en resonancia, la probabilidad es directamente proporcional al tiempo. La Ecuación 2.10 puede generalizarse a todas las coordenadas espaciales y para cualquier Hamiltoniano que acople transiciones entre estados, de manera que se obtiene la expresión mostrada en la Ecuación 2.11. En esta ecuación H_{mn} es el elemento matricial que acopla los estados inicial Ψ_n y final Ψ_m por medio de un Hamiltoniano perturbativo H' . Aparte del Hamiltoniano que se ha usado para la descripción de la absorción de radiación existen otros Hamiltonianos como el operador de acoplamiento espin-orbita H_{so} responsable del cruce entre sistemas o el operador energía cinética nuclear T_N que promueve la desactivación por CI. Sobre este último se comentará más adelante.

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{4|H_{mn}|^2 (\text{sen} \frac{1}{2} \Delta \omega t)^2}{\hbar^2 \Delta \omega^2} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Para moléculas poliatómicas las transiciones electrónicas involucran muchos estados vibroelectrónicos, de manera que tanto para la absorción de fotones como para las transiciones no radiativas de CI o CES, se deben considerar los estados cercanos en energía donde puede ocurrir la transición, como se esquematiza en la Figura 2.6 para ambas situaciones, respectivamente. En absorción de fotones es fácil comprender que debido a que la onda electromagnética posee una distribución espectral de frecuencias entonces se producirán diversas transiciones vibroelectrónicas para la molécula. Para procesos no radiativos se debe considerar cómo la molécula poliatómica puede redistribuir su energía de excitación entre sus diversos modos vibracionales.

La cantidad de estados vibracionales en el intervalo de energía E_m y $E_m + dE$ recibe el nombre de densidad de estados vibrónicos y se representa con el símbolo ρ_m . Esta densidad de estados ρ_m depende de la energía y debe considerarse para el cálculo de la probabilidad de transición, de manera que se deben integrar todas las contribuciones de los estados alrededor del intervalo de energías dE .

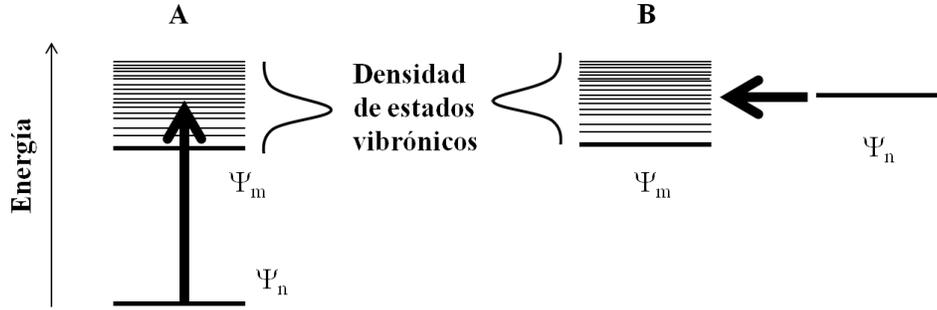


Figura 2.6. Transiciones entre estados vibroelectrónicos para A) absorción de fotones y B) para procesos no radiativos como CI y CES. La densidad de estados vibrónicos ρ_m es importante para la desactivación de estados excitados. Los estados representados por las funciones de onda están ordenados en energía.

La transición entre los estados representados por la función de onda Ψ_n y cada uno de los estados representados por la función de onda Ψ_m dependerá de los valores de $\Delta\omega$ y del elemento matricial H_{mn} que acopla los estados. La integral de la Ecuación 2.12 considera la totalidad de dichos estados vibrónicos receptores por los que tiene lugar la transición.

$$P_{n \rightarrow m} = \int_{banda} \frac{4|H_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{(\text{sen} \frac{1}{2} \Delta\omega t)^2}{\Delta\omega^2} \rho_m(E) dE \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Si se asume un intervalo de energía muy pequeño y si la función $(\text{sen} \frac{1}{2} \Delta\omega t)^2$ disminuye muy rápido a medida que se aleja de la condición de resonancia, entonces la densidad de estados puede considerarse constante, como una densidad promedio $\bar{\rho}_m$ centrada al centro de la banda, con lo que se puede sacar del integrando. Como el elemento matricial de acoplamiento H_{mn} no depende de forma significativa de la energía, también puede sacarse de la integral. Finalmente al usar la relación $E = \hbar\omega$ para obtener $dE = \hbar d\omega$ la Ecuación 2.12 se puede reescribir como:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{4|H_{mn}|^2}{\hbar} \bar{\rho}_m \int_{banda} \frac{(\text{sen} \frac{1}{2} \Delta\omega t)^2}{\Delta\omega^2} d\omega \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Para resolver esta integral se usa la ecuación $x = \frac{1}{2} \Delta\omega t$ para sustituir el argumento de la función sinusoidal y se extienden los límites de $-\infty$ a $+\infty$ para obtener:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{2|H_{mn}|^2}{\hbar} \bar{\rho}_m t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\text{sen} x)^2}{\Delta\omega^2} dx \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Como $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\text{sen} x)^2}{\Delta\omega^2} dx = \pi$ la probabilidad de transición queda determinada por la Ecuación 2.15:

$$P_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi|H_{mn}|^2 \bar{\rho}_m t}{\hbar} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Finalmente para obtener la *regla de Oro de Fermi* que describe el cambio temporal de la probabilidad de transición entre los estados vibroelectrónicos Ψ_m y Ψ_n , basta con derivar la Ecuación 2.15 respecto al tiempo. Dicha derivación da como resultado la Ecuación 2.16 que sirve para evaluar la probabilidad de encontrar a la molécula en el estado descrito por la función de onda final Ψ_m a partir de la función de onda del estado inicial Ψ_n que ha sido perturbada por H' .

$$\frac{d}{dt} P_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi|H_{mn}|^2 \bar{\rho}_m}{\hbar} = k_{n \rightarrow m} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

Donde $k_{n \rightarrow m}$ es la velocidad de la transición, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π , H_{mn} es el elemento matricial que acopla los estados vibroelectrónicos inicial y final, y $\bar{\rho}_m$ es la densidad promedio de estados finales receptores a las energías de la distribución espectral de frecuencias del fotón o a la energía del estado inicial. Por ejemplo para las desactivaciones por CI, $S_3 \rightsquigarrow S_2$ y $S_2 \rightsquigarrow S_1$ del diagrama de Jablonski de la Figura 2.1, la densidad $\bar{\rho}_m$ serán los niveles vibroelectrónicos del estado S_1 (líneas rojas delgadas) o los

del estado S_2 (líneas azules delgadas) que se acoplan al estado vibroelectrónico de menor energía del estado S_2 y del estado S_3 (en ambos la primera línea azul delgada cerca de la línea azul gruesa). La CI entre los estados $S_1 \rightsquigarrow S_0$ evidencia una k_{CI} de por lo menos 10^8 veces más pequeña que la constante de CI para EEE superiores, esto debido a la gran separación energética que existe entre esos dos estados electrónicos.

Para la absorción de radiación que puede excitar una molécula, la velocidad de transición es muy elevada, teniendo un orden de magnitud de 10^{-15} s. Ésto implica que el paso del electrón desde un orbital molecular enlazante a otro antienlazante se considera instantáneo. En cuanto a la probabilidad de transición descrita por la Ecuación 2.15 se deduce que es proporcional al elemento matricial de acoplamiento entre estados, donde el Hamiltoniano de la perturbación es el operador momento dipolar. Este elemento matricial H_{mn} está asociado con la fuerza de oscilador de la transición electrónica por medio de $f \propto (H_{mn})^2$, la cual indica la intensidad de la transición. La fuerza de oscilador es una cantidad adimensional con un máximo de la unidad. Una fuerza de oscilador cercana a la unidad se refiere a una transición permitida por acoplamiento dipolar entre estados electrónicos. Ambas cantidades teóricas de H_{mn} y f están relacionadas con el coeficiente de absorptividad molar (ϵ) por medio de $f = 4.3 \cdot 10^{10} \int \epsilon d\bar{\nu}$, el cual mide la capacidad que tiene la molécula en disolución de absorber fotones de la frecuencia adecuada.³

2.5. Procesos de desactivación de estados excitados por conversión interna

Vista la derivación de la *regla de Oro de Fermi* la cual es válida para calcular la velocidad de cualquier transición entre estados electrónicos, en esta parte de los fundamentos se muestra la teoría relacionada particularmente con las desactivaciones no radiativas por conversión interna (CI) de moléculas poliatómicas. Hay que tener presente que el conjunto de todos los procesos por los cuales se desactivan los EEE constituyen lo que se denomina la dinámica de relajación electrónica de estados excitados de moléculas. En dicha dinámica de relajación las desactivaciones no radiativas juegan un papel fundamental, de manera que estudiarlas, entenderlas, calcularlas y poder modificarlas tiene un impacto profundo que incide en una variedad de aplicaciones en espectroscopia, reacciones fotoquímicas, procesos biológicos, medicina, ciencia de los materiales, etc. El proceso más importante

(casi exclusivo) por medio del cual se desactivan los estados excitados superiores S_n de cualquier molécula, es la denominada CI.^{1,3-4} Por ello esta investigación hace énfasis en el estudio de la relajación de estados excitados superiores S_n ($n>1$) de cianinas causado por el proceso de CI entre estos singuletes S_n y el estado fluorescente S_1 .

La *regla de Oro de Fermi* de la Ecuación 2.16 permite describir correctamente muchos resultados experimentales para la desactivación de estados excitados de moléculas.¹ Para transiciones no radiativas por conversión interna o cruce entre sistemas, la alta densidad de estados receptores $\bar{\rho}_m$ que existen en las moléculas y la magnitud del elemento matricial de acoplamiento entre estados electrónicos H_{mn} , sirven para estimar si el cambio de la probabilidad por unidad de tiempo para una transición será grande o no.

Particularmente para desactivaciones no radiativas por CI en moléculas poliatómicas, Bixon y Jortner realizaron una descripción rigurosa a partir de un modelo de dos niveles que incluye un vasto número de acoplamientos entre los estados vibroelectrónicos del estado inicial y una alta densidad ρ_m de estados vibrónicos del estado receptor.³⁸ La expresión encontrada por estos autores, es formalmente equivalente a la *regla de Oro de Fermi*, o dicho de otro modo tiene la forma de la Ecuación 2.16 y describe –en lo posible– a los estados reales de las moléculas que interaccionan a través del movimiento nuclear. También consideraron que dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer (B-O) no es posible la descripción de las transiciones no radiativas entre superficies de energía potencial (SEP) de estados electrónicos, debido a la mezcla que tiene lugar entre el gran número de estados vibracionales receptores existentes y el estado vibroelectrónico inicial (ver Figura 2.6B). En su análisis incluyeron la ruptura de la aproximación de B-O, de manera que para el elemento matricial de acoplamiento entre estados electrónicos H_{mn} y para la densidad de estados ρ_m de la Ecuación 2.16, derivaron un tratamiento para la descripción de los estados moleculares con sus respectivas funciones de onda electrónicas y vibracionales asociadas con los estados que se desactivan. A partir de la forma explícita del Hamiltoniano perturbativo que genera el rompimiento de la aproximación B-O, propusieron un modelo que permite describir la desactivación no radiativa por CI. Se sabe que el Hamiltoniano no

relativista que acopla los estados por CI es el operador energía cinética nuclear $\bar{T}_N(Q)$, cuya forma matemática es:¹⁻²

$$\bar{T}_N(Q) = - \sum_k \frac{\hbar^2}{2\mu_k} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Donde Q_k son el conjunto de coordenadas nucleares con masas nucleares μ_k . Las funciones de onda de cada estado electrónico incluyen funciones vibracionales para ambos estados involucrados. Estas se usan en la resolución de la ecuación de Schrödinger de manera que se obtienen los términos de acoplamiento no adiabático que son importantes cuando hay mezclas de estados promovidos por el operador $\bar{T}_N(Q)$, y el sistema no puede ser descrito dentro de la aproximación adiabática de B-O. A continuación se muestra el desarrollo para obtener dichos términos. El Hamiltoniano total no relativista de una molécula dentro de la aproximación de B-O se escribe de la siguiente forma:

$$\bar{H} = \bar{T}_e(q) + \bar{T}_N(Q) + \bar{V}(q, Q) + \bar{V}(Q) \quad \text{Ecuación 2.18}$$

Con q y Q como las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente y donde $\bar{T}_e(q)$ es el operador de energía cinética electrónico, $\bar{T}_N(Q)$ es el operador de energía cinética nuclear, $\bar{V}(q, Q)$ es la energía potencial electrónica total y $\bar{V}(Q)$ es la energía potencial nuclear. Las funciones de onda moleculares $\Psi_i(q, Q)$ que forman un conjunto ortonormal completo $\langle \Psi_j(q, Q) | \Psi_i(q, Q) \rangle = \delta_{ji}$, pueden expresarse como la superposición de funciones de onda electrónicas $\psi_i(q, Q)$ de la forma:

$$\Psi_i(q, Q) = \sum_i \psi_i(q; Q) \chi_i(Q) \quad \text{Ecuación 2.19}$$

Con $\chi_i(Q)$ como los coeficientes de la superposición, que dependen únicamente de las coordenadas nucleares. Sustituyendo la función de onda de la Ecuación 2.19 en la ecuación de Schrödinger molecular obtenemos:

$$[\bar{T}_e(q) + \bar{T}_N(Q) + \bar{V}(q, Q) + \bar{V}(Q)] \sum_i \psi_i(q; Q) \chi_i(Q) = E_{\text{total}} \sum_i \psi_i(q; Q) \chi_i(Q)$$

Ecuación 2.20

Cuando el operador de energía cinética nuclear (Ecuación 2.17) actúa sobre la sumatoria de las funciones $\psi_i(q; Q)\chi_i(Q)$ se obtiene la igualdad:

$$\begin{aligned} \bar{T}_N(Q)[\psi_i(q; Q)\chi_i(Q)] &= \chi_i(Q)\bar{T}_N(Q)\psi_i(q; Q) + \psi_i(q; Q)\bar{T}_N\chi_i(Q) \\ &\quad - \sum_k \frac{\hbar^2}{\mu_k} \frac{\partial}{\partial Q_k} \psi_i(q; Q) \frac{\partial}{\partial Q_k} \chi_i(Q) \end{aligned}$$

Ecuación 2.21

Usando este resultado en la Ecuación 2.20, multiplicando por la izquierda por la función $\psi_m^*(q; Q)$, integrando sobre las coordenadas electrónicas, usando la ecuación de Schrödinger electrónica (Ecuación 2.23, para funciones de onda electrónicas que son funciones propias del Hamiltoniano puramente electrónico), y por las propiedades de ortogonalidad de las funciones de onda electrónicas, obtenemos la Ecuación 2.22. El sistema de ecuaciones 2.22 es conocido como las ecuaciones de canales acoplados, donde los dos primeros términos de ésta se asocian con la variación de las funciones de onda electrónicas respecto a las coordenadas nucleares, y son los denominados términos de acoplamiento no adiabático. Dentro de la aproximación de B-O las funciones de onda electrónica varían suavemente respecto a las coordenadas nucleares Q , y por lo tanto los dos braket dentro de las sumatorias de la Ecuación 2.22 pueden ser despreciados. En esta situación el movimiento nuclear y el electrónico están desacoplados, de manera que los lentos núcleos se mueven en el campo promedio de los rápidos electrones, los cuales siguen adiabáticamente a la configuración nuclear, dependiendo únicamente de forma paramétrica de los núcleos. Esta aproximación conduce al conocido desarrollo de la ecuación Schrödinger nuclear dentro del formalismo adiabático B-O.

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \psi_m(q; Q) | \bar{T}_N(Q) | \psi_i(q; Q) \rangle \chi_i(Q) - \sum_i \left[\sum_k \frac{\hbar^2}{\mu_k} \langle \psi_m(q; Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi_i(q; Q) \rangle \frac{\partial}{\partial Q_k} \right] \chi_i(Q) \\ + [\bar{T}_N(Q) + E_m(Q)] \chi_m(Q) = E_{\text{total}} \chi_i(Q) \end{aligned}$$

Ecuación 2.22

$$[\bar{T}_e(q) + \bar{V}(q, Q) +]\psi_i(q; Q) = \bar{H}^e(q, Q)\psi_i(q; Q) = E_i(Q)\psi_i(q; Q)$$

Ecuación 2.23

Sin embargo, si la interacción vibroelectrónica es importante, existirá mezcla de estados, los movimientos nuclear y electrónico estarán acoplados, y por lo tanto el sistema no podrá ser descrito correctamente dentro de la aproximación B-O. Las funciones de onda para encontrar una solución a la ecuación de Schrödinger serán una combinación lineal de funciones de onda electrónicas y nucleares, como se mostró en la Ecuación 2.19.

Una medida de la interacción entre estados se describe por medio del acoplamiento no adiabático representado por la integral $\langle \psi_m(q; Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi_i(q; Q) \rangle$, cuya dependencia con la energía electrónica entre los estados i -ésimo y m -ésimo esta descrita por:

$$\langle \psi_m(q; Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \psi_i(q; Q) \rangle = \frac{\langle \psi_m(q; Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} \bar{H}^e(q; Q) | \psi_i(q; Q) \rangle}{E_m^e(Q) - E_i^e(Q)} \quad \text{Ecuación 2.24}$$

Donde $\bar{H}^e(q, Q)$ es el operador hamiltoniano electrónico de la Ecuación 2.23. De esta forma si los estados electrónicos i -ésimo y m -ésimo están suficientemente separados en energía tendrán acoplamientos no adiabáticos pequeños. En el caso de un conjunto numeroso de estados vibracionales que se acoplan con un estado inicial, la aproximación de B-O no sirve para describirlos. Teniendo en cuenta esto Bixon y Jortner usaron un modelo donde el conjunto de estados vibrónicos receptores del estado electrónico Ψ_m de la Figura 2.6 están uniformemente espaciados en energía y donde solo los estados receptores que estén cerca en energía al estado vibracional del estado Ψ_n contribuirán a la desactivación no radiativa por CI. Considerando elementos matriciales entre estados vibroelectrónicos, expresando el potencial electrónico en coordenadas nucleares y truncando el desarrollo en series de potencias hasta el término cuadrático, aproximando las funciones de onda vibracionales moleculares por productos de funciones de onda vibracionales derivadas del modelo del oscilador armónico $X_{ij}(v_{ij})$, y redefiniendo la integral de traslape nuclear de Franck-Condon, los autores expresaron el elemento matricial de acoplamiento para las desactivaciones no radiativas como la sumatoria de los productos entre integrales nucleares y electrónicas, de la forma:³⁸

$$H_{mn} = \sum_k J_{mn} F_{ij}^k \quad \text{Ecuación 2.25}$$

Donde la integral J_{mn} es independiente de las coordenadas nucleares y corresponde a la Ecuación 2.24 cuando $Q = 0$. La integral F_{ij}^k es la integral de traslape de Franck-Condon en coordenadas normales y está definida por:

$$F_{ij}^k = \left\langle X_{ik} \left| \frac{\partial}{\partial Q_k} \right| X_{jk} \right\rangle \prod_{t \neq k} \langle X_{it} | X_{jt} \rangle \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Aparte del elemento matricial de acoplamiento entre estados, el segundo parámetro que determina la velocidad de la desactivación no radiativa es la densidad de estados ρ_m . Como ya se mencionó en el desarrollo de Bixon y Jortner dichos estados son los diversos estados vibroelectrónicos del estado Ψ_m que tienen la misma energía del nivel vibroelectrónico del estado inicial Ψ_n de la Figura 2.6B. La densidad de estados es definida como función del número de grados de libertad vibracionales N , de la forma:

$$\rho_m(N) = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} \frac{(1 - \frac{1}{12N})\lambda}{h\langle v \rangle_p (1 + \eta)} \left[\left(1 + \frac{\eta}{2} \right) \left(1 + \frac{2}{\eta} \right)^{\eta/2} \right]^N \left[\left(1 - \frac{1}{(1 + \eta^2)} \right) \right]^\beta \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Donde $\langle v \rangle_p$ es la frecuencia promedio de las v_i frecuencias, y donde $\lambda = \prod_i (v_i / \langle v \rangle_p)$, $\beta = \left\{ (N-1)(N-2) \frac{\langle v^2 \rangle_p}{\langle v \rangle_p^2} - N^2 \right\} / 6N$, y $\eta = E/E^0$. Los símbolos E y E^0 son el intervalo de energía y la energía vibracional del punto cero, respectivamente. Esta ecuación permite calcular la densidad de estados y evaluar datos experimentales dentro del formalismo de las desactivaciones no radiativas.

Para la CI entre los estados excitados de compuestos aromáticos como el naftaleno, la transición entre los estados S_2 y S_1 tiene una energía de 3400 cm^{-1} . Para esta diferencia de energía se calcula una densidad de estados de $2 \cdot 10^3 \text{ cm}$, lo que indica que la alta densidad $\rho_m(N)$ puede promover una rápida desactivación. Medidas experimentales han comprobado esto al determinar constantes k_{nr} de magnitudes mayores a 10^{13} s^{-1} .³⁸ Una estimación para la densidad de estados vibracionales en moléculas poliatómicas sugiere que moléculas con más de cinco átomos tendrán un número considerable de éstos. Un procedimiento detallado de todo lo descrito renglones arriba se encuentra en la referencia 29. Con base en los

análisis para desactivaciones no radiativas por CI mostrados en este numeral, Bixon y Jortner reescriben la velocidad de la probabilidad de transición de modo alternativo como:

$$k_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_j \left| \sum_{k \in p} J_{sl}^k \langle X_{sk} | \frac{\partial}{\partial Q_k} | X_{lk} \rangle \prod_{t \neq k} \langle X_{st} | X_{lt} \rangle \right|^2 \rho_m(N) \quad \text{Ecuación 2.28}$$

Donde se muestran las contribuciones al elemento matricial H_{mn} de la integral electrónica J_{sl}^k para el operador de energía cinética nuclear, la integral que contiene el operador $\frac{\partial}{\partial Q_k}$ del k -ésimo modo normal y las integrales de traslape vibracional $\langle X_{st} | X_{lt} \rangle$. En la Ecuación 2.28 las integrales $\langle X_{st} | X_{lt} \rangle$ contenidas en F_{ij}^k (ver Ecuación 2.26) cuyo cuadrado se denomina los factores de Franck-Condon (FC), pueden reforzar o disminuir el efecto de la alta densidad de estados $\rho_m(N)$ que ayuda a promover los decaimientos no radiativos por CI en moléculas. Dependiendo de la separación en energía que presenten las superficies de energía potencial (SEP) de estados electrónicos, se pueden dar tres casos donde los factores FC determinan el decaimiento como se muestran en la Figura 2.7. La Figura 2.7-I muestra que para geometrías de equilibrio con SEP cuyas separaciones internucleares coinciden, los factores FC disminuyen rápidamente por efecto del aumento de la diferencia de energía entre estados electrónicos. Esto se debe al pobre traslape entre el cuadrado de las integrales vibracionales de ambos estados.

Por otra parte, para estados electrónicos de moléculas cuyas SEP correspondientes a éstos tienen un cruce o están muy cercanas en energía, los factores de Franck-Condon ponderarán significativamente la desactivación por CI por efecto del gran traslape de las funciones de onda vibracionales (Figura 2.7-II y III). Dentro del contexto de lo expuesto aquí, las desactivaciones por CI típicas para las moléculas orgánicas (como el naftaleno) se clasificarían dentro del esquema II, indicando que existe un fuerte acoplamiento entre los estados excitados superiores S_n y el estado S_1 , lo que experimentalmente se cuantifica como una rápida desactivación con una constante de conversión interna $k_{CI} > 10^{13} \text{s}^{-1}$ de éstos hacia el primer singulete excitado.

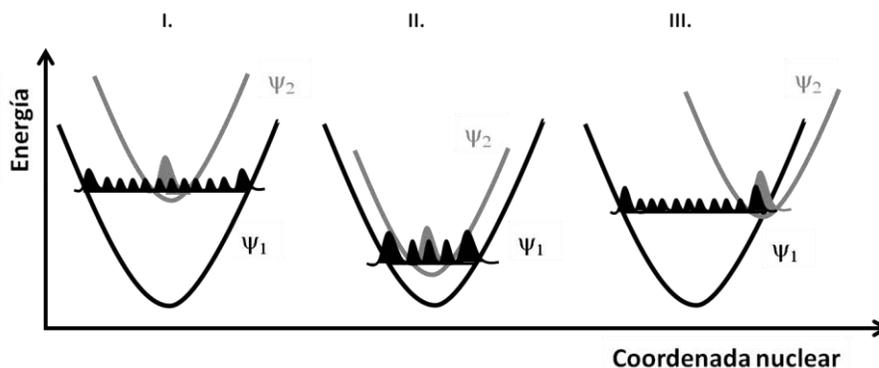


Figura 2.7. Esquemas para dos estados electrónicos ψ_1 y ψ_2 que se desactivan por CI donde las SEP tienen I) geometrías similares con una gran separación en energía, II) geometrías similares y pequeña separación en energía y III) geometrías completamente diferentes y separación grande. Los factores de Franck-Condon desfavorecen la velocidad de la desactivación no radiativa en I, pero la favorecen II y III.

En un trabajo posterior Englman y Jortner³⁹ derivaron otra expresión que contiene explícitamente la dependencia de la velocidad de las desactivaciones no radiativas por CI respecto a la diferencia de energía entre estados electrónicos. Dichos autores propusieron esquemas para el cálculo de la constante k_{CI} en las situaciones de acoplamiento fuerte y débil entre estados, por medio de un modelo de dos niveles como el mostrado en la Figura 2.6B. En el planteamiento el acoplamiento entre estados electrónicos es dependiente del desplazamiento horizontal de los mínimos de energía y de la separación energética de las SEP de los estados excitados involucrados en la desactivación, como se esquematizó en la Figura 2.7. Todo el desarrollo se fundamentó al igual que lo mostrado anteriormente, en los acoplamientos no adiabáticos que generan el rompimiento de la aproximación B-O, y donde la presencia de un conjunto numeroso de estados vibrónicos determina la velocidad de la transición. Para la sumatoria de la Ecuación 2.28 los términos electrónicos que dependen del operador energía cinética nuclear y los términos vibracionales que dependen del operador $\frac{\partial}{\partial Q_k}$ son agrupados en un término de acoplamiento entre estados denotado por V_{nm}^k . Éste término es considerado constante por lo que se convierten en un factor que multiplica a las integrales de traslape $\langle X_{nt} | X_{mt} \rangle$. De esta manera la Ecuación 2.28 es reescrita como:

$$k_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} (V_{nm}^k)^2 \sum_k |S_{ni}^{mj}|^2 \rho_m(N) \quad \text{Ecuación 2.29}$$

Donde S_{ni}^{mj} es la integral de traslape vibracional que cuantifica la interacción de todas las funciones vibracionales de ambos estados electrónicos y es descrita por la ecuación $\Pi_t \langle X_{nt}(Q_t, v_{nt}) | X_{mt} Q_t, v_{mt} \rangle$. El índice t se refiere a todos los modos normales N , las letras v_{nt} y v_{mt} son los números cuánticos vibracionales, y Q_t son las coordenadas normales nucleares. Las funciones de onda vibracionales X_{nt} y X_{mt} son calculadas para los índices $k = 1, 2, \dots, p$ que se refieren a los modos normales promotores de la desactivación por CI para los cuales los términos V_{nm}^k tienen magnitud considerable. En la situación para los modos donde $p \ll N$ y donde la diferencia de energía entre estados electrónicos sea mayor que la frecuencia de los modos promotores, la restricción $t \neq k$ de la Ecuación 2.28 puede ser eliminada. Esto lleva a la aproximación $H_{mn} \approx V_{nm}^k S_{ni}^{mj}$ para el elemento matricial de acoplamiento entre los estados electrónicos que se desactivan por CI.

En el modelo de dos niveles propuesto por Englman y Jortner se consideran tres subniveles vibracionales para el estado inicial Ψ_n y un continuo de estados vibracionales para el estado electrónico Ψ_m . La probabilidad de transición para el decaimiento no-radiativo desde estos estados vibracionales Ψ_{ni} (con $i = 1, 2$ y 3), hacia el continuo de estados vibracionales $\{\Psi_{mj}$ (con $j = 1, 2 \dots N$, que en la ecuación 2.29 son descritos como la densidad de estados ρ_m del estado final Ψ_m), se puede expresar como $k_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{h} (V_{nm}^k)^2 \sum_k |S_{ni}^{mj}|^2 p_{ni} \delta(E_{nj} - E_{mj})$. Donde $p_{ni} = \sum_i |w_{ni}|^2$ con $\sum_i p_{ni} = 1$, que corresponde a la posibilidad de que la función de onda total del sistema $\Psi(t)$ descrita como una superposición de estados $\Psi(t) = \sum_i A_{ni}(t) \Psi_{ni} + \sum_j B_{mj}(t) \Psi_{mj}$, sea ponderado en mayor medida por uno de los coeficientes de la superposición.

Los autores consideran dos casos para calcular p_{ni} , el primero cuando el sistema se halla inmerso en un baño térmico inerte de manera que el equilibrio térmico se alcanza para los estados vibracionales Ψ_{ni} . En este caso se puede plantear la relación $p_{ni} = e^{-\beta E_{ni}} / \sum_i e^{-\beta E_{ni}}$, donde $\beta = 1/k_B T$. En el segundo caso se tiene la condición del límite de temperatura cero $\beta \rightarrow \infty$, de manera que la molécula se considera como un sistema aislado y el estado vibracional inicial en la desactivación no radiativa es el nivel vibracional de mínima energía.

Con base en el tratamiento teórico en el estado sólido para desactivaciones no radiativas por fonones, los autores consideran el problema de las desactivaciones no-radiativas en moléculas poliatómicas fundamentándose en que estas poseen bastantes grados de libertad vibracionales. Estos grados de libertad pueden ser incorporados al cálculo de la probabilidad de transición no-radiativa, como un número arbitrario de diferentes frecuencias vibracionales moleculares que corresponden a los modos normales de la molécula poliatómica. A partir de la transformada de Fourier de funciones de forma de línea para absorciones ópticas en sólidos, del tipo $(\sum_i \sum_j F(X_{ij}, \nu_i)^2 e^{-\frac{E}{k_B T}} \delta(E_{ij} - E_{is} - E)) / \sum_j e^{-\frac{E_{is}}{k_B T}}$ los autores evalúan la probabilidad de transición para funciones del tipo $k_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} (V_{nm}^k)^2 F(0)$ en los casos de débil y fuerte acoplamiento entre estados. En esta tesis no se entrará en detalle sobre esta cuestión, se sugiere ver referencias 29 y 30. Hay que mencionar que $F(0)$ incluye las integrales de traslape y la densidad de estados vibracionales de la Ecuación 2.29, las cuales están relacionadas con los modos normales en moléculas poliatómicas.

En el desarrollo de Englman y Jortner se considera que para ambos estados electrónicos Ψ_{ni} y Ψ_{mj} , los modos vibracionales están involucrados en la desactivación no-radiativa. El estado Ψ_{ni} contiene modos promotores y el estado Ψ_{mj} contiene modos aceptores por medio de los cuales la energía de excitación del estado de mayor energía, se redistribuye en toda la estructura vibracional del estado aceptor. Estos modos normales involucran vibraciones del esqueleto molecular, de manera que no se espera cambios significativos entre los modos vibracionales de diversas SEP de estados electrónicos. Con base en el tratamiento descrito antes y considerando que los mayores efectos vienen desde los términos lineales de los desplazamientos nucleares, ignorando cambios en los modos normales y en sus frecuencias para las dos estados electrónicos, definiendo $E_M = \sum_i \hbar \omega_i \Delta_i^2$ como la energía molecular de relajación nuclear que incluye al modo vibracional i -ésimo, se define la función G que mide la fuerza del acoplamiento entre estados (Ecuación 2.30):

$$G = \frac{1}{2} \sum_i |\Delta_i|^2 (2\bar{n}_i + 1) \frac{E_M}{\hbar \langle \omega \rangle} \cotg\left(\frac{\hbar \langle \omega \rangle}{2k_B T}\right) \quad \text{Ecuación 2.30}$$

Donde \bar{n}_i es el número de vibraciones con frecuencia ω_i en el equilibrio térmico, y Δ_i es el desplazamiento de las SEP dependiente del desplazamiento de Stokes. Esta función puede ser aproximada por uso de la definición de la energía molecular de relajación nuclear E_M dada antes, tal y como se muestra en la Ecuación 2.30. Dependiendo de la magnitud de la función G , se dan los casos de acoplamiento fuerte cuando $G \gg 1$ y débil cuando $G \lesssim 1$. La Figura 2.8 muestra un esquema para los dos casos de acoplamiento entre superficies de estados electrónicos, mostrando dos SEP bidimensionales que se hallan una dentro de la otra.

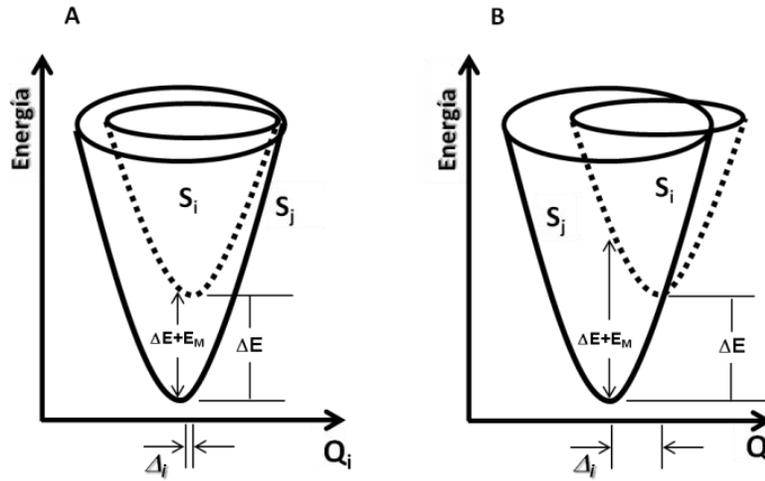


Figura 2.8. Superficies de energía potencial en el planteamiento de A) débil y B) fuerte acoplamiento entre estados electrónicos propuesto por Englman y Jortner. Los estados electrónicos excitados inicial S_i y final S_j se desactivan por CI. Δ_i indica el desplazamiento horizontal entre los mínimos de energía de las dos superficies. $\Delta E + E_M$ es la energía total que depende de la separación energética entre estados excitados y del desplazamiento horizontal entre SEP. Q_i es la coordenada nuclear.

En el caso de acoplamiento fuerte la situación para la energía es $E_M \gg \hbar\langle\omega\rangle \tan\left(\frac{\hbar\langle\omega\rangle}{2k_B T}\right)$, implicando que los desplazamientos de Stokes exceden la energía promedio de la frecuencia vibracional $\hbar\langle\omega\rangle$ y por lo tanto existirá un desplazamiento horizontal grande entre las SEP que permitirá el cruce entre estas y la mezcla de estados electrónicos S_j y S_i . Para el caso de acoplamiento débil la magnitud de la energía es $E_M \lesssim \hbar\langle\omega\rangle$, indicando que los desplazamiento de cada modo normal ω_i son relativamente pequeños y el desplazamiento horizontal entre las SEP de los estados S_j y S_i también. Dentro del caso de débil acoplamiento Englman y Jortner derivaron una expresión concreta para la

desactivación por CI entre los estados electrónicos S_j y S_i de la Figura 2.8. Esta formulación es aplicable para los procesos de relajación electrónica por los cuales los estados excitados de moléculas orgánicas se desactivan no radiativamente. La Ecuación 2.31 es la relación matemática a la que llegaron los autores, los cuales demostraron la existencia de una dependencia exponencial de la constante k_{CI} respecto a la separación en energía $\Delta E_{S_j S_i}$ de los estados que se desactivan. Éste formalismo se conoce hoy día como la ley de la diferencia de energía entre estados electrónicos EGL (por sus siglas en inglés *Energy Gap Law*).^{1,3,7}

$$k_{CI} = \frac{2V_{ij}^2 \sqrt{2\pi}}{\hbar \sqrt{\hbar\omega_j \Delta E_{S_j S_i}}} e^{-\gamma \Delta E_{S_j S_i} / \hbar\omega_j} \quad \text{Ecuación 2.31}$$

La Ecuación 2.31 incluye explícitamente la dependencia exponencial $e^{-\gamma \Delta E_{S_j S_i} / \hbar\omega_j}$ para la constante k_{CI} con respecto a la separación energética entre los estados electrónicos en los que tiene lugar la transición, el elemento matricial de acoplamiento vibrónico V_{ij} y la frecuencia $\hbar\omega_j$ de los modos aceptores del estado final.

En moléculas orgánicas los modos normales vibracionales $\hbar\omega_j$ son agrupados en cinco tipos: vibraciones de tensión del esqueleto molecular, vibraciones de tensión C-H, vibraciones de flexión del esqueleto molecular, vibraciones de flexión C-H y modos normales fuera del plano.³⁹ La transición no radiativa es dominada por los modos vibracionales promotores de más alta frecuencia $\hbar\omega_j$. El parámetro γ contiene información estructural concerniente al desplazamiento relativo entre las dos superficies de energía potencial Δ_i de la Figura 2.8, el cual depende débilmente de la diferencia de energía entre los estados electrónicos $\Delta E_{S_j S_i}$ y tiene la forma funcional de $\gamma = \log\left(\frac{\Delta E}{dE_M}\right) - 1$, donde dE_M es la contribución de los d modos vibracionales de máxima frecuencia a la energía E_M .

El factor pre-exponencial de la Ecuación 2.31 contiene una débil dependencia con la diferencia de energía $\Delta E_{S_j S_i}$ e incluye el término de acoplamiento V_{ij} . Éste elemento matricial ha sido estimado en la literatura para hidrocarburos aromáticos con magnitudes de

780 cm^{-1} para la transición ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1E_{1u}$ en benceno, 200 cm^{-1} para ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1B_{2u}$ en naftaleno, 145 cm^{-1} para ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ y 85 cm^{-1} para ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ en fenantreno, y 726 cm^{-1} para ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1B_{3u}$ en antraceno. Estas magnitudes corresponden a transiciones prohibidas por simetría entre estados electrónicos, debido a que el operador T_N se transforma como la representación totalmente simétrica del grupo puntual al que pertenece la molécula, lo que implica que la simetría total de los estados (electrónica \otimes nuclear) que se acoplan debe ser la misma. Aunque la densidad de estados en la región de acoplamiento sea numerosa, sólo un subconjunto de estados vibroelectrónicos tendrán la simetría adecuada para funcionar como estados receptores para el proceso de CI. Con esta variación de V_{ij} en hidrocarburos aromáticos se puede calcular una magnitud para V_{ij}^2 de $\sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$, implicando que con un $\Delta E_{S_j S_i} \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y con $\hbar\omega_j \sim 3,000 \text{ cm}^{-1}$, los factores pre-exponenciales tendrán magnitudes en el rango de $10^{13 \pm 2} \text{ cm}^{-1}$. Este dato refuerza la dependencia exponencial de la constante k_{CI} con respecto a $\Delta E_{S_j S_i}$.

La ventaja de esta nueva formulación de Bixon-Jortner-Englman para las desactivaciones no radiativas en moléculas poliatómicas, y expuesta en esta parte de los fundamentos, es que permite calcular directamente la constante k_{CI} sin tener que referirse a los procedimientos que proponen las contribuciones por separado de los términos de acoplamiento H_{mn} y la densidad de estados ρ_m . Por el contrario esta formulación integra un número arbitrario de de diferentes frecuencias vibracionales de las moléculas en el factor de traslape vibracional.

2.6. Procesos de excitación bifotónica (2PA)

La excitación de una molécula también puede llevarse a cabo por medio del proceso de absorción bifotónica (2PA), el cual depende del cuadrado de la intensidad instantánea con que se irradia el material.⁴⁰ Este es un proceso de óptica no lineal que depende de la polarizabilidad del material, siendo proporcional a la susceptibilidad eléctrica de tercer orden.^{37,41}

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E^1 + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n) \quad \text{Ecuación 2.32}$$

En la ecuación anterior ϵ_0, χ y E son la permitividad eléctrica en el vacío, la susceptibilidad eléctrica y el campo eléctrico, respectivamente. Cada uno de los términos de esta ecuación está asociado a procesos de óptica tanto lineales como no lineales. Así $\chi^{(1)}$ describe las propiedades de óptica lineal del material, $\chi^{(2)}$ se vincula a diferentes procesos como la generación del segundo armónico, la suma de frecuencias y la generación paramétrica. $\chi^{(3)}$ está relacionado con la generación del tercer armónico, la absorción bifotónica y el Raman estimulado. Los términos más elevados se asocian a otros procesos como por ejemplo a la absorción multifotónica.⁴¹ Como las cianinas pueden excitarse por procesos 2PA esta propiedad se usará con el objetivo de excitar los estados superiores S_n ($n > 1$) con radiación electromagnética de la región del infrarrojo (aproximadamente entre 800 y 850 nm).

Para generar diversos estados excitados de una molécula por medio de dos fotones que pueden ser de igual frecuencia, se requiere que estos se absorban simultáneamente. Debido a que la probabilidad de transición por medio de procesos 2PA es muy baja se requieren altas intensidades de irradiación. Los pulsos láser de fs permiten satisfacer esta condición cuando son enfocados por medio de una lente, de manera que cuando irradian a la muestra en un pequeño volumen que puede ser hasta de femtolitros, únicamente excitarán a aquellas moléculas que se encuentran en el punto focal. Un esquema para la absorción de dos fotones se muestra en la Figura 2.9, donde dos fotones son absorbidos por la muestra de manera que se genera un estado excitado etiquetado como $f(A)$.

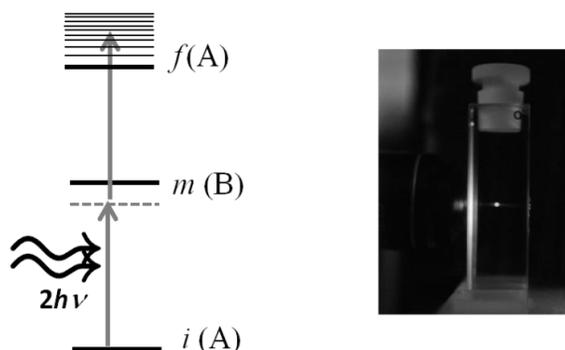


Figura 2.9. Esquema para la absorción simultanea de dos fotones por parte de una molécula. A la derecha se muestra la emisión de fluorescencia de una rodamina que ha sido excitada por un pulso de 800 nm, donde sólo en el punto focal se da la absorción bifotónica que produce dicha emisión.

Para que la transición por 2PA ocurra⁴² se requiere que la suma de las energías de los dos fotones que se absorben simultáneamente sea igual a la energía del estado final. Con esto se cumple con la condición de resonancia para la absorción de ondas electromagnéticas $\Delta E_{S_2S_1} = 2h\nu$. Para entender cómo sucede este fenómeno de interacción radiación-materia, se considera que la onda electromagnética de intensidad I se propaga a través de un material de grosor x cumpliendo:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha_1 I - \alpha_2 I^2 - \alpha_3 I^3 - \dots - \alpha_n I^n \quad \text{Ecuación 2.33}$$

Donde α_1 y α_2 son los coeficientes de absorción monofotónico (1PA) y bifotónico (2PA), respectivamente. Los demás términos se asocian a procesos multifotónicos. Cómo puede apreciarse en la anterior ecuación el proceso de 2PA depende del cuadrado de la intensidad con que se está irradiando la muestra.⁴¹ Las intensidades con que se desarrollan los experimentos de 2PA son mayores a 10 GW/cm^2 , las cuales se consiguen enfocando un láser pulsado de alta potencia promedio, de frecuencia de repetición adecuada y por medio de una lente de distancia focal pequeña. Para el caso de absorción de dos fotones de idéntica frecuencia ω , el coeficiente α_2 para una molécula individual dependerá de la susceptibilidad según la función:

$$\alpha_2(\omega) = \frac{3\omega}{2n^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)) \quad \text{Ecuación 2.34}$$

Donde n es el índice de refracción, c la velocidad de la luz, ϵ_0 la permeabilidad eléctrica y $\text{Im}(\chi^{(3)})$ es la parte imaginaria de la susceptibilidad eléctrica expresada en unidades del sistema internacional. La frecuencia asociada a la transición es ω . De los coeficientes bifotónicos se define la sección transversal δ_{2PA} para una molécula individual según la Ecuación 2.35.

$$\delta_{2PA}(\omega) = \frac{\alpha_2 \hbar \omega}{N} = \frac{3\hbar \omega^2}{2n^2 c^2 \epsilon_0 N} \text{Im}(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)) \quad \text{Ecuación 2.35}$$

Donde N es la cantidad de moléculas por unidad de volumen. El coeficiente δ_{2PA} es una medida que caracteriza si una molécula tiene alta eficiencia en la absorción de dos fotones

y está dada en unidades de Goppert-Meyer o GM (10^{-50} cm⁴·s/fotón).⁴⁰ Un modelo para describir la interacción 2PA de la onda electromagnética con los estados electrónicos de la molécula se construye por medio de la metodología SOS (por sus siglas en inglés Sum-Over-States) propuesta por Orr y Ward en 1971.^{34,41} Esta consiste en sumar todas las contribuciones de las transiciones entre el estado fundamental y todos los posibles estados excitados. Para no realizar todo el tratamiento con los diversos estados excitados, se recurre a un modelo simplificado que solamente considera tres estados:^{34,41}

i = Estado inicial que corresponde al estado Fundamental

m = Estado intermedio

f = Estado final

Donde los estados cuánticos i , m y f tienen energías relativas según el esquema de la Figura 2.9. Las transiciones $i \rightarrow m$ y $m \rightarrow f$ son permitidas por simetría para 1PA de manera que sus momentos dipolares de transición son diferentes de cero. Por el contrario las transiciones $i \rightarrow f$ son prohibidas para 1PA. Por medio de este modelo se puede llegar a una expresión que relaciona los estados excitados y sus momentos dipolares permanentes y de transición. Considerando únicamente luz linealmente polarizada, el tensor de la susceptibilidad de tercer orden se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(2PA) = & \frac{2N}{3! \epsilon_0} \left\{ \left[\frac{\mu_{im} \Delta \mu \Delta \mu \mu_{mi}}{(\Omega_{mi} - \hbar\omega)(\Omega_{mi} - 2\hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{\mu_{im} \Delta \mu \Delta \mu \mu_{mi}}{(\Omega_{mi}^* - \hbar\omega)(\Omega_{mi} - 2\hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} \right] \right. \\ & \left. + \left[\frac{\mu_{im} \mu_{mf} \mu_{fm} \mu_{mi}}{(\Omega_{mi} - \hbar\omega)(\Omega_{fm} - 2\hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} + \frac{\mu_{im} \mu_{mf} \mu_{fm} \mu_{mi}}{(\Omega_{mi}^* - \hbar\omega)(\Omega_{fm} - 2\hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} \right] \right. \\ & \left. - \frac{2N}{3! \epsilon_0} \left[\frac{\mu_{im} \mu_{mi} \mu_{im} \mu_{mi}}{(\Omega_{mi} - \hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} + \frac{\mu_{im} \Delta \mu \Delta \mu \mu_{mi}}{(\Omega_{mi} - \hbar\omega)(\Omega_{mi}^* - \hbar\omega)(\Omega_{mi} - \hbar\omega)} \right] \right\} \end{aligned}$$

Ecuación 2.36

Donde Ω_{mi} es la diferencia de energía entre los estados m e i , de la forma $\Omega_{mi} = \hbar\omega_{mi} - i\Gamma_{mi}$ y $\Omega_{mi}^* = \hbar\omega_{mi} + i\Gamma_{mi}$, con $\Delta\mu = \mu_{mm} - \mu_{ii}$ como la diferencia entre los momentos

dipolares permanentes de los estados i y m . Los primeros dos términos están relacionados con las transiciones por dipolo eléctrico y son diferentes de cero solo cuando $\Delta\mu \neq 0$. En el denominador aparece el factor de resonancia $(\Omega_{mi} - 2\hbar\omega)$, el cual indica que un electrón tiene cierta probabilidad de ser excitado hacia un estado intermedio m . Los términos segundo y tercero de la Ecuación 2.36 son llamados los términos de dos fotones, los cuales contienen en el denominador el factor $\Omega_{fm} - 2\hbar\omega$, que está relacionado con la transición de un electrón al estado excitado de mayor energía. Finalmente los términos quinto y sexto no contribuyen a la absorción bifotónica cuando la frecuencia de la onda de irradiación de la molécula está lejos de la transición $i \rightarrow m$ para procesos 1PA.

En los casos donde las cantidades $\Delta\mu$ con μ_{im} y μ_{im} con μ_{mf} no tengan momentos dipolares paralelos, hay que incluir la corrección $\mu_{mf} = [(2\cos^2\theta + 1)/3]^{1/2}$. En solución se debe multiplicar por 1/5 para incluir la corrección de las orientaciones promedio de los diferentes momentos dipolares de la muestra. Al considerar las condiciones de resonancia $\hbar\omega = \hbar\omega_{mi}/2$ y $\hbar\omega = \hbar\omega_{fi}/2$ y asumiendo para la transición $\Gamma_{mi} \ll [\hbar\omega_{mi} - \hbar\omega_{fi}]/2$ la ecuación para calcular $\delta_{2PA}(\omega)$ queda de la forma:

$$\delta_{2PA}(\omega) = \frac{1}{5c^2\hbar\epsilon_0^2} \frac{\hbar\omega^2}{(\hbar\omega_{mi} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma_{mi}^2} \left[\frac{\mu_{mi}^2 \Delta\mu^2 \Gamma_{mi}}{(\hbar\omega_{mi} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma_{mi}^2} + \frac{\mu_{mi}^2 \mu_{mf}^2 \Gamma_{fm}}{(\hbar\omega_{fi} - 2\hbar\omega)^2 + \Gamma_{fm}^2} \right]$$

Ecuación 2.37

Desde la Ecuación 2.37 se pueden identificar algunos parámetros que al ser considerados, permiten mejorar las propiedades bifotónicas de moléculas altamente conjugadas. Los más importantes consisten en cambiar la diferencia entre los momentos dipolares permanentes cuantificada por $\Delta\mu$ por medio del aumento de la conjugación de la molécula, variar las magnitudes y los ángulos entre los momentos dipolares de transición μ_{mi} y μ_{mf} por efecto de sustituciones con grupos electroatrayentes o donadores de densidad electrónica. También se puede incrementar δ_{2PA} al disminuir la energía de resonancia con el fin de buscar una resonancia cercana a un estado real de la molécula, o de manera equivalente usar un estado excitado virtual como un estado intermediario en la transición. Si la energía de este estado real de la molécula está exactamente a la mitad en energía entre la transición

del estado fundamental, entonces se consigue la doble condición de resonancia que eleva considerablemente la absorción 2PA. Estas variables estructurales se deben tener en cuenta para diseñar sistemas que contengan δ_{2PA} de considerable magnitud (más de 100 unidades de GM).^{41,43-45} Por ejemplo las cianinas presentan algunas de estas variables de diseño y se sabe que poseen magnitudes elevadas de sección transversal.^{34,41,43,46-48} Algunas de las ventajas más importantes de la absorción bifotónica es que permiten excitar diversos EEE de una molécula, reducen el daño fotoquímico debido a que generalmente se usan longitudes de onda de la región infrarroja, los contaminantes que no poseen secciones transversales considerables no interfieren en los experimentos, y se consigue focalizar la excitación tal y como se ve en la Figura 2.9. Con base en todo lo anterior lo que se consigue por procesos 2PA es aumentar el nivel de profundidad y selectividad de la excitación, lo cual es de suma importancia para técnicas espectroscópicas que monitoreen procesos o morfología de tejido biológico.

Para obtener el coeficiente de sección transversal δ_{2PA} de alguna molécula en disolución, se recurre al uso de un estándar cuya sección transversal sea conocida a la misma longitud de onda para la cual se excita la muestra. La Ecuación 2.38 se emplea para calcular el coeficiente δ_{2PA}^m ⁴⁹⁻⁵¹ de una muestra m:

$$\delta_{2PA}^m = \frac{\int F_m * C_{est} * \phi_f^{est}}{\int F_{est} * C_m * \phi_f^m} \delta_{2PA}^{est} \quad \text{Ecuación 2.38}$$

Donde $\int F_m$ y $\int F_{est}$ son los espectros de fluorescencia detectados después de la excitación bifotónica de la muestra y del estándar, respectivamente. C_{est} y C_m son las concentraciones del estándar y de la muestra respectivamente. ϕ_f^m y ϕ_f^{est} son los rendimientos de fluorescencia de la muestra y del estándar, respectivamente. δ_{2PA}^{est} es en coeficiente de sección transversal en unidades de GM.⁵⁰⁻⁵¹

2.7. Espectroscopia láser con resolución temporal: suma de frecuencias

Los láseres están presentes en muchas de las actividades humanas de hoy día, siendo usados en aplicaciones tan diversas que van desde ciencia, ingeniería y medicina hasta el

arte, la guerra y el entretenimiento (para las generalidades del láser ver el Anexo 1). Las tecnologías relacionadas con la espectroscopia láser han avanzado enormemente en los últimos treinta años, particularmente aquellas técnicas de inicio-prueba que emplean pulsos ultracortos han permitido aumentar la resolución temporal a escalas de femtosegundos. Las técnicas de inicio-prueba fueron desarrolladas para superar las limitaciones de la respuesta de los detectores electrónicos debido a que éstos no son capaces de resolver tiempos más allá de la escala de las decimas de nanosegundo.³⁷

Por medio de las técnicas espectroscópicas de inicio-prueba de pulsos láser de femtosegundos, ha sido posible el estudio de la dinámica de relajación electrónica y vibracional de estados excitados de moléculas, cuantificando directamente la evolución temporal de la absorción y emisión de radiación electromagnética y todos los procesos fotofísicos y fotoquímicos que pueden sucederle a la molécula irradiada. Como se ha mencionado los diferentes procesos que le ocurren a los estados excitados de sistemas moleculares son muy breves (ver Tabla 2.1). Debido a estas breves escalas de tiempo las mediciones con resolución temporal requieren del uso de pulsos láser ultracortos, herramienta óptica y electrónica sofisticada para poder cuantificarlas. Un esquema de la técnica de inicio prueba se muestra en la Figura 2.10, donde los pulsos de inicio y de prueba tienen un mismo origen gracias a un espejo divisor de haz (EDH). Estas técnicas son aplicables a sistemas moleculares que puedan existir en dos niveles cuánticos diferentes, con energías en todos los rangos espectrales del ultravioleta, visible e infrarrojo. Una característica importante de estas técnicas es que el pulso láser que monitorea los fenómenos de los estados excitados presenta un retraso espacial que se traduce en un retraso temporal respecto al pulso de inicio que genera la excitación. Gracias a que la velocidad constante de la luz c permite relacionar la posición y el tiempo mediante la ecuación $\Delta t = \Delta x/c$. El retraso Δx se controla por medio de un sistema de alta precisión que hace que el haz láser de prueba recorra una mayor distancia antes de que llegue a la muestra. El movimiento de desplazamiento se da en decimas de micras y la velocidad en 200 mm/s. La resolución temporal de estos métodos es completamente dependiente de la duración de los pulsos y no de la rapidez con que el detector transforma las señales ópticas en señales digitalizadas. Entre las diversas técnicas de inicio-prueba están las de dispersión

Raman antiStokes, fluorescencia iniciada por dos fotones, absorbancia transitoria, suma de frecuencias, ecos fotónicos, mezclado de cuatro ondas electromagnéticas, etc. Para esta investigación se empleó la técnica de suma de frecuencias de fluorescencia, que en seguida se comentará.

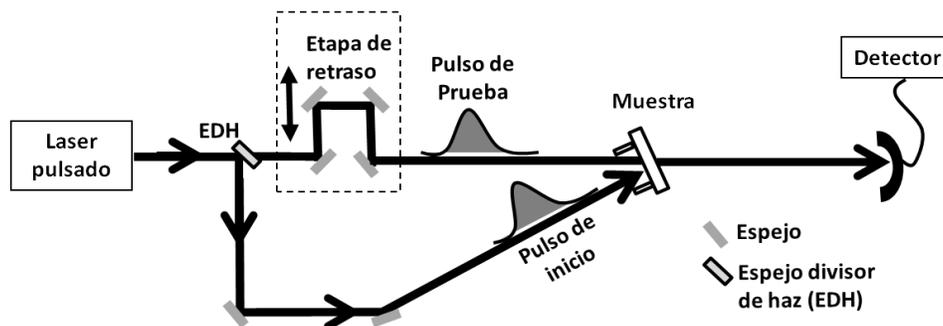


Figura 2.10: Esquema para las técnicas de inicio-prueba que hacen uso de pulsos láser ultracortos. El pulso de inicio excita a la muestra y el pulso de prueba cuantifica la dinámica de relajación electrónica de los EEE.

La técnica espectroscópica de suma de frecuencias emplea la intensidad de emisión de un cromóforo que ha sido excitado para monitorear la dinámica de relajación electrónica del estado generado. Esta intensidad está relacionada directamente con la población de moléculas excitadas y por lo tanto con los canales radiativos y no radiativos que desactivan al estado electrónico (ver diagrama de Jablonski de la Figura 2.1). De esta forma al medir el decaimiento por fluorescencia se pueden determinar los procesos por medio de los cuales se desactiva la molécula. Para los estados superiores y el primer singulete excitado, se sabe que los canales predominantes en la desactivación son la CI y la fluorescencia, respectivamente. Un planteamiento para la ecuación cinética de la desactivación del estado fluorescente S_1 muestra que el decaimiento está gobernado por procesos unimoleculares de la forma:

$$\frac{d[S_1]_t}{dt} = -k_{rad}[S_1]_t + \sum_i k_{nr}^i [S_1]_t \quad \text{Ecuación 2.39}$$

Donde k_{rad} es la constante cinética para el canal radiativo (emisión de fotones) y la sumatoria contiene a todos los demás canales no radiativos que desactivan al estado

excitado tales como CI, CES y RV que se mostraron en el diagrama de Jablonski de la Figura 2.1. Para experimentos en solución $[S_1]_t$ es la concentración de moléculas en el estado excitado a un tiempo t . Los canales no radiativos k_{nr} son los responsables de que el tiempo de vida intrínseco (tiempo de vida natural) de un estado excitado disminuya. Desarrollando la ecuación diferencial 2.39 se obtiene:

$$[S_1]_t = [S_1]_0 e^{-(k_{rad} + \sum_i k_{nr}^i)t} \quad \text{Ecuación 2.40}$$

Que implica que el decaimiento tiene una tendencia exponencial. De manera similar para la emisión de fotones $[hv]_t$ a partir del EEE S_1 se puede plantear una ecuación cinética de la forma:

$$\frac{d[hv]_t}{dt} = k_{rad}[S_1]_t \quad \text{Ecuación 2.41}$$

Si reemplazamos en la Ecuación 2.41 la concentración del estado excitado S_1 a un tiempo cualquiera t , encontrado en la Ecuación 2.40, y si se considera una cantidad finita de fotones emitidos en un intervalo de tiempo Δt , obtenemos la ecuación:

$$\frac{\Delta[hv]_t}{\Delta t} = k_{rad}[S_1]_0 e^{-(k_{rad} + \sum_i k_{nr}^i)t} \quad \text{Ecuación 2.42}$$

La ecuación 2.42 indica que la intensidad de fluorescencia a cualquier tiempo t es proporcional a la concentración de moléculas en el estado S_1 , donde dicha proporcionalidad es la constante k_{rad} . Esta intensidad de fluorescencia es la que puede ser medida de manera precisa por las técnicas espectroscópicas de suma de frecuencias con resolución temporal de femtosegundos.

La Figura 2.11 muestra los componentes principales de una parte del arreglo óptico para la técnica de suma de frecuencias. Ésta técnica utiliza un pulso láser de inicio para generar una población de moléculas en algún estado excitado que empezará a decaer por varios canales de desactivación, siendo uno de ellos la emisión espontánea de fluorescencia. Por la

elección de la longitud de onda del pulso de inicio que puede estar en la región ultravioleta, visible o del infrarrojo, se puede controlar en cierta medida cual es el estado electrónico que será excitado y por lo tanto monitorear su decaimiento por la técnica de suma de frecuencias.

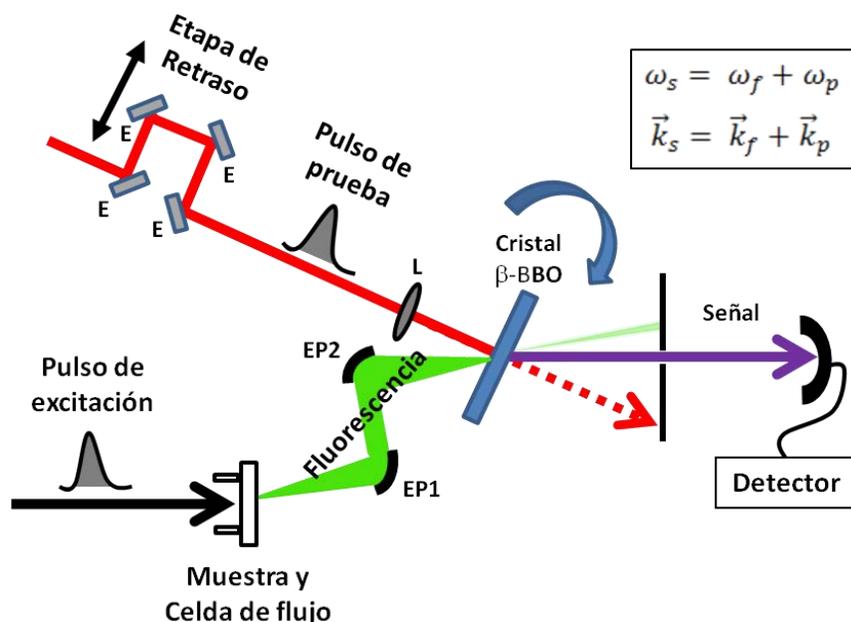


Figura 2.11. Esquema de la técnica de suma de frecuencias donde la señal resultante (en morado) tiene una frecuencia ω_s y corresponde a la suma vectorial entre los vectores de onda del pulso de prueba \vec{k}_p y de la fluorescencia \vec{k}_f . E: espejo, L: lente, EP1 y EP2: espejos parabólicos.

La emisión de fluorescencia de la molécula excitada se da en todas las direcciones. Debido a esto sólo una porción de la fluorescencia espontánea de la muestra es colectada y enfocada por un par de espejos parabólicos etiquetados como EP1 y EP2 en la Figura 2.11. La distancia focal (f) del espejo EP1 que es de 2.5 cm, coincide exactamente con la distancia a la celda de flujo (paso óptico de 1 mm) donde la muestra es excitada. El espejo EP2 ($f = 10$ cm) sirve para enfocar la fluorescencia colectada por el primer espejo parabólico hacia el cristal β -BBO. El remanente del pulso de inicio con el que se excitó la muestra es bloqueado por medio de un filtro (*long pass*) de 435 o de 275 nm. Con este arreglo óptico particular se pueden dirigir eficientemente los fotones emitidos por la muestra hacia un cristal de óptica no lineal, donde también se hace coincidir el pulso de

prueba. El cristal de beta borato de bario (β -BBO) de la Figura 2.11 es uno de los tantos medios birrefringentes en los cuales se puede producir la suma de frecuencias, con tal de que se satisfaga la condición de ajuste de fases para la interacción de tres ondas electromagnéticas (ver recuadro en la Figura 2.11).

El β -BBO es un cristal uniaxial negativo que permite un ajuste de fases tipo I, donde se cumple que $\vec{k}_s = \vec{k}_f + \vec{k}_p$.³⁷ Esto quiere decir que los vectores de onda de la fluorescencia \vec{k}_f y del pulso de prueba \vec{k}_p se suman vectorialmente para producir la señal resultante con un vector de onda \vec{k}_s . El ajuste de fases tipo I implica que las polarizaciones del pulso de prueba y de la fluorescencia deben ser las mismas, y que la polarización de la señal resultante esté a 90° respecto a las anteriores. Para obtener la orientación adecuada para las polarizaciones, el pulso de inicio se ajusta en ángulo mágico (54.7°), de manera que la componente vertical de la onda emitida será la que se suma con el pulso de prueba que tiene polarización lineal vertical, en referencia a la geometría del laboratorio de espectroscopia láser. Bajo estas condiciones la señal resultante de suma de frecuencias tendrá polarización horizontal. La frecuencia ω_s de la señal resultante corresponderá a la suma de las frecuencias de ambas ondas electromagnéticas, que en forma de ecuación cumplen con la igualdad $\omega_s = \omega_f + \omega_p$, donde ω_f es la frecuencia de alguna de las componentes de la fluorescencia de la muestra y ω_p es la frecuencia del pulso de prueba.

Esta señal de suma de frecuencias se obtiene retrasando a varios tiempos el pulso de prueba por medio de un sistema automatizado de alta precisión micrométrica. El objetivo es cubrir el intervalo de tiempo del decaimiento del estado excitado, de manera que a tiempos largos de retraso la señal detectada será casi nula. Cuando las distancias entre los dos pulsos son idénticas, se tiene el tiempo cero del experimento de suma de frecuencias. La Figura 2.12 muestra una situación donde el pulso de prueba está retrasado un tiempo t respecto al pulso de inicio, lo que implica que este pulso interactuará constructivamente en el cristal de β -BBO con aquellos fotones que son emitidos por una población de moléculas a ese tiempo t .

Hay que recordar que la señal de fluorescencia es proporcional a la población de moléculas $[S_1]_t$ del estado excitado responsable de la emisión de fotones y por lo tanto es una medida

cuantitativa del decaimiento del estado excitado a todos los tiempos t . Para obtener la señal de suma de frecuencias en los experimentos de esta investigación, se debe satisfacer la condición de ajuste de fases para haces no colineales. Esto se consigue por medio del cristal de β -BBO que como se mencionó es un cristal birrefringente, donde el índice de refracción que experimenta una onda electromagnética polarizada depende de su dirección de propagación.

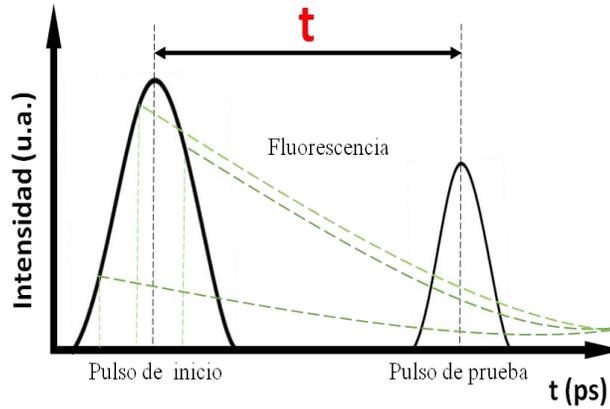


Figura 2.12. Esquema para la suma de frecuencias entre el pulso de prueba y varias de las componentes de la fluorescencia después de que el pulso de inicio excita a la muestra. El pulso de prueba está retrasado un tiempo t respecto al pulso de inicio.

La condición de ajuste de fases tiene lugar cuando se cumple la siguiente ecuación escalar:

$$k_{sf}^e{}^2 = k_f^o{}^2 + k_p^o{}^2 - 2k_p^o k_f^o \cos(\pi - \beta) \quad \text{Ecuación 2.43}$$

Los superíndices e y o indican la polarización en el eje ordinario y extraordinario del cristal, respectivamente. El subíndice p indica el pulso de prueba y el f a la fluorescencia. β corresponde al ángulo entre los vectores de onda del pulso de prueba y la componente espectral de la fluorescencia, tal como se muestra en la Figura 2.13. Adicionalmente, para que ocurra la suma de frecuencias también debe cumplirse que la polarización de la componente espectral de la fluorescencia debe ser la misma que la polarización del haz de prueba. El ángulo de ajuste de fases θ , para el cual se da la suma de frecuencias de una componente espectral de la fluorescencia, debe ajustarse rotando en el eje z al cristal etiquetado como β -BBO en la Figura 2.13. El pulso de prueba con polarización vertical y

una componente de la fluorescencia sólo presentarán el fenómeno de suma de frecuencias cuando cumplan con la condición de ajuste de fases que impone el cristal de óptica no lineal.

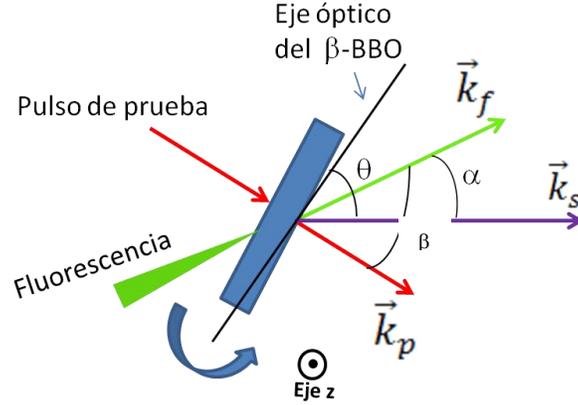


Figura 2.13. Esquema de la condición de ajustes de fase para el pulso de prueba y alguna componente de la fluorescencia. La resultante de la suma vectorial de los vectores de onda tiene su correspondencia en las frecuencias: $\omega_{SF} = \omega_p + \omega_f$. θ es el ángulo de ajuste de fases. \vec{k} son los vectores de onda.

Para calcular las magnitudes de los vectores de onda k_p^o y k_f^o de la Ecuación 2.43 se usa la siguiente expresión matemática:

$$k_j^o = \frac{n^o(\omega_j) * \omega_j}{c} \quad \text{Ecuación 2.44}$$

Donde c es la velocidad de la luz, ω_j es la frecuencia angular y n^o es el índice de refracción en el eje ordinario del cristal para los haces de fluorescencia y de prueba. La magnitud n^o para el cristal de β-BBO, se puede calcular utilizando la Ecuación 2.45 que corresponde a las ecuaciones de Sellmeier:⁵²

$$n^o = \sqrt{\left(2.7359 + \frac{0.01878}{\lambda^2 - 0.01822} - 0.01354\lambda^2\right)} \quad \text{Ecuación 2.45}$$

Donde λ para cada cálculo es la longitud de onda del haz de prueba y de la fluorescencia que llegan al cristal. El valor del índice de refracción en el eje extraordinario del cristal se

puede determinar una vez se calcula la magnitud de k_{sf}^e por medio de la Ecuación 2.43. El índice se determina empleando la Ecuación 2.46:

$$n_{sf}^e = \frac{k_{sf}^e * c}{\omega_{sf}} \quad \text{Ecuación 2.46}$$

Para calcular el ángulo de ajuste de fases θ mostrado en la Figura 2.13, que corresponde al índice de refracción n_{sf}^e , se utiliza la ecuación paramétrica 2.47:

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \cos^{-1} \left(\sqrt{\frac{n_{sf}^e(\theta)^2 - n^0{}^2}{n^{e2} - n^0{}^2}} \right) \quad \text{Ecuación 2.47}$$

Para obtener el ángulo θ de la ecuación anterior, se emplea la relación de Sellmeier⁵² para el índice de refracción en el eje ordinario (Ecuación 2.45) a la longitud de onda de la suma de frecuencias (n_{sf}^0). El índice de refracción en el eje extraordinario a la longitud de onda de sumas de frecuencias ($n_{sf}^e(\theta)$), el cual se calcula con:

$$n_{sf}^e(\theta) = \sqrt{2.3753 + \frac{0.01224}{(\lambda^2 - 0.01667)} - 0.015161\lambda^2} \quad \text{Ecuación 2.48}$$

Los cálculos de las Ecuaciones 2.48 y 2.45 se deben realizar expresando la longitud de onda en μm . De esta manera el ángulo de ajuste de fases θ , comprendido entre el eje óptico del cristal y el vector de onda del haz de suma de frecuencias (\vec{k}_{sf}), se puede determinar al emplear todas las ecuaciones descritas arriba.

Una vez se ha obtenido la señal de suma de frecuencias la señal es enfocada y dirigida al sistema de detección con un espejo y una lente de distancia focal de 30 cm (diámetro de 5.1 cm). Para los experimentos de esta tesis el sistema de detección consistió en un monocromador (Oriel 77250) de doble rejilla, un tubo fotomultiplicador y un amplificador *Lock-in* (SR830 Stanford Research Systems). La señal correspondiente al decaimiento entra por una apertura al primer monocromador para luego pasar al segundo monocromador, de manera que únicamente los fotones con la longitud de onda que se fijó en el doble

monocromador llegan hacia el tubo fotomultiplicador. Ambos monocromadores poseen rejillas de 1,200 líneas por mm. Los fotones de fluorescencia pulsados provenientes de la muestra y que han pasado por la etapa de selección del doble monocromador, se transforman en una señal eléctrica gracias a un tubo fotomultiplicador (Oriol 77341). Esta señal es convertida a voltaje por medio de un elemento de alta impedancia adicionado al circuito, y es enviada al amplificador *Lock-in* para ser procesada.

Este último equipo es un sistema que sirve para detectar y medir voltajes muy pequeños del orden de 10^{-9} voltios. Utiliza una técnica de detección de señales moduladas altamente sensible a la fase, que obtiene a partir de la señal experimental, una señal dependiente de la fase gracias a una frecuencia de referencia particular. Esto permite discriminar señales muy pequeñas de niveles de ruido relativamente grandes. Este equipo toma la frecuencia de referencia al conectarse a un modulador óptico de hélice (New Focus), el cual esta sincronizado para dejar pasar uno de cada tres pulsos. Para el experimento de suma de frecuencias la frecuencia de repetición fija es de 1/3 KHz, que puede ser imaginada como una señal cuadrada con frecuencia ω_r , como se muestra en la Figura 2.14. Como el experimento de suma de frecuencias es pulsado, la señal de respuesta estará dada de forma sinusoidal por $V_{señal} \text{Sen}(\omega_r t + \theta_{señal})$ con $V_{señal}$ como el voltaje de la señal proveniente del fotomultiplicador y con $\theta_{señal}$ como la fase de la misma.

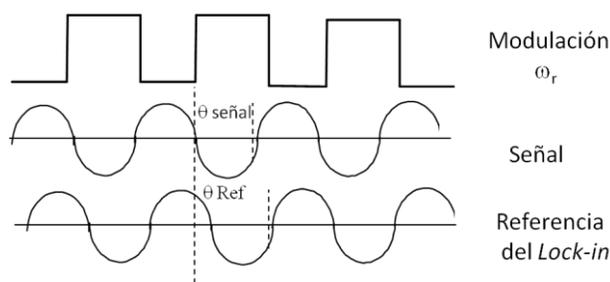


Figura 2.14. Esquema de las señales usadas en un amplificador *Lock-in*. ω_r es la frecuencia de referencia.

El *Lock-in* genera su propia señal de referencia de forma sinusoidal $V_L \text{Sen}(\omega_L + \theta_{Ref})$ de manera que para discriminar señales por medio de la fase, se multiplica la señal de referencia por la señal del experimento, y si se cumple que $\omega_L = \omega_{Ref}$ y se usa un filtro

electrónico de paso bajo para dejar únicamente la señal correspondiente a $\omega_L - \omega_{Ref}$. Ésto da como resultado una señal de corriente directa discriminada por la fase V_{det} , que es proporcional a la señal del experimento, y cuya forma funcional es $V_{det} = \frac{1}{2}V_L V_{señal} \cos(\theta_{señal} - \theta_{Ref})$. Las señales pertenecientes al ruido que no tienen la frecuencia de referencia no son contadas y por lo tanto no afectan el dato experimental. La señal V_{det} es digitalizada, mostrada gráficamente y almacenada en una computadora por medio de un software denominado FemtoUNAM, desarrollado en el laboratorio específicamente para esta técnica. De estos datos se extraen los tiempos de decaimiento por métodos de ajustes multiexponenciales, lo cual se verá más adelante.

A pesar de la complejidad de la técnica de fluorescencia por suma de frecuencias ésta es usada ampliamente debido a que la información que proporciona es considerablemente mayor que la que brinda la espectroscopía estacionaria u otras técnicas de inicio prueba. Uno de los puntos más importantes de este trabajo es que emplea la técnica de fluorescencia con resolución temporal de femtosegundos por suma de frecuencias, con la finalidad de determinar de forma directa los tiempos de decaimiento ultrarrápidos de estados excitados superiores de compuestos polimetínicos tipo cianinas.

2.8. Generación de segundo y tercer armónico

Las longitudes de onda de 400 y 266 nm usadas en esta investigación para excitar los diferentes estados electrónicos excitados de las cianinas, se obtuvieron por medio de la generación del segundo y tercer armónicos del pulso fundamental. Estos se consiguieron por medio del ajuste de fases tipo I dentro de un cristal de óptica no lineal de β -BBO. Una interpretación de estos fenómenos de óptica no lineal, requiere de la descripción de la onda electromagnética $E(t, x)$ que representa al pulso láser y que se propaga dentro del cristal, según la Ecuación 2.49:

$$E(t, x) = A(t, x)e^{-i(\omega t - \kappa x)} \quad \text{Ecuación 2.49}$$

Donde ω es la frecuencia angular, t es el tiempo, κ es el número de onda angular, y x es la distancia dentro del cristal. Cuando la intensidad del campo eléctrico es suficientemente

alta (10^{12} W/cm²) se induce una polarización en el medio, de manera que las partículas que componen el cristal oscilan entre sí produciendo una emisión de radiación en todas las direcciones. La onda irradiada que es inducida por la radiación incidente, se propaga siguiendo la Ecuación 2.50:

$$P = \varepsilon_0(\chi E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(n)}E^n) \quad \text{Ecuación 2.50}$$

Donde ε_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, P es la polarización, E^i es el campo eléctrico inducido, $\chi^{(i)}$ es la susceptibilidad de orden i -ésimo que depende de la polarización del medio. Si los términos superiores $\chi^{(i)}$ de la susceptibilidad son nulos, la polarización inducida por la susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ se puede escribir como:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}E^2 \quad \text{Ecuación 2.51}$$

Que implica que P_{NL} es proporcional al cuadrado del campo eléctrico E de la radiación incidente. Si reemplazamos la Ecuación 2.49 en 2.51, y usando para el cálculo de E^2 la multiplicación entre E y su complejo conjugado E^* , $E^2 = EE^*$ se obtiene la siguiente expresión:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}(E e^{i(\omega t - \kappa x)} + E e^{-i(\omega t - \kappa x)})^2 \quad \text{Ecuación 2.52}$$

Desarrollando el binomio al cuadrado tenemos:

$$P_{NL} = \varepsilon_0\chi^{(2)}(E^2 e^{i(2\omega t - 2\kappa x)} + 2E^2 + E^2 e^{-i(2\omega t - 2\kappa x)}) \quad \text{Ecuación 2.53}$$

La anterior ecuación implica que existirán dipolos irradiando a una frecuencia del doble de la de la onda incidente, es decir a 2ω , cuya ecuación de onda será:

$$E_{2\omega}(t) = E_{2\omega} e^{i(2\omega t - k_{2\omega}x)} \quad \text{Ecuación 2.54}$$

En el cristal existirán dos ondas, la de polarización P_{NL} que se propaga con un número de onda igual $2k_\omega$ y la inducida de frecuencia 2ω que tiene un número de onda $k_{2\omega}$. Si se

toma la distancia dentro del cristal como $x = l$ la fase de la onda de polarización $\varphi_{P_{NL}}$ y la de la onda irradiada $\varphi_{2\omega}$ serán:

$$\varphi_{P_{NL}} = -2k_{\omega}l \qquad \varphi_{2\omega} = -k_{2\omega}l \qquad \text{Ecuación 2.55}$$

Para los casos donde se de la igualdad $2k_{\omega} = k_{2\omega}$ para los números de onda de la onda irradiada y la de polarización, se tendrá una situación donde ambas ondas estén en fase. El efecto neto es que existirá interferencia constructiva de todas las ondas electromagnéticas generadas en cualquier punto del cristal por lo que se generará una nueva onda a la frecuencia 2ω . Esta es la condición de ajustes de fases para haces colineales, y es el principio por medio del cual se puede generar el segundo armónico de un haz fundamental. Para los casos donde $2k_{\omega} \neq k_{2\omega}$ habrá interferencia destructiva a lo largo del cristal. Para que la condición de ajuste de fases se cumpla se necesita que el cristal presente variación simultanea de sus índices de refracción. Esto es debido a que los números de onda pueden ser expresados en función de sus frecuencias angulares, de manera que la condición de ajuste de fases se reescribe como:

$$2 \left(\frac{\omega * n(\omega)}{c} \right) = \left(\frac{\omega_{2\omega} * n(\omega_{2\omega})}{c} \right) \qquad \text{Ecuación 2.56}$$

Con n como el índice de refracción que es dependiente de la frecuencia de la onda electromagnética, y c es la velocidad de la luz. Esta condición se puede alcanzar con un material birrefringente, que como ya se mencionó es precisamente el cristal de β -BBO.

En cuanto a la generación del tercer armónico 3ω se debe cumplir la condición de ajuste de fases para haces colineales, según se describió en la técnica de suma de frecuencias. Esta condición implica que los vectores de onda de las dos ondas electromagnéticas que interaccionan en un cristal de óptica no lineal cumplan con $\vec{k}_{2\omega} + \vec{k}_{\omega} = \vec{k}_{3\omega}$. Donde $\vec{k}_{2\omega}$ es el vector de onda del segundo armónico generado con frecuencia 2ω como se explicó antes, \vec{k}_{ω} es el vector de onda del haz fundamental y $\vec{k}_{3\omega}$ es el vector de onda del tercer armónico que se desea generar. Como el cristal de β -BBO es un cristal uniaxial negativo el ajuste de

fases tipo I para obtener el tercer armónico, exige que las polarizaciones del segundo armónico 2ω y del haz fundamental de frecuencia ω sean paralelas entre sí. El haz resultante de la suma de frecuencia entre 2ω y el haz fundamental tiene una frecuencia igual a $2\omega + \omega = 3\omega$, y su polarización es perpendicular a las anteriores.

2.9. Competencia cinética entre canales fotofísicos y fotoquímicos

Para la desactivación de estados excitados también se deben considerar otros procesos diferentes a la fotofísica intrínseca de las moléculas, como son las posibles rutas fotoquímicas donde las moléculas se degradan después de ser irradiadas, la transferencia de energía entre estados electrónicos de un sistema multicromóforo y la transferencia de carga intramolecular que sucede entre fragmentos de una misma molécula.⁶ Estos procesos tienen su propia escala de tiempo, donde los eventos más rápidos pueden suscitarse en cientos de femtosegundos. Para esta investigación se consideró el primer tipo de procesos.

Básicamente la competencia cinética entre los procesos implica que uno de ellos participará en mayor extensión en la desactivación de un estado excitado, de manera que la constante asociada a éste primará sobre las demás porque su magnitud es mayor. Esto se puede esquematizar (ver Figura 2.15) para diversos EEE de una molécula, donde la constante de los procesos fotoquímicos k_q puede primar sobre las constantes de los procesos fotofísicos k_f , de los estados excitados S_1 , T_1 , S_n y T_n . El esquema para la competencia cinética entre las constantes de los respectivos procesos fotofísicos k_f y fotoquímicos k_q indica que pueden existir cuatro tipo de situaciones, donde una de las constantes dominará la desactivación. En la situación **1** de la Figura 2.15 la relación de constantes es $k_f > k_q$ de manera que los estados excitados S_1 o T_1 se desactivarán por diversos canales fotofísicos (como CI, CES, RV o fluorescencia) regresando al estado fundamental y la reacción fotoquímica no podrá competir. Para la segunda situación mostrada en la Figura 2.15 donde la relación de constantes es $k_f < k_q$, la fotorreacción tendrá lugar desde los estados excitados S_1 o T_1 . Un caso contrario ocurrirá en **3** cuando $k_f > k_q$. En tal situación los estados excitados superiores S_n o T_n se desactivarán por conversión interna hacia los estados S_1 o T_1 y no habrá fotoproducto. Finalmente, en la cuarta situación mostrada en la Figura 2.15 las magnitudes de las constantes cinéticas son semejantes $k_f \approx k_q$, de manera que la

fotorreacción desde los EEE superiores S_n o T_n ocurrirá en alguna pequeña extensión generando un fotoproducto (paralelamente también la molécula se desactivará por conversión interna hacia los estados S_1 o T_1).

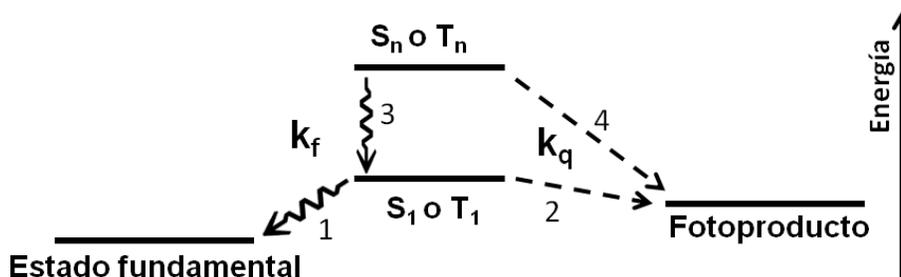


Figura 2.15. Esquema para la competencia cinética entre las constantes de los respectivos procesos fotofísicos k_f y fotoquímicos k_q de una molécula hipotética, en las situaciones: 1) $k_f > k_q$, 2) $k_f < k_q$, 3) $k_f > k_q$ y 4) $k_f < k_q$. Para la explicación ver el texto.

Para que ocurra una reacción promovida por luz se requiere que el estado electrónico permanezca excitado el tiempo suficiente para que estos eventos de naturaleza química tengan lugar. Es por esta razón que las reacciones fotoquímicas generalmente ocurren desde los estados excitados de más baja energía de una multiplicidad dada, es decir desde el estado fluorescente S_1 y el triplete T_1 , dándose pocas excepciones de reacciones desde niveles vibracionalmente excitados del estado fundamental o desde estados superiores. Información concluyente para las fotorreacciones implica el conocimiento de la estructura de los reactivos, productos e intermediarios. Argumentos cualitativos relativos al mecanismo de la fotorreacción pueden obtenerse únicamente por consideraciones estructurales, según los productos aislados y la estructura propuesta para el complejo activado o los intermediarios.

Todas las fotorreacciones son de muchas etapas, ya que inician con la geometría del estado fundamental, seguidas por la excitación a algún estado excitado cuya geometría puede ser la misma o variar respecto al estado S_0 , y finalizan con una geometría de los productos en estado fundamental. Otro parámetro importante de una reacción promovida por luz es su eficiencia. La eficiencia de la fotorreacción puede ser expresada como el rendimiento de un fotoproducto formado o destruido, según el número de fotones absorbidos por el sistema o por la cantidad de moléculas en un estado determinado. La Figura 2.16 muestra un esquema

de varias etapas para una reacción promovida por absorción de fotones. La molécula A es irradiada de manera que se genera un estado excitado A*. Éste experimenta algún tipo de fotorreacción que puede generar directamente los productos Prod, o uno o varios intermediarios (Int) antes de finalizar.

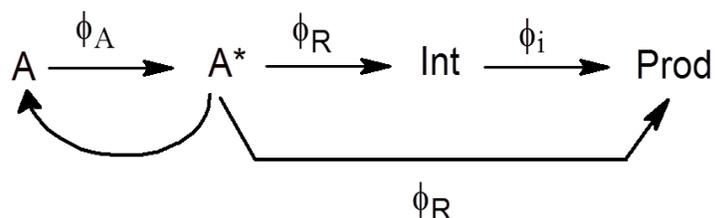


Figura 2.16. Fotorreacción para la molécula A donde la eficiencia del fotoproducto Prod, depende de las eficiencias parciales de cada etapa de reacción. La reacción ejemplifica rutas con o sin intermediarios, en la última situación ocurre una disociación directa desde la molécula A para producir los productos Prod.

La eficiencia de la reacción ϕ_{FR} debe considerar cada uno de los pasos existentes desde el reactivo A hasta los productos Prod, de manera que los rendimientos parciales se deben multiplicar para obtener la eficiencia total. En un caso general la eficiencia para la reacción de la Figura 2.16 se debe calcular como:

$$\phi_{FR} = \phi_A \phi_R \phi_i \quad \text{Ecuación 2.57}$$

Donde ϕ_A es el rendimiento de fluorescencia, ϕ_R es el rendimiento de reacción y ϕ_i es la eficiencia con que se transforman los intermediarios. En la situación donde no haya intermediarios la ecuación se hace más sencilla. Para fotorreacciones el rendimiento ϕ_A se considera de la unidad si el estado reactivo es el singulete fluorescente S_1 , ya que por *regla de Kasha* cualquier otro singulete superior que se haya generado por la excitación se desactivará rápidamente por CI. Para ϕ_i generalmente los intermediarios son especies radicalarias muy reactivas que se consumen por procesos unimoleculares o bimoleculares. Finalmente ϕ_R involucra los eventos primarios de la reacción iniciada por el estado excitado y por lo tanto son de vital interés estudiarlos. Respecto a la fototransformación de compuestos orgánicos promovidos por absorción de fotones, las moléculas pueden presentar rompimientos de enlaces sencillos o dobles como primer paso de la fotorreacción, siendo los más comunes las disociaciones α de enlaces σ . Es conocido que un estado

excitado puede activar una nueva ruta de reacción, debido a la mayor energía que tiene respecto a la del estado fundamental.

Las fotorreacciones ocurren por lo menos entre dos SEP de estados electrónicos tal como se ilustra en la Figura 2.17 para una molécula hipotética AB donde un enlace σ se rompe.^{1,7} La excitación vertical indica que el estado excitado de la molécula AB posee la misma geometría molecular que la del estado fundamental. Una vez que la dinámica de relajación electrónica toma lugar, los movimientos nucleares son gobernados por la nueva SEP del estado excitado, de manera que la geometría después de la transición cambiará.¹ En tal proceso la nueva SEP del estado excitado AB* puede conducir a la ruptura de alguno de sus enlaces, si ésta es de carácter disociativo o si de alguna forma se acopla a una que lo es.³ El rompimiento del enlace σ de la molécula AB generalmente contienen una etapa de elongación, como se esquematiza en el recuadro de la Figura 2.17. Finalmente el enlace σ se debilita y se rompe, llegando a la situación donde los dos electrones pueden quedar en una u otra parte de la molécula o quedar distribuidos.

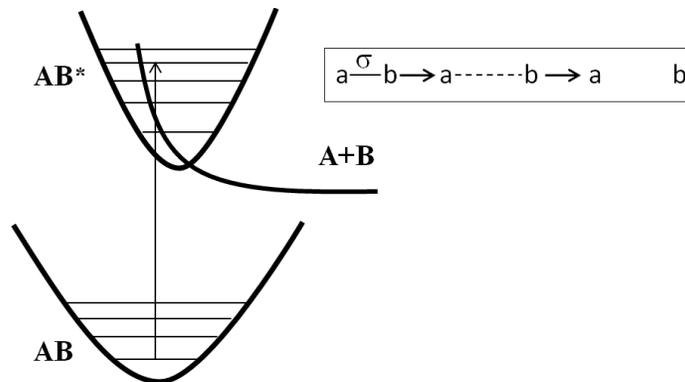


Figura 2.17. Diagrama donde se muestra cómo la disociación ocurre por causa de la excitación de la molécula AB. En el recuadro se muestra cómo el enlace σ se elonga hasta tal punto que se rompe. Los productos A y B de tal rompimiento pueden ser radicalarios o zwitteriónicos.

La mayoría de las fotorreacciones de moléculas orgánicas involucran uno o varios intermediarios a lo largo de todo su mecanismo de reacción. Estos intermediarios generalmente son especies diradicalarias o zwitteriónicas, dependiendo de cómo haya sido la ruptura del enlace. Si el rompimiento procede vía estado triplete o a partir de estados

vibracionalmente excitados del estado fundamental S_0 , los productos serán diradicales, pero si ocurre vía estado singulete S_1 o S_2 serán zwitteriónicos.³

Sin embargo, hay que comentar que no toda excitación de una molécula lleva a una fotorreacción de rompimiento o formación de enlaces químicos, ya que se puede tener en mente que la energía contenida en un fotón de cierta frecuencia (ultravioleta o visible) tiene mayor energía que la de un enlace molecular. Tal confusión surge del hecho de que los enlaces típicos en moléculas poseen energías entre 110 (C–H) y 35 kcal/mol (O–O), y que un mol de fotones de 200 nm o de 700 nm poseen, respectivamente 140 kcal/mol y 40 kcal/mol, y aunque la energía de éstos es suficiente para romper un enlace esto no sucede porque para la mayoría de los compuestos orgánicos la excitación no está localizada en un enlace particular sino que por el contrario está en un orbital molecular que se extiende sobre toda la estructura. Sin embargo, existen mecanismos de conversión de la energía de excitación electrónica a movimiento nuclear vibracional, que sí resulta en un cambio neto de la conectividad de los enlaces y por lo tanto en una reacción promovida por absorción de fotones.

Es importante destacar que las reacciones fotoquímicas, y las transferencias de carga y energía siempre ocurren en competencia con los procesos fotofísicos (CI, CES, RV) que desactivan a los estados excitados.³ Para estados excitados superiores S_n estos procesos de competencia cinética son poco comunes debido a que se enfrentan contra la gran magnitud de $\sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$ de la constante de CI (ver Tabla 2.1). Sin embargo, puede ocurrir que una reacción fotoinducida tenga lugar desde un estado excitado superior, si esta reacción es un evento primario de fotodisociación que ocurre durante un periodo vibracional de la especie excitada, y si el estado excitado tiene un tiempo de vida largo.^{1,53} Tales competencias cinéticas entre CI y otros procesos de desactivación desde estado excitados superiores son poco frecuentes. Sin embargo, éstos pueden suceder, por citar solo dos ejemplos, esta la fototransformación (FT) del 6b,10b-dihidrobenczo[3,4]ciclobutil[1,2-a]acenaftileno (DHCA)¹ y la recolección de energía lumínica por carotenoides en la fotosíntesis.⁹⁻¹⁰ Al irradiar al compuesto DHCA por excitación monofotónica con luz ultravioleta de 214 nm o

por procesos 2PA en matriz rígida a 77 K, se obtiene un fotoproducto derivado del naftaleno.¹ Ambas estructuras se muestran en la Figura 2.18.

Los experimentos para la molécula DHCA muestran que los estados excitados responsables de la FT son los estados S_n o T_n , ya que la energía de la transición monofotónica (o 2PA) corresponde a estados excitados superiores. Además los estados S_1 y T_1 poseen barreras que son difíciles de superar (que no tiene el estado superior correspondiente) y por lo tanto no pueden iniciar la fotorreacción. En la Figura 2.18 se muestra que la FT de la molécula DHCA ocurre en un 0.5% para procesos iniciados por ambos estados superiores, a pesar de que los procesos de conversión interna desactivan estos estados S_n y T_n con eficiencias cercanas al ~100%.

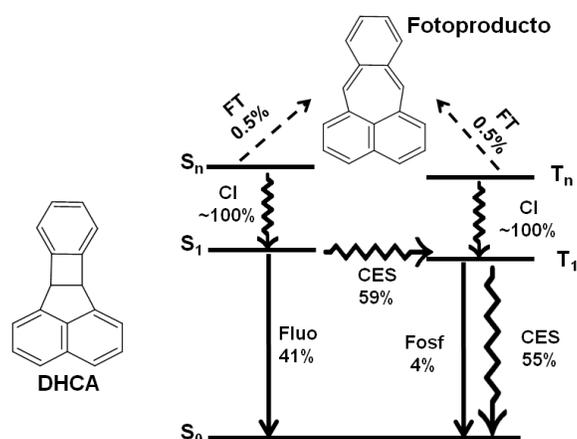


Figura 2.18. Competencia cinética entre la reacción fotoquímica y los procesos foto físicos de la molécula 6b,10b-dihidrobenzo[3,4]ciclobutil[1,2-a]acenaftileno (DHCA). Se observa que el rendimiento de la fotorreacción es bajo y es menor al 1%. El estado que posibilita la transformación es un estado excitado superior singulete o triplete. La sigla FT significa fototransformación.

Por otra parte en la naturaleza el sistema fotosintético II presenta el proceso de transferencia de energía resonante (TER) desde la molécula carotenoide hacia la porfirina en una escala de tiempo de aproximadamente 200 fs. Este canal de desactivación del estado superior S_2 del carotenoide es capaz de competir con la rápida desactivación de estados excitados superiores por CI.⁹ La Figura 2.19 muestra cómo después de la excitación del carotenoide a su estado superior S_2 , le siguen los eventos de relajación electrónica de CI $S_2 \rightarrow S_1$ y TER desde el carotenoide hacia el estado electrónico Soret de la porfirina.

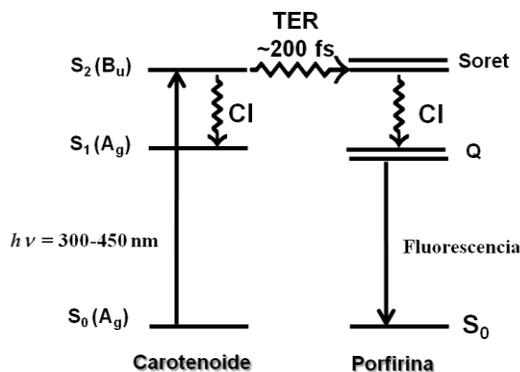


Figura 2.19. Diagrama para el proceso TER desde la molécula carotenoide hacia la porfirina en un sistema fotosintético natural.

En la Figura 2.19 se muestra que los canales de desactivación por TER y CI del estado superior S_2 del carotenoide están en competencia cinética. Cuando la molécula carotenoide es excitada a su estado S_2 , éste transfiere rápidamente (en ~ 200 fs) su energía de excitación hacia la banda Soret de la porfirina, pudiendo competir contra la desactivación por CI. La porfirina excitada indirectamente a través del carotenoide decae hacia la banda Q por CI. Desde éste estado excitado la porfirina emite fluorescencia cumpliendo así con la *regla de Kasha*. El presente trabajo de doctorado fue inspirado en dicho fenómeno natural, de manera que el sistema molecular sintetizado en el laboratorio se diseñó bajo la guía de las variables estructurales encontradas por esta investigación, y otras correspondientes a fenómenos ultrarrápidos como la transferencia de energía, en analogía a cómo la naturaleza fue capaz de seleccionar a dichos compuestos para que hiciesen posible el uso eficiente de la mayor cantidad de energía que absorbe el sistema fotosintético. Esta parte de los fundamentos se ha orientado a justificar por qué la investigación se configuró alrededor del objetivo de demostrar que es posible hacer uso de la mayor energía de los estados excitados superiores S_2 (respecto al estado fluorescente S_1) de cianinas antes que se disipe al entorno.

2.10. Referencias

- (1) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH: New York, 1995
- (2) Requena, A. R.; Zúñiga, J. R. *Espectroscopía*, Prentice Hall: Madrid, 2004
- (3) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., 1978

- (4) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH: Weinheim, 2002
- (5) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* 1950, 9, 14-19
- (6) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer: Baltimore, 2006
- (7) Gilbert, A.; Baggott, J. *Essentials of Molecules Photochemistry*, CRC PRESS: Boca Raton, 1991
- (8) Rodríguez-Córdoba, W.; Noria, R.; Guarín, C. A.; Peon, J. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4698-4701
- (9) Walla, P. J.; Yom, J.; Krueger, B. P.; Fleming, G. R. Two-Photon Excitation Spectrum of Light-Harvesting Complex II and Fluorescences Upconversion after One- and Two-Photon Excitation of the Carotenoids. *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 4799-4806
- (10) Krueger, B. P.; Scholes, G. D.; Jimenez, R.; Fleming, G. R. Electronic Excitation Transfer from Carotenoid to Bacteriochlorophyll in the Purple Bacterium *Rhodospseudomonas acidophila*. *J. Phys. Chem. B.* 1998, 102, 2284-2292
- (11) Walla, P. J.; Linden, P. A.; Ohta, K.; Fleming, G. R. Excited-State Kinetics of the Carotenoid S_1 State in LHC II and Two-Photon Excitation Spectra of Lutein and β -Carotene in Solution: Efficient Car $S_1 \rightarrow$ Chl Electronic Energy Transfer via Hot S_1 States. *J. Phys. Chem. A.* 2002, 106, 1909-1916
- (12) Gabrielsson, A.; Záliš, S.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček, A. Ultrafast Photochemical Dissociation of an Equatorial CO Ligand from $\text{trans}(\text{X},\text{X})\text{-}[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{CO})_2(\text{bpy})]$ (X = Cl, Br, I): A Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopic and DFT Computational Study. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 7380-7388
- (13) Vennekate, H.; Schwarzer, D.; Torres-Alacan, J.; Krahe, O.; Filippou, A. C.; Neese, F.; Vohringer, P. Ultrafast Primary Processes of an Iron-(iii) Azido Complex in Solution Induced with 266 nm Light. *PCCP.* 2012, 14, 6165-6172
- (14) Dähne, S. Color and Constitution: One Hundred Years of Research. *Science.* 1978, 199, 1163-1167
- (15) Hartmann, F. H. *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag: Berlin, 1980
- (16) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1197-1226
- (17) Kulpe, S. Chinofarbstoffe. I. Die Molekul- und Kristallstruktur des 3,6-Dichlor-2,5-Diamino-1,4-Benzochinons. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 1969, 25, 1411-1417

- (18) Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Fu, J.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Nature of the Electronic Transitions in Thiocarbocyanines with a Long Polymethine Chain. *Chem. Phys.* 2004, *305*, 259-270
- (19) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient Absorption of Symmetrical Carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A.* 1998, *114*, 1-21
- (20) Czerney, P.; Graneb, G.; Birckner, E.; Vollmer, F.; Rettig, W. Molecular Engineering of Cyanine-Type Fluorescent and Laser Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A.* 1995, *89*, 31-36
- (21) Sauda, K.; Imasaka, T.; Ishibashi, N. High-Performance Liquid Chromatographic Detector Based on Near-Infrared Semiconductor Laser Fluorimetry. *Anal. Chim. Acta.* 1986, *187*, 353-356
- (22) Luby-Phelps, K.; Mujumdar, S.; Mujumdar, R. B.; Ernst, L. A.; Galbraith, W.; Waggoner, A. S. A novel Fluorescence Ratiometric Method Confirms the Low Solvent Viscosity of the Cytoplasm. *Biophys. J.* 1993, *65*, 236-242
- (23) Han, J.; Burgess, K. Fluorescent Indicators for Intracellular pH. *Chem. Rev.* 2009, *110*, 2709-2728
- (24) Bouit, P.-A.; Rauh, D.; Neugebauer, S.; Delgado, J. L.; Piazza, E. D.; Rigaut, S. p.; Maury, O.; Andraud, C.; Dyakonov, V.; Martin, N. A "Cyanine-Cyanine" Salt Exhibiting Photovoltaic Properties. *Org. Lett.* 2009, *11*, 4806-4809
- (25) Delaey, E.; van Laar, F.; De Vos, D.; Kamuhabwa, A.; Jacobs, P.; de Witte, P. A Comparative Study of the Photosensitizing Characteristics of some Cyanine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. B.* 2000, *55*, 27-36
- (26) Prasad, P. N.; Bhawalkar, J. D.; He, G. S.; Zhao, C. F.; Gvishi, R.; Ruland, G. E.; Zieba, J.; Cheng, P. C.; Pan, S. J. Two-Photon Upconverting Dyes and Applications; Google Patents, 1999
- (27) Zheng, Q.; He, G. S.; Prasad, P. N. A novel near IR two-photon absorbing chromophore: Optical limiting and stabilization performances at an optical communication wavelength. *Chem. Phys. Lett.* 2009, *475*, 250-255
- (28) halici- nal, H.; Pow, C. L.; Marks, S. A.; Jesper, L. D.; Silva, G. L.; Shank, N. I.; Jones, E. W.; Burnette, J. M.; Berget, P. B.; Armitage, B. A. A Rainbow of Fluoromodules: A Promiscuous scFv Protein Binds to and Activates a Diverse Set of Fluorogenic Cyanine Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, *130*, 12620-12621
- (29) Bellier, Q.; Makarov, N. S.; Bouit, P.-A.; Rigaut, S.; Kamada, K.; Feneyrou, P.; Berginc, G.; Maury, O.; Perry, J. W.; Andraud, C. Excited State Absorption: a Key Phenomenon for the Improvement of Biphotonic Based Optical Limiting at Telecommunication Wavelengths. *PCCP.* 2012, *14*, 15299-15307
- (30) Nakano, A.; Yasuda, Y.; Yamazaki, T.; Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Miyasaka, H.; Itaya, A.; Murakami, M.; Osuka, A. Intramolecular Energy Transfer in S₁- and S₂-States of Porphyrin Trimers. *J. Phys. Chem. A.* 2001, *105*, 4822-4833

- (31) Yeow, E. K. L.; Ziolk, M.; Karolczak, J.; Shevyakov, S. V.; Asato, A. E.; Maciejewski, A.; Steer, R. P. Sequential Forward S_2 - S_2 and Back S_1 - S_1 (Cyclic) Energy Transfer in a Novel A ulene-Zinc Porphyrin Dyad. *J. Phys. Chem. A*. 2004, *108*, 10980-10988
- (32) Olszewski, S. Remarks on the Theory of Absorption Spectra of Symmetrical Cyanine Dyes and Polyenes. *The Journal of Chemical Physics*. 1957, *26*, 1205-1207
- (33) Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Excited-State Absorption Dynamics in Polymethine Dyes Detected by Polarization-Resolved Pump-Probe Measurements. *Chem. Phys*. 2003, *286*, 277-291
- (34) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys*. 2007, *24*, 67-76
- (35) Mishra, A.; Behera, R.; Behera, P.; Mishra, B.; Behera, G. Cyanines During the 1990s: A Review. *Chem. Rev*. 2000, *100*, 1973-2012
- (36) Parson, W. *Modern Optical Spectroscopy*, Springer: New York, 2007
- (37) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier: Amsterdam, 2005
- (38) Bixon, M.; Jortner, J. Intramolecular Radiationless Transitions. *J. Chem. Phys*. 1968, *48*, 715-726
- (39) Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys*. 1970, *18*, 145-164
- (40) Goepfert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Annals of Physics*. 1931, *9*, 273-295
- (41) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure-Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 8; pp 105-147
- (42) Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, Springer: New York, 2003
- (43) Pawlicki, M.; Collins, H. A.; Denning, R. G.; Anderson, H. L. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon Dyes. *Angew. Chem., Int. Ed*. 2009, *48*, 3244-3266
- (44) Delysse, S.; Raimond, P.; Nunzi, J.-M. Two-Photon Absorption in Non-Centrosymmetric Dyes. *Chem. Phys*. 1997, *219*, 341-351
- (45) Sun, R.; Yan, B.-L.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-f.; Li, N.-J.; Wu, X.-Z.; Song, Y.-L.; Lu, J.-M. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Unsymmetric Pentamethine Cyanine Dyes Possessing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigments*. 2013, *96*, 189-195

- (46) Sissa, C.; Jahani, P. M.; Soos, Z. G.; Painelli, A. Essential State Model for Two-Photon Absorption Spectra of Polymethine Dyes. *ChemPhysChem*. 2012, *13*, 2795-2800, S2795/2791-S2795/2795
- (47) Przhonska, O. V.; Lim, J. H.; Hagan, D. J.; Van, S. E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L. Nonlinear Light Absorption of Polymethine Dyes in Liquid and Solid Media. *J. Opt. Soc. Am. B*. 1998, *15*, 802-809
- (48) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Molecular Structure Two-Photon Absorption Property Relations in Polymethine Dyes. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007, *24*, 56-66
- (49) Oulianov, D. A.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Optical Limiting and Picosecond Relaxation of Carbocyanines Upper Electronic States. *Opt. Commun.* 2002, *205*, 427-436
- (50) Oulianov, D. A.; Tomov, I. V.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Observations on the Measurement of Two-Photon Absorption Cross-Section. *Opt. Commun.* 2001, *191*, 235-243
- (51) Makarov, N. S.; Drobizhev, M.; Rebane, A. Two-photon absorption standards in the 550-1600 nm excitation wavelength range. *Opt. Express*. 2008, *16*, 4029-4047
- (52) Diels, J.-C.; Rudolph, W. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Elsevier, Academic Press: San Diego, 2006
- (53) Bergt, M.; Kiefer, B.; Gerber, G. Time-Resolved Dissociation Dynamics of the [CpFe(CO)₂]₂ Molecule in the Gas Phase. *J. Mol. Struct.* 1999, *480-481*, 207-210

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran las técnicas y metodologías empleadas para el estudio y la caracterización espectroscópica de los compuestos polimetínicos tipo cianinas. También se muestran los procedimientos de síntesis que permitieron obtener un sistema molecular por medio del cual se demostró que es posible el uso de la mayor energía de los EEE superiores S_n ($n > 1$) de cianinas. Todos los experimentos de esta investigación se desarrollaron a una temperatura constante de 20 ± 1 °C, en el Laboratorio de Espectroscopia Láser ubicado en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Todos los compuestos fueron purificados dos veces por recristalización con metanol y mezcla de los disolventes diclorometano-éter, después de lo cual fueron almacenadas en obscuridad. Adicionalmente, la cianina 2QC3 fue guardada bajo refrigeración. Para cada uno de los experimentos con espectroscopia estacionaria o con resolución temporal se usaron disoluciones en etanol, metanol y etilenglicol HPLC (Sigma-Aldrich) recién preparadas, con intervalos de concentración entre 10^{-5} y 10^{-7} M. Todas las medidas se realizaron en ambiente normal (aire) sin condiciones de atmósfera inerte.

3.1. Espectroscopia estacionaria y sistemas moleculares de estudio

Los espectros de absorción UV-Vis y de fluorescencia para compuestos polimetínicos tipo cianinas se obtuvieron en dos espectrofotómetros Cary-50 y Cary-Eclipse (Varian), respectivamente. Los espectros de los diferentes EEE y los rendimientos de fluorescencia de los estados excitados superiores S_n ($n > 1$) de las cianinas se obtuvieron para cada una de las moléculas. Para los espectros de emisión y excitación se consideraron absorbancias de 0.05, y en algunos casos esta se aumentó a 0.15 para detectar la débil emisión de estados excitados S_n de algunas cianinas. En ambos casos se mantuvo una baja concentración de las moléculas con lo cual se evitaron efectos de reabsorción de fotones y formación de agregados.¹⁻⁴ Se emplearon celdas de cuarzo de paso óptico de 1 cm para los espectros de

absorción, emisión y excitación y celdas de 1 mm para las disoluciones que se midieron en el equipo láser de pulsos ultracortos con resolución de femtosegundos.

Como ya se mencionó en esta tesis las moléculas investigadas corresponden a compuestos polimetínicos tipo cianinas. En total se estudiaron nueve cianinas divididas en 3 series de la siguiente forma: serie 2QC de 2-Quinolilcianinas: yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-cianina (2QC1), yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-carbocianina (2QC3), yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-dicarbocianina (2QC5). Serie 4QC de 4-Quinolilcianinas: yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-cianina (4QC1), yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-carbocianina (4QC3), yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-dicarbocianina (4QC5). Serie de Benzotiazolilcianinas TC: yoduro de 3,3'-dietiltiacarbocianina (TC3), yoduro de 3,3'-dietiltiadicarbonina (TC5) y yoduro de 3,3'-dietiltiatricarbocianina (TC7). Otros tres compuestos estudiados fueron la molécula yoduro de cloro-3,3'-dietiltiatricarbocianina (Cl-TC7), la cianina substituida con grupos índoles etiquetada como IR780 y un sistema molecular (IR-ANT) sintetizado en el laboratorio a partir de dicha molécula. Para los respectivos nombres IUPAC de todas las cianinas mencionadas arriba remitirse al Anexo 4.

Las estructuras moleculares para cada una de las tres series de compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas se muestran en la Figura 3.1.

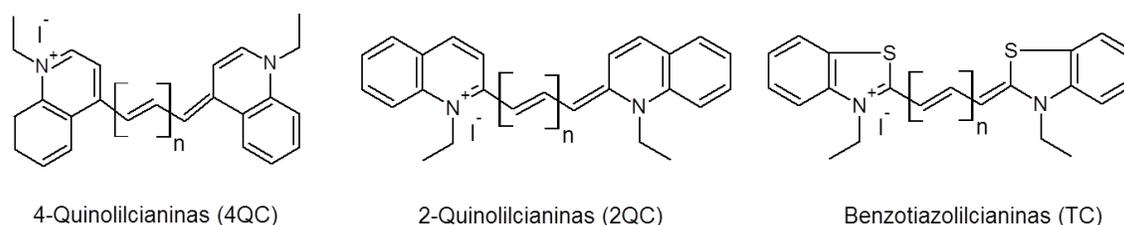


Figura 3.1. Estructuras moleculares de los polimetínicos tipo cianinas simétricas de esta investigación. La n es un número entero que va desde cero a tres y representa la extensión de la cadena polimetínica. El sustituyente alquil del nitrógeno es idéntico para todas las moléculas. Las estructuras presentan grupos aminoaromáticos terminales quinolinas y benzotiazoles.

Desde este conjunto de moléculas se utilizaron los parámetros estructurales del tipo de grupo amino aromático terminal, la longitud variable de la cadena polimetínica y la diferente posición de substitución del grupo aromático quinolina de las series 2QC y 4QC.

Según la propuesta de esta investigación los tres tipos de parámetros fueron correlacionados con los tiempos de decaimiento de los estados excitados superiores. Las estructuras de las cianinas CI-TC7, IR780 y del nuevo sistema molecular IR-ANT sintetizado, se muestran en diferentes numerales del Capítulo 4 de esta investigación correspondiente a los resultados y discusión.

3.2. Montajes experimentales de espectroscopia láser con resolución temporal de femtosegundos

En este trabajo se usó principalmente la técnica espectroscópica de fluorescencia por suma de frecuencias con resolución de femtosegundos, con el objetivo de resolver los decaimientos de los EEE superiores de las cianinas y las acumulaciones del estado fluorescente S_1 .⁵ En cuanto a estos experimentos es pertinente mencionar que éstos permitieron medir directamente los decaimientos de los estados electrónicos emisivos y los procesos de desactivación ultrarrápidos de los estados excitados superiores de las cianinas.⁶

Un esquema de bloques de todo el equipo láser empleado en esta investigación se muestra en la Figura 3.2.^{5,7} Brevemente se hablará en esta tesis sobre todos los montajes ópticos empleados aquí, a saber los correspondientes a la técnica de suma de frecuencias y los usados para absorción bifotónica.

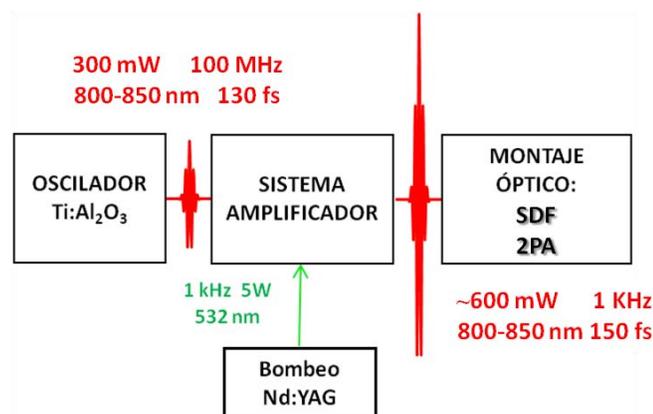


Figura 3.2. Esquema del sistema láser que genera pulsos ultracortos de la duración y energía adecuados para realizar los experimentos de suma de frecuencias y excitación bifotónica usados en esta investigación. SDF significa suma de frecuencias y 2PA se refiere a procesos de absorción bifotónica.

El diseño experimental que permitió medir tiempos de escalas tan pequeñas, fundamentalmente consistió en generar pulsos láser ultracortos de duración de 150 fs, luego estos fueron usados para los estudios mediante diferentes arreglos ópticos. El pulso fue dividido en varios haces con los que se realizaron los diferentes experimentos. Con uno de ellos se generaron las diferentes longitudes de onda de excitación de la muestra y con el otro se midió la señal de fluorescencia como función del tiempo.

3.2.1. Técnica de suma de frecuencias de fluorescencia

La técnica espectroscópica de suma de frecuencias empleó pulsos ultracortos generados en un oscilador estándar de Titanio:Zafiro ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) (NJA-5 Clark Marx Corporation, Coherent Inc.) bombeado por un láser de Neodimio:Vanadato (Verdi V-5, Coherent Inc.) de 5 W y de 527 nm. Estos pulsos fueron amplificados mediante un sistema de Ti:Zafiro (Legend Elite, Coherent Inc.) que fue bombeado por un láser Q-switch Nd:YAG (ORC-100, Clark MXR) de 5 W y de 532 nm. En el oscilador se produjeron pulsos a través de la técnica de amarre de modos longitudinales (mode-locking),⁵ con una frecuencia de repetición de aproximadamente 100 MHz, una potencia promedio de 300 mW, una energía por pulso de ~ 3 nJ y un tiempo de duración del pulso de 130 fs.⁸ Para la mayoría de las medidas experimentales de esta investigación el pulso del oscilador funcionó a una longitud de onda central de 800 nm, ajustándose únicamente a 850 nm para algunos experimentos de absorción bifotónica.

Los pulsos resultantes del oscilador se enviaron a un expansor conservando la misma frecuencia de repetición y la misma energía por pulso. El pulso fue alargado temporalmente a 300 ps, con el objetivo de amplificarlo sin dañar el medio de amplificación. Posteriormente de estos 10^8 pulsos/segundo, se amplificó solo uno cada milisegundo, obteniéndose de esta forma una frecuencia de repetición de 1 kHz y una energía por pulso de 600 μJ . Estos pulsos pasaron al compresor conservando la frecuencia de repetición pero recuperando casi totalmente su duración.⁵ Así el pulso de salida del amplificador regenerativo tuvo una duración de 150 fs, una frecuencia de repetición de 1 kHz, una potencia promedio de ~ 600 mW y una longitud de onda central de 800 nm. Éstos pulsos láser se usaron en los experimentos de suma de frecuencias como pulso de prueba y para

generar su segundo y tercer armónicos en dos cristales de óptica no lineal de beta-Borato de Bario (β -BBO). Para los detalles del oscilador y del amplificador de pulsos ver Anexo 1. La Figura 3.3 es un esquema del arreglo óptico para suma de frecuencias usado en esta investigación. El pulso láser de salida del sistema amplificado (haz rojo, 800 nm) de polarización horizontal, se dividió en tres haces, que corresponden al ya mencionado pulso de prueba, y los usados para generar los dos armónicos (2ω y 3ω) de este haz fundamental y los experimentos de absorción bifotónica (2PA).

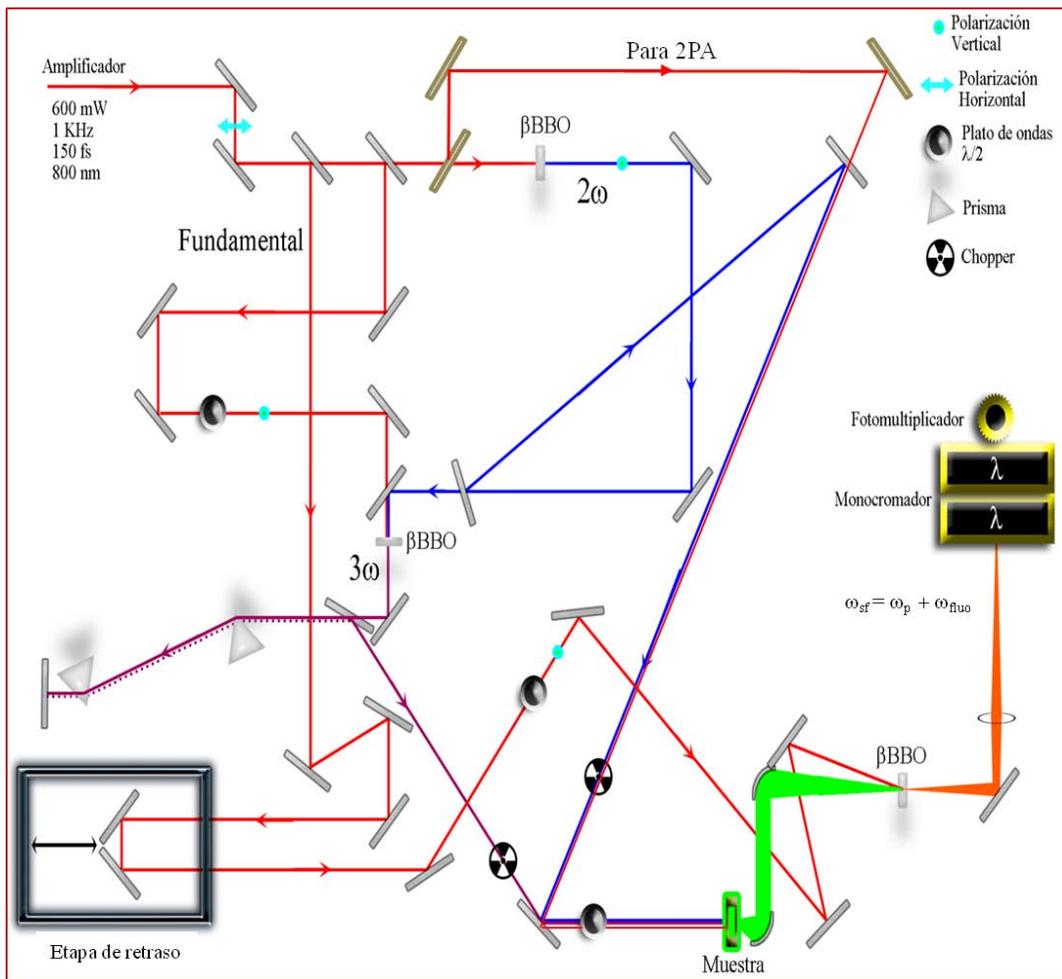


Figura 3.3: Esquema completo del arreglo óptico para la técnica de suma de frecuencias. Las líneas azules representan pulsos de 400 nm, las rojas de 800 nm y las violetas de 266 nm. Las líneas correspondientes a las longitudes de onda resultantes de la suma de frecuencias están en color anaranjado.

En la Figura 3.3 se observa que el haz de 800 nm al incidir sobre un cristal de β -BBO (0.5 mm, 29.2°) y al cumplir con la condición de ajuste de fases tipo I, produce el segundo

armónico $(2\omega)^{5,8}$ que es simbolizado por un línea de color azul. Éste armónico generado ($\lambda = 400$ nm) se usó para irradiar algunas de las cianinas simétricas con el fin de excitar sus estados singuletes superiores S_n ($n > 1$).

Para generar el tercer armónico (3ω) de 266 nm, se separó otra porción del haz fundamental de 800 nm en un espejo divisor de haz (50%) y se hizo incidir en un plato de retardo de onda de $\lambda/2$ para cambiar su polarización y poder cumplir la condición de ajuste de fases tipo I para haces colineales, debida a la interacción entre el 2ω y el haz fundamental sobre otro cristal de β -BBO (0.5 mm, 44.3°). Éste haz esta simbolizado por una línea de color violeta. Para compensar la dispersión temporal del pulso del tercer armónico se usó un arreglo de dos prismas y un espejo que refleja el haz del 3ω , con lo que se logró imprimir GDD^- al pulso con el que se recuperaron sus propiedades temporales.^{5,8}

Con éste haz de 266 nm (3ω) se irradió todo el conjunto de cianinas completando los experimentos para aquellas que no había sido posible excitar con el 2ω . Una vez que se tuvieron los diferentes pulsos láser con longitud de onda de 800, 400 y 266 nm, estos se usaron para excitar a la muestra que estaba en disolución y recirculando en una bomba de flujo (Micropumb Cole-palmer). Con esto se obtuvo la emisión de fluorescencia que junto al pulso de prueba se mezclaron para obtener la señal de suma de frecuencias, con la cual fue posible medir los decaimientos de los estados emisivos de las cianinas. La fluorescencia (señal verde en la Figura 3.3) que emitieron los estados excitados y el pulso de prueba (haz rojo) que se había retrasado temporalmente en varias etapas, se sumaron por procesos de óptica no lineal sobre otro cristal de β -BBO (0.5 mm, 44.3°) tal y como ya se explicó antes en los fundamentos.

La señal correspondiente a la suma de frecuencias $\omega_{SF} = \omega_p + \omega_{fluo}$ (haz anaranjado después del último β -BBO en la esquina inferior derecha de la Figura 3.3), se enfocó hacia un monocromador doble, se amplificó, detectó y digitalizó por medio de un fotomultiplicador y un amplificador *lock-in*, el cual estuvo referenciado por medio de un chopper óptico con frecuencia de repetición de 1/3 KHz. Los datos obtenidos se enviaron una computadora. La

longitud de onda resultante de la suma de frecuencias fue calculada mediante la ecuación 3.1.

$$\frac{1}{\lambda_{sf}} = \frac{1}{\lambda_{fluor}} + \frac{1}{\lambda_p} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde los sufijos se refieren a sf = suma de frecuencias, $fluor$ = fluorescencia y p = haz de prueba.

3.2.2. Deconvolución de señales

La señal de decaimiento (o acumulación) de fluorescencia medida por la técnica de suma de frecuencias fue proporcional a la concentración de los estados emisivos a cualquier tiempo, y presentó un comportamiento exponencial. Esta señal fue la convolución del pulso de excitación, del pulso de prueba y de la componente espectral de la fluorescencia que fue detectada por medio de la técnica de suma de frecuencias. Matemáticamente la señal detectada se expresó como la ecuación:

$$I_{señal} = \int_{t=-\infty}^{t=\infty} \left[\int_{t=-\infty}^{t=\infty} I_{exc}(t') * I_p(t - t') dt' \right] * I_{fluor}(t) dt \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde $I_{señal}$ es la señal proporcional a la intensidad de suma de frecuencias, $I_{fluor} = e^{(t-t_r)/\tau}$ corresponde a la componente de la fluorescencia construida como una función multiexponencial (con t_r como una variable auxiliar), I_{exc} como la función de intensidad del pulso de excitación y I_p la función de intensidad del pulso de prueba. Las dos últimas funciones son gaussianas de manera que la integral dentro del corchete es otra función gaussiana, la cual correspondió a la señal de correlación cruzada I_{cc} entre el pulso de inicio y el pulso de prueba. Su forma funcional está dada por $I_{cc}(t) \propto e^{t^2/3\sigma_{cc}^2}$. La señal de correlación cruzada I_{cc} , fue exponencialmente dependiente del tiempo y tuvo como parámetro a la función de respuesta instrumental (IRF, por sus siglas en inglés: *Instrumental Response Function*). La función IRF fue determinada experimentalmente, y fue proporcional al ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM por sus siglas en inglés Full-Width Half-Maximum). Está fue determinada en el laboratorio para todas las medidas

experimentales en las cianinas, por medio de la detección de la dispersión Raman del disolvente o con un cromóforo cuyo tiempo de decaimiento era conocido (en el mismo disolvente donde se midieron las muestras). La relación matemática para la IRF fue dada por $\mathfrak{S}_{cc}^2 \propto \frac{FWHM}{2.35}$. Para el ajuste de los datos de este trabajo las FWHM fueron de 0.5 ps (para los pulsos centrados en 266 nm), 0.45 ps (para los pulsos centrados en 400 nm) y de 0.45 ps (para los pulsos centrados en 800 nm) y la función de respuesta instrumental de ~200 fs.

Para obtener los tiempos de decaimiento o acumulación de los estados excitados de las cianinas (τ) a partir de los datos experimentales, se usó un programa construido con base al algoritmo de Marquadt-Levenverg. Éste permitió hacer ajustes no lineales de mínimos cuadrados multiexponenciales para la intensidad de fluorescencia I_{fluor} correspondientes al decaimiento (o acumulación) de fluorescencia de cada estado excitado electrónicamente. La ecuación usada para los ajustes multiexponenciales para I_{fluor} tiene la forma:

$$I_{fluor} = \sum_i^N a_i e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde los a_i son los factores pre-exponenciales y τ_i son las constantes de tiempo (tiempos de vida) características del decaimiento de cada estado excitado. El método de ajuste no lineal buscó minimizar la función χ^2 , cuya forma funcional es:

$$\chi^2(a, b, c, \dots n) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i, a, b, c, \dots n))^2 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Las letras a, b, c fueron los parámetros que minimizaron la función χ^2 , y donde y_i y x_i fueron los datos experimentales que se ingresaron al programa de ajustes no lineales junto a la función de respuesta instrumental. El valor de χ^2 se minimizó refinando los parámetros mediante iteraciones sucesivas.⁹ Los ajustes permitieron extraer los tiempos de decaimiento (τ_i) y los factores pre-exponenciales (a_i) con que contribuyeron cada exponencial, de manera que fue posible asociarlos directamente con la dinámica de relajación de los estados excitados S_1 y S_n ($n > 1$) para las cianinas investigadas. El algoritmo Marquadt-Levenberg

estaba implementado en un software (Datafit) perteneciente al Laboratorio de Espectroscopia Láser donde se desarrolló esta tesis.

3.2.3. Experimentos de absorción bifotónica

Los experimentos de absorción de dos fotones (2PA) de suma de frecuencias, fototransformación y de cuantificación de la sección transversal δ_{2PA} para las cianinas y la molécula IR-ANT, se desarrollaron con el mismo láser pulsado (150 fs) usado para los experimentos donde los estados electrónicos de las cianinas son excitados por procesos de absorción de un fotón. Las longitudes de onda usadas para 2PA fueron de 800 y 850 nm.

Coefficiente de sección transversal bifotónico (δ_{2PA}):

Para cuantificar el coeficiente de sección transversal (δ_{2PA}) de absorción bifotónica de las diferentes cianinas a las longitudes de onda de 800 y 850 nm, se usó la técnica experimental de excitación bifotónica de emisión de fluorescencia TPE (Two Photon Emission, por sus siglas en inglés).¹⁰⁻¹¹ Coeficientes δ_{2PA} de más de 100 GM indican que una molécula puede ser excitada eficientemente por procesos 2PA, por tal motivo se realizaron estos experimentos. Como estándar para TPE se usó la molécula de rodamina B (RB) y para calibrar el método se usó la molécula de rodamina 6G (R6G).¹² Las magnitudes de δ_{2PA} se obtuvieron al usar la ecuación:

$$\delta_{2PA} = \frac{C_{RB} * F_m * \phi_{RB}}{C_m * F_{RB} * \phi_m} \delta_{RB} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Con C_m y C_{RB} como las concentraciones de la muestra y el estándar rodamina B, F_m y F_{RB} como los espectros de fluorescencia integrados de la muestra y el estándar rodamina B, ϕ_m y ϕ_{RB} como los rendimientos de fluorescencia de la muestra y el estándar rodamina B, y δ_{RB} como la sección transversal bifotónica de la rodamina B.¹²

El montaje experimental de la técnica TPE se muestra en la Figura 3.4, el cual consistió en un haz láser pulsado entonable a diferentes longitudes de onda central (800 nm o 850 nm), con un intervalo de de potencia promedio de 300 a 0.3 mW, energía por pulso variable

entre 3 nJ a 3 pJ, con 150 fs de duración de cada pulso, y con una frecuencia de repetición de 1 kHz. Para cuantificar el coeficiente δ_{2PA} se usó dicho láser pulsado con potencia de irradiación atenuada (filtro DO variable) con el que se obtuvieron irradiancias de 10^{10} a 10^{13} GW/cm² cuando el láser estuvo enfocado con un lente objetivo de distancia focal de 0.25 cm.

Las moléculas respectivas (cianinas y rodaminas) se disolvieron en metanol HPLC. Se usó 2 mL de disolución en una celda de cuarzo de paso óptico de 1cm, con agitación constante y en obscuridad. La excitación se dió únicamente en el punto focal, de manera que la fluorescencia pudo ser colectada por un par de lentes de 5 cm de distancia focal (L1 y L2) y fue enviada hacia un espectrógrafo (Ocean Optics USB 2000). Con este arreglo experimental se adquirieron los respectivos espectros de fluorescencia uno tras otro para cada uno de los experimentos de cada molécula incluyendo al estándar RB. Se monitoreó la potencia antes y después de cada experimento, y se comprobó dependencia cuadrática de la potencia respecto a la señal de fluorescencia registrada.

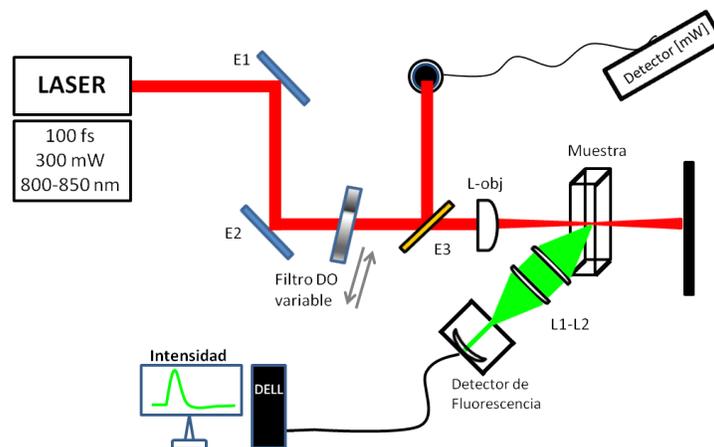


Figura 3.4. Esquema del montaje experimental para TPE, el cual se usó para determinar el coeficiente de sección transversal δ_{2PA} de algunas cianinas. E1, E2 espejos reflectantes, E3 espejo divisor de haz, L1 y L2, lentes ($f = 5\text{cm}$), L-obj lente objetivo.

Experimentos de fototransformación:

Estos experimentos se realizaron en disoluciones de metanol HPLC, en obscuridad, con agitación constante. Las intensidades instantáneas por medio de las cuales se excitó por

procesos 2PA (abreviatura para Two Photon Absorption) a la molécula IR-ANT (ver nombre IUPAC en Anexo 4), estuvieron en el intervalo de $\sim 10^{10}$ a $< 10^{13}$ W/cm². El arreglo experimental es semejante al usado para los experimentos de sección transversal (δ_{2PA}) de absorción bifotónica de las cianinas, mostrado en la Figura 3.4. Se preparó 25 mL de una disolución en metanol HPLC para la molécula IR-ANT en un balón aforado ámbar teniendo mucho cuidado de no exponer la disolución a la luz. La mitad fue usada para los experimentos de irradiación y la otra se conservó en total oscuridad usándose como control sin irradiación.

Las medidas se desarrollaron con 2 mL de disolución en una celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm, con agitación constante y completamente tapada para evitar evaporación del disolvente. Dos tipos de experimentos fueron desarrollados, los primeros variando el tiempo de irradiación entre 1, 5, 10, 20, 30, 40, 45, 50, 60, 75, 90 y 110 minutos a potencias promedio constantes de 1 mW y 5 mW equivalentes a aproximadamente de 10^{10} a $\sim 10^{12}$ W/cm², y el otro variando las potencias en un intervalo de 0.5 a 15 mW (10^{10} a $< 10^{13}$ W/cm²) con un tiempo de irradiación de 1 minuto. Todas las potencias fueron monitoreadas al inicio y al final de cada medida. Para cada experimento 2PA se midieron los espectros de absorción y emisión de fluorescencia antes y después de que se irradió la molécula IR-ANT con el láser pulsado. La emisión se detectó tanto para la cianina en la banda del estado S₁ entre 720 y 850 nm, como para el fotoproducto en la región de emisión comprendida entre 380 y 550 nm.

Suma de frecuencias con excitación bifotónica:

Para estos experimentos se usó un arreglo óptico semejante al empleado para suma de frecuencias con segundo y tercer armónico, con la única diferencia de que se usaron pulsos de longitud de onda central (λ_0) de 800 nm. En la Figura 3.3 se muestra que el haz fundamental se dividió en dos brazos de manera que uno de ellos pudo usarse como pulso de excitación para procesos de absorción bifotónica 2PA. Este pulso fue enfocado por una lente ($f = 10$ cm) de manera que la potencia instantánea estuvo cerca de $\sim 10^{10}$ W/cm². La disolución estuvo en flujo constante en una celda de paso óptico de 1 mm, y la detección fue idéntica a la usada para los otros experimentos de suma de frecuencias.

3.3. Síntesis de las cianinas Cl-TC7 y IR-ANT

Cloroheptametincianina Cl-TC7:

La cianina cloro-3,3'-dietiltiatricarbocianina etiquetada como Cl-TC7 (ver nombre IUPAC en Anexo 4), se sintetizó según la ruta reportada en la literatura por varios autores.¹³⁻¹⁶ La ruta de síntesis consistió en hacer reaccionar la especie yoduro de 3-etil-2-metilbenzotiazolil (**1**), con la molécula *N*-[(3-(anilinetileno)-2-cloro-1-ciclohexen-1-il)anilina monohidroclorada (**2**), en relación molar de 2:1 respectivamente. Los detalles de la síntesis así como la caracterización del producto se muestran en el Anexo 3. El esquema de síntesis se muestra a continuación:

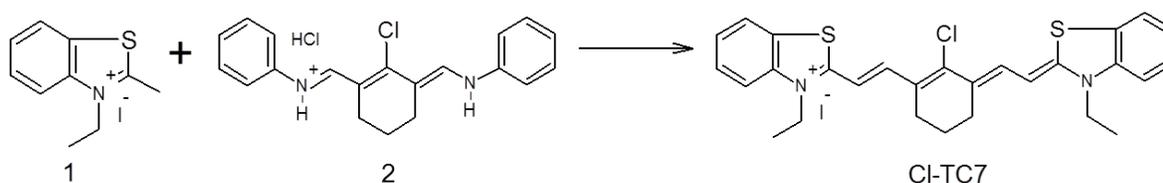


Figura 3.4. Esquema de síntesis para la molécula cloroheptametincianina Cl-TC7.

Sistema molecular IR-ANT:

El sistema molecular IR-ANT mostrado en Figura 3.5 está constituido por dos cromóforos, la cianina IR780 y el derivado de antraceno altamente conjugado (ANT). La síntesis de esta nueva molécula se llevó a cabo mediante un procedimiento de cinco etapas de reacción, adaptado a partir de las metodologías reportadas en la literatura.¹⁶⁻¹⁸

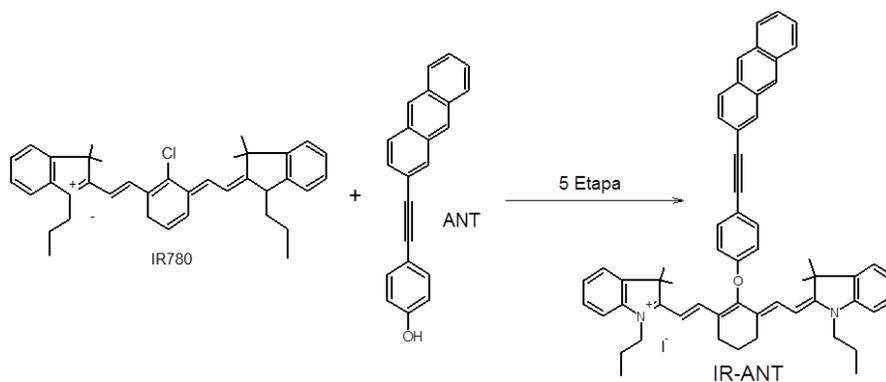


Figura 3.5. Esquema para la etapa cinco de la ruta sintética para obtener el sistema molecular IR-ANT.

Los detalles de la síntesis del sistema IR-ANT y la caracterización de cada uno de los productos de la reacción se muestran en el Anexo 3. Las primeras cuatro etapas de la síntesis del sistema molecular IR-ANT, consistieron en preparar un derivado de antraceno altamente conjugado (ANT). Éste se usó como nucleófilo en la última etapa de reacción con el fin de sustituir el cloro de la cianina IR780. Un esquema de la etapa cinco para la síntesis del sistema molecular IR-ANT se muestra en la Figura 3.5.

Es importante destacar dos aspectos respecto a los cromóforos que constituyen el sistema molecular IR-ANT. En primer lugar, la cianina IR780 se usó en reemplazo de la Cl-TC7 principalmente debido a su disponibilidad comercial (para otros aspectos relevantes de esta cianina ver el numeral 4.8 del Capítulo 4). Por otra parte, el compuesto ANT es inestable químicamente lo cual se comprobó durante la síntesis de éste (ver Anexo 3). Esta inestabilidad motivó a usarlo como un cromóforo capaz de generar una fotorespuesta cuando hace parte del sistema molecular IR-ANT.

3.4. Referencias

- (1) Ishizawa, H.; Sato, T.; Sluch, M. I.; Vitukhnovsky, A. G.; Yonezawa, Y. Preparation and Fluorescence Properties of Mixed J-Aggregates of Quinocyanine Dyes. *Thin Solid Films*. 1996, 284–285, 134-137
- (2) Egorov, V. V. Optical Line Shapes for Polymethine Dyes and their Aggregates: Novel Theory of Quantum Transitions and its Correlation with Experiment. *J. Lumin.* 2011, 131, 543-547
- (3) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011, 50, 3376-3410
- (4) Khairutdinov, R. F.; Serpone, N. Photophysics of Cyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics in Monomers, Dimers, and H- and J-Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem. B*. 1997, 101, 2602-2610
- (5) Abramczyk, H. *Introduction to Laser Spectroscopy*, Elsevier: Amsterdam, 2005
- (6) Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J. Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study. *J. Phys. Chem. B*. 2013, 117, 7352-7362
- (7) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer: Baltimore, 2006

-
- (8) Diels, J.-C.; Rudolph, W. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Elsevier, Academic Press: San Diego, 2006
- (9) Istratov, A. A.; Vyvenko, O. F. Exponential Analysis in Physical Phenomena. *Rev. Sci. Instrum.* 1999, *70*, 1233-1257
- (10) Oulianov, D. A.; Tomov, I. V.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Observations on the Measurement of Two-Photon Absorption Cross-Section. *Opt. Commun.* 2001, *191*, 235-243
- (11) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 8; pp 105-147
- (12) Makarov, N. S.; Drobizhev, M.; Rebane, A. Two-photon Absorption Standards in the 550-1600 nm Excitation Wavelength Range. *Opt. Express.* 2008, *16*, 4029-4047
- (13) Salon, J.; Ska, E. W.; Raszkievich, A.; Patonay, G.; Strekowski, L. Synthesis of Benz[e]indolium Heptamethine Cyanines Containing C-Substituents at the Central Portion of the Heptamethine Moiety. *J. Heterocycl. Chem.* 2005, *42*, 959-961
- (14) Makin, S. M.; Boiko, I. I.; Shavrygina, O. A. Synthesis and Investigation of Tricarbocyanines Containing Five and Six Membered Rings in the Chromophore. *Russ. J. Org. Chem.* 1977, *13*, 2440-2443
- (15) Pais, I. R.; Nunes, M. J.; Reis, L. V.; Santos, P. F.; Almeida, P. The Synthesis of Chloroheptamethinecyanine Dyes in the Absence of Water. *Dyes Pigments.* 2008, *77*, 48-52
- (16) Narayanan, N.; Patonay, G. A New Method for the Synthesis of Heptamethine Cyanine Dyes: Synthesis of New Near-Infrared Fluorescent Labels. *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 2391-2395
- (17) House, H. O.; Koepsell, D.; Jaeger, W. Derivatives of 1,8-Diphenylanthracene. *J. Org. Chem.* 1973, *38*, 1167-1173
- (18) Kim, Y. J.; Back, J. Y.; Kim, S.-O.; Jeon, C.-W.; Park, C. E.; Kim, Y.-H. Efficient Diketopyrrolopyrrole-Based Small-Molecule Bulk-Heterojunction Solar Cells with Different Electron-Donating End-Groups. *Chem. Asian J.* 2014, *9*, 2505-2513

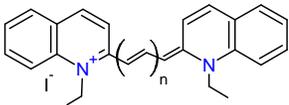
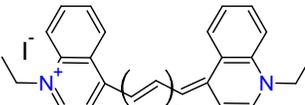
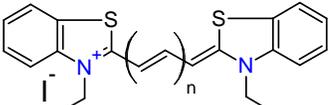
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Estructuras y claves de las moléculas investigadas

Las estructuras moleculares, los nombres y las claves de las tres series de compuestos polimetínicos tipo cianinas investigadas en este trabajo se presentan en la Tabla 4.1. Como puede verse en dicha tabla todas las moléculas son simétricas respecto a los grupos aminoaromáticos terminales que poseen.¹

Las claves para todas las cianinas mostradas en la Tabla 4.1 se interpretan como sigue: el número inicial es la posición de sustitución, la letra Q representa a un grupo aminoaromático terminal de quinolina y la letra T a un grupo aminoaromático terminal de benzotiazol. La letra C significa cianina y el número final es la cantidad de carbonos que conectan a los grupos aminoaromáticos terminales. Por ejemplo 4QC3 significa una cianina con dos grupos aromáticos terminales quinolil, que tiene enlazada una cadena polimetínica en las posiciones de sustitución 4 y 4' de la quinolina, y con una longitud de la cadena polimetínica de 3 carbonos.

Tabla 4.1. Estructuras, nombres químicos y claves de las cianinas de este estudio

Es estructura molecular	n	Nombre*	Clave
	0	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-cianina	2QC1
	1	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-carbocianina	2QC3
	2	Yoduro de 1,1'-dietil-2,2'-dicarbocianina	2QC5
	0	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-cianina	4QC1
	1	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-carbocianina	4QC3
	2	Yoduro de 1,1'-dietil-4,4'-dicarbocianina	4QC5
	1	Yoduro de 3,3'-dietiltiocarbocianina	TC3
	2	Yoduro de 3,3'-dietitiodicarbocianina	TC5
	3	Yoduro de 3,3'-dietiltiotricarbocianina	TC7

*Estos nombres son aceptados en la literatura científica, para los nombres IUPAC ver Anexo 4.

Todas las cianinas poseen Γ^- como el contra-ión y etilo como sustituyente sobre el nitrógeno (grupo alquilo). Estos dos últimos cambios en las moléculas no se tuvieron en cuenta como variables estructurales para este estudio, debido a que en disolventes polares (como etanol) el contra-ión y la cadena alifática enlazada al átomo de nitrógeno en cianinas simétricas no tienen efectos considerables en los desplazamientos de las bandas de absorción y emisión del estado S_1 , en la magnitud de los rendimientos de fluorescencia o en los coeficientes de absorptividad molar (ϵ).²⁻⁵ Por ejemplo el cambio simultáneo de un grupo metilo por un propilo en el nitrógeno cuaternario y del contra-ión ClO_4^- por Γ^- en una cianina de siete carbonos metínicos, genera desplazamientos de los máximos de absorción y emisión de 5 y 3 nm respectivamente, un cambio de un 1% en el rendimiento de fluorescencia y un leve abatimiento del coeficiente ϵ cercano al 5%.³

En la literatura existen dos modelos que permiten estudiar por separado los efectos de la contribución del aumento de la longitud de la cadena polimetínica y el cambio del grupo aminoaromático terminal en las propiedades espectroscópicas de las cianinas.¹ En la Figura 4.1 se observan los Modelos I y II, los cuales se usaron para estudiar la influencia de algunos aspectos estructurales del conjunto de nueve cianinas de este estudio, con el fin de interpretar los resultados espectroscópicos convencionales y con resolución temporal de femtosegundos, particularmente lo concerniente a su relación con los decaimientos de los estados excitados superiores S_n de cianinas. En lo que sigue de los resultados se mencionará explícitamente el uso de los Modelos I y II.

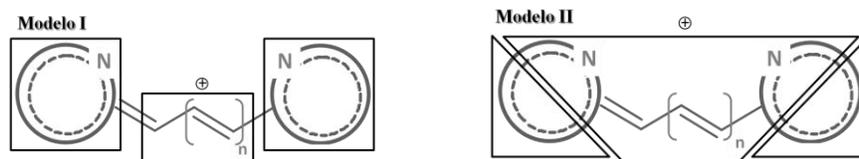


Figura 4.1. Modelos I y II para describir las contribuciones de la cadena polimetínica y de los grupos aminoaromáticos terminales en las cianinas.

El Modelo I permite analizar el efecto de la fuerza donadora de densidad electrónica de los diferentes grupos aminoaromáticos terminales benzotiazol, 2-quinolil y 4-quinolil (y también el grupo indol de la cianina IR780 cuyos resultados se muestran más adelante en el

numeral 4.8) para varias longitudes de la cadena polimetínica. La cadena se describe como un derivado de un carbocatión vinílico que es estabilizado de forma diferente por los grupos aminoaromáticos. Con este modelo se estudiaron los efectos estructurales dentro de cada una de las series de cianinas, por ejemplo los desplazamientos batocrómicos del máximo de absorción debido al efecto de la adición de un doble enlace en la serie 2QC. Las claves de las cianinas mostradas en la Tabla 4.1 se asignaron con base en el Modelo I.

El Modelo II permite la comparación de los efectos que tienen diferentes grupos aminoaromáticos terminales enlazados al mismo compuesto polimetínico de longitud fija M (incluye a los carbonos del heterociclo como parte de la longitud de la cadena polimetínica), cuyos electrones π asociados a la cadena permanecen constantes. Este modelo permite comparar los resultados encontrados en cianinas más sencillas a cianinas más complejas, por ejemplo con sustituciones en la cadena o con grupos aminoaromáticos voluminosos que pueden ejercer mayor impedimento estérico. Con base en este modelo se estudiaron cianinas de longitud de la cadena polimetínica agrupadas en tamaños corto, mediano y largo.

4.2. Estados excitados de compuestos polimetínos tipo cianinas

Una vez que se excita selectivamente a los compuestos polimetínicos tipo cianinas por medio de la absorción de radiación electromagnética proveniente de una fuente de luz con longitudes de onda monocromáticas dentro del intervalo de 200 a 900 nm, es posible generar diversos estados electrónicos excitados (EEE).^{2,4,6-7} Estos estados pueden asociarse con las bandas experimentales de absorción de los espectros UV-Vis de las cianinas, los cuales pueden obtenerse en cualquier espectrofotómetro convencional.⁷ En la Figura 4.2 se muestra un ejemplo de cómo asignar a partir de las bandas de absorción los diferentes estados excitados singuletes para la cianina 4QC3. En esta figura las bandas ubicadas en la región ultravioleta-visible corresponden a los estados excitados superiores S_n ($n > 1$) (espectro de color rojo),¹ mientras que la banda ubicada en la región entre 550 y 750 nm se asocia al estado fluorescente S_1 , con transiciones electrónicas en el intervalo rojo-infrarrojo del espectro electromagnético (banda en color azul). Ambas bandas son estructuradas. Todas las cianinas estudiadas presentan estos dos grupos de bandas aproximadamente en

las regiones espectrales mencionadas,^{1,8-9} lo cual permite observar claramente que existe una separación de energía entre los estados S_n y el estado fluorescente S_1 . Dicha diferencia de energía promedio es cercana a 1.1 eV o $8,500 \text{ cm}^{-1}$, como se detallará más adelante.

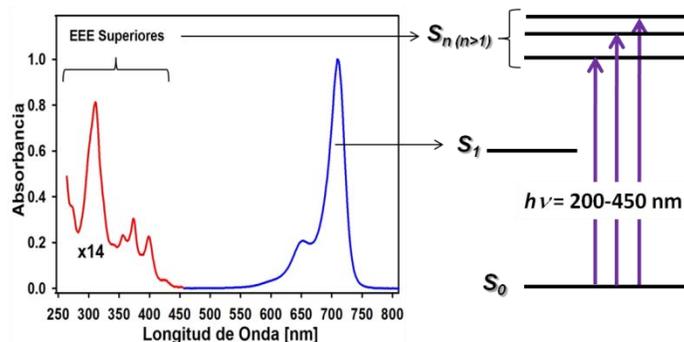


Figura 4.2. Espectro de absorción en etanol para la cianina simétrica 4QC3. En azul se muestra la banda correspondiente al estado excitado S_1 y en rojo el conjunto de bandas de los estados electrónicos excitados (EEE) superiores S_n de esta molécula. Los EEE S_n se pueden excitar con longitudes de onda de 200 a 450 nm.

La primera banda localizada entre 500 y 900 nm (para el conjunto de cianinas) es muy intensa y corresponde a la excitación hacia el primer singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$). Ésta es fuertemente permitida ($f \sim 1.0$), tiene coeficientes de absortividad molar (ϵ) entre $70,000$ y $280,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en diversos disolventes y la posición de su máximo de absorción evidencia una marcada dependencia con la cantidad de carbonos metínicos que contenga la cianina.^{1-2,9} El segundo grupo de bandas está entre 200 y 450 nm y son de 15 a 50 veces más pequeñas en intensidad que la primera banda espectral. Éstas están asociadas a transiciones a los EEE superiores ($S_0 \rightarrow S_n$), son débilmente permitidas ($f \sim 0.01$) y sus ϵ son de aproximadamente $5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^{1,9} Hay que resaltar que en la Figura 4.2 las bandas $S_0 \rightarrow S_n$ están traslapadas, indicando la coexistencia energética entre niveles vibroelectrónicos de varios EEE S_n , lo cual facilita la desactivación por conversión interna entre estos singletes superiores debido al acoplamiento entre estos estados (*regla de Kasha*).^{2,7,10}

4.3. Espectros de absorción, emisión y excitación de cianinas simétricas

En la Figura 4.3 se muestran los espectros de absorción y emisión para las tres series de cianinas. Los espectros de emisión de fluorescencia se obtuvieron excitando al estado S_1

~20 nm antes del máximo de absorción. Para todas las series puede observarse que las bandas del estado fluorescente S_1 se mueven batocrómicamente como función de la cantidad de carbonos metínicos que poseen las moléculas. Es conocido que por adición de un par de carbonos metínicos la banda de absorción del estado S_1 se desplaza 100 nm en cianinas simétricas (Modelo I).¹

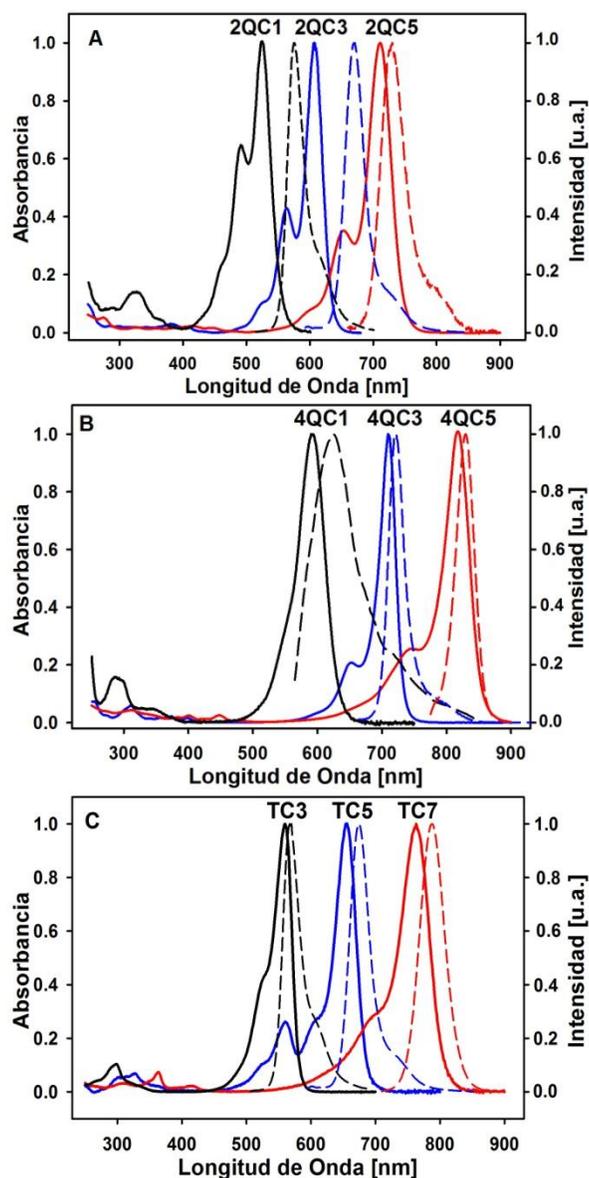


Figura 4.3. Espectros normalizados de las series 2QC (A) y 4QC (B) y TC (C) de las cianinas. Las líneas continuas son los espectros de absorción. Las líneas punteadas corresponden a los espectros de emisión del estado S_1 .

Sin embargo, no hay estudios sistemáticos que cuantifiquen la magnitud del corrimiento de los máximos de emisión de los estados S_1 o de los espectros de los estados S_n . En la escasa literatura sobre el tema^{9,11} sólo se menciona que las bandas de los estados superiores cambian en menor medida que las del estado S_1 , lo cual no es completamente cierto tal y como se mostrará más adelante. Para esta investigación dicha variación sugiere que las bandas de emisión del estado S_1 y de absorción de los EEE superiores deberán experimentar cambios por efecto del tipo de estructura molecular que contenga la cianina.

La estructura vibracional de las bandas de absorción (o emisión) del estado excitado S_1 muestra una progresión que tiene transiciones vibracionales con valores aproximados de 1,140, 1,290, 1,350 y 1,450 cm^{-1} para todas las tres series de cianinas, lo cual es indicativo de que los modos normales activos en ambos estados electrónicos (S_0 y S_1) son principalmente las vibraciones relacionadas con el grupo C=C de la cadena polimetínica.^{2,4,7,12} Las intensidades relativas entre los picos vibroelectrónicos correspondientes a las transiciones $S_{0,0} \rightarrow S_{1,v'}$ (etiquetadas como $S_{v,v''}$, donde S_v es el estado electrónico y v'' es algún nivel vibracional del respectivo estado) muestran tendencias de aumento para la intensidad de la transición $v''=0 \rightarrow v'=0$, respecto a $v''=0 \rightarrow v'=1$, cuando se aumenta la cantidad de carbonos metínicos en cada serie (Figura 4.4). Éstas son menos marcadas para la transición $S_{0,v''} \leftarrow S_{1,0}$. Esto indica que para las cianinas de mayor longitud de la cadena polimetínica existe un menor desplazamiento horizontal de los mínimos de la superficie de energía potencial (SEP) de los estados electrónicos. Esto tiene su explicación en que se favorecen los factores de Frack-Condon para la transición entre estados vibroelectrónicos $v''=0 \rightarrow v'=0$, como se muestra en la Figura 4.4.^{2,6-7}

Para los estados excitados superiores este análisis es más complicado de realizar, debido a que la coexistencia de diversos estados electrónicos en la región espectral de 200 a 450 nm impide resolver sus estructuras vibracionales. Sin embargo, una extrapolación de lo que sucede con la transición al estado fluorescente S_1 es válida para los estados S_n , debido a que estas moléculas presentan una estabilidad estructural fundamentada en la deslocalización de la carga positiva entre dos grupos aminoaromáticos terminales y la cadena polimetínica.¹³ Un resultado importante de esta investigación consiste en que fue posible detectar emisión

de fluorescencia desde los estados S_n de estas moléculas (más adelante se demostrará que es el estado S_2 el responsable de la emisión).¹⁴ Para todas las cianinas investigadas se obtuvieron los espectros de fluorescencia en etanol, teniendo en cuenta que la absorbancia en el máximo de las bandas de los estados S_n fuese de 0.05 para TC5, TC7, 4QC3, 4QC5, y de 0.15 para las moléculas TC3, 2QC1, 2QC3, 2QC5, 4QC1. Esta diferencia en la absorbancia (mayores concentraciones) fue necesaria para poder observar fluorescencia desde los estados S_n de esta última lista de cianinas. En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia obtenidos. Con base en la región espectral en que aparecen las bandas de emisión atípica de los estados S_n , también fue posible obtener los espectros de excitación para algunas de las cianinas.

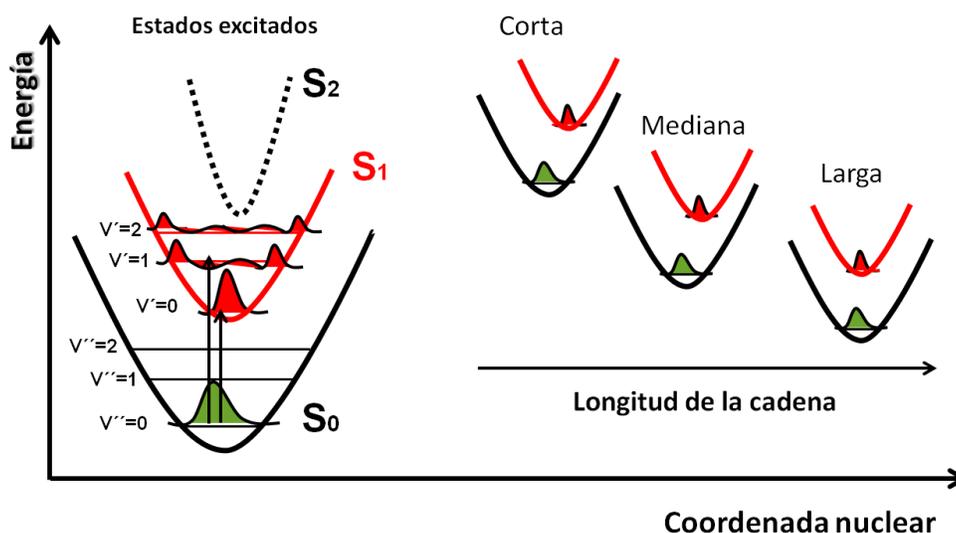


Figura 4.4. Desplazamientos horizontales de los mínimos de energía en SEP como función de la longitud de la cadena polimetínica del conjunto de cianinas de este estudio. La transición $0 \rightarrow 0$ es más favorecida si los mínimos de las SEP están poco desplazados, haciendo que el factor de Frack-Condon tenga mayor magnitud. Se ha exagerado el corrimiento horizontal entre SEP para dar a entender que existe diferente separación como función de la longitud de la cadena de dobles enlaces. Se muestra la SEP del estado excitado S_2 (línea negra punteada) indicando que la curva está desplazada un poco a la derecha de la SEP del estado excitado S_1 (en rojo).

En la Figura 4.5 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación para las moléculas 4QC3, 4QC5, TC5 y TC7.¹⁴ En esta figura las líneas rojas corresponden a las bandas de emisión del estado S_n de las cuatro cianinas mencionadas, mientras que las líneas negras en el recuadro de cada figura son los espectros de excitación. Se observa que para todas estas moléculas las bandas de los espectros de excitación corresponden a las bandas

de absorción (en azul) de los EEE S_n . El estado superior responsable de la emisión atípica puede ser excitado por absorción de fotones en la región ultravioleta en el intervalo de 250 a 450 nm.^{2,4,10,14}

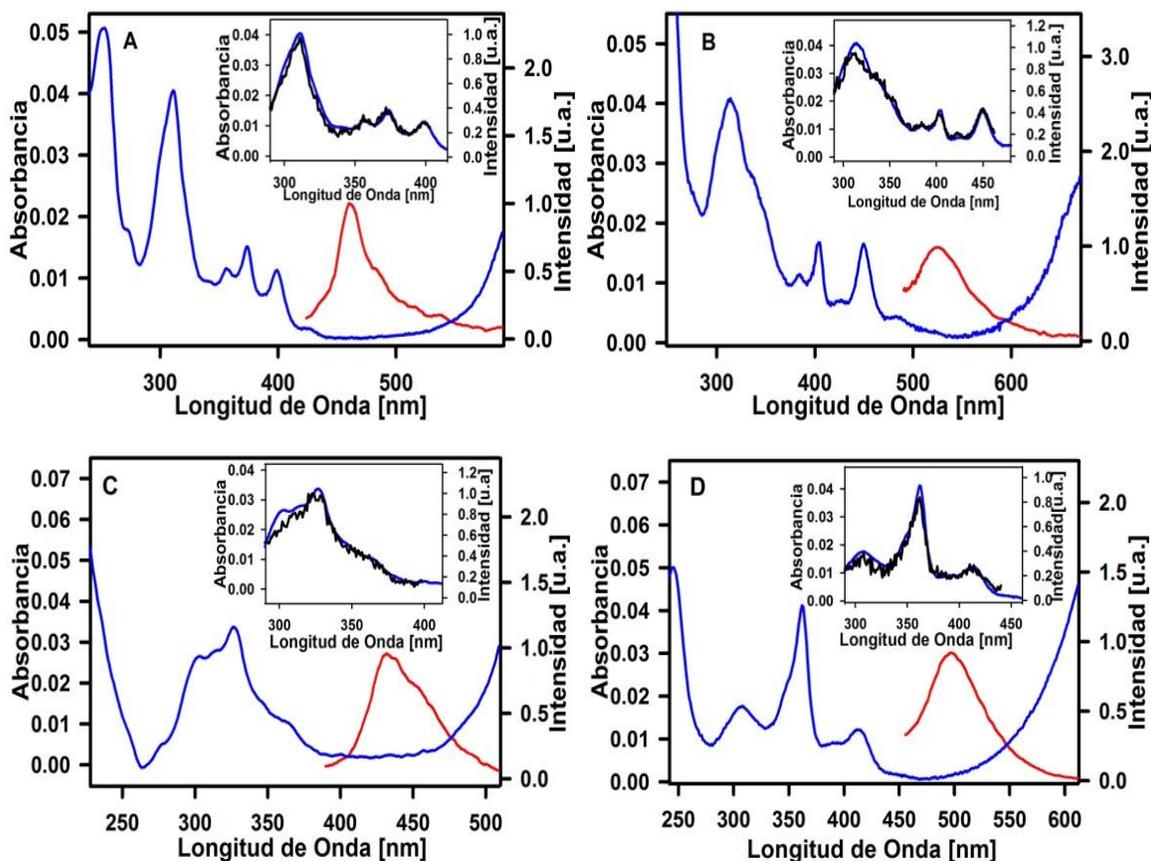


Figura 4.5. Espectros de emisión y excitación corregidos y de absorción para las cianinas 4QC3 (A, λ_{exc} 400 nm, λ_{det} = 460 nm), 4QC5 (B, λ_{exc} 450 nm, λ_{det} = 540 nm), TC5 (C, λ_{exc} 330 nm, λ_{det} = 450 nm) y TC7 (D, λ_{exc} = 365 nm, λ_{det} = 490 nm). Las líneas rojas son las bandas de emisión del estado S_2 de estas cianinas. En el recuadro de cada figura se muestra (en negro) el espectro de excitación detectando a los estados S_n . Todas las líneas en azul corresponden a espectros de absorción.

Los espectros de excitación confirman que se trata de un EEE superior de estas cianinas y no una impureza o fotoproducto.^{2,14-15} Como las bandas de emisión de los estados excitados superiores (líneas rojas) aparecen desplazadas aproximadamente 30 nm de la banda de absorción de menor energía de los estados S_n , y como las intensidades de las bandas del espectro de excitación (líneas negras en el recuadro) son congruentes con la parte derecha de las bandas de los estados excitados superiores (espectros azules en el recuadro) se deduce que el estado emisor es el estado S_2 (que es el estado excitado superior de menor

energía). El mismo criterio del desplazamiento de la banda de emisión respecto a las bandas de absorción puede ser aplicado para las otras cianinas, cuyos espectros de fluorescencia se muestran en la Figura 4.6. En lo que sigue de esta tesis se mencionará siempre que el estado excitado superior S_2 es el responsable de la emisión atípica detectada.

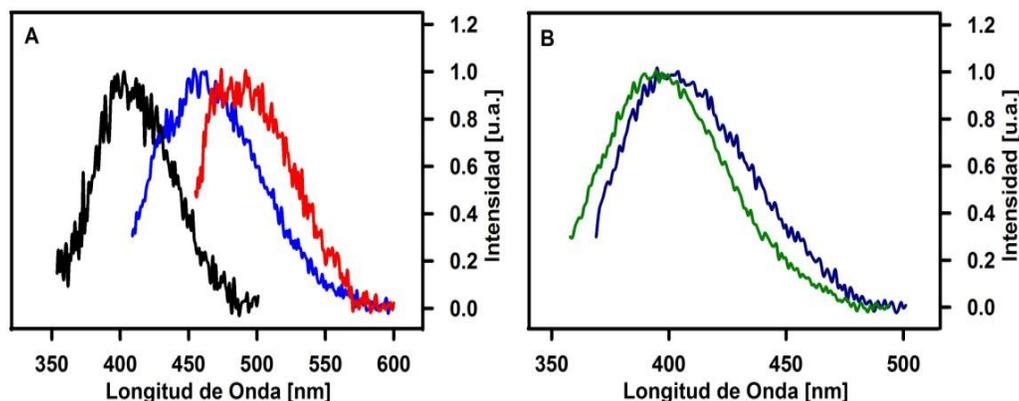


Figura 4.6. Espectros de emisión de fluorescencia de los estados S_2 para: A) Cianinas 2QC1 (negro, λ_{exc} 320 nm), 2QC3 (azul, λ_{exc} 370 nm) y 2QC5 (rojo, λ_{exc} 420 nm). B) Cianinas TC3 (azul oscuro, λ_{exc} 310 nm) y la 4QC1 (verde, λ_{exc} 320 nm).

Es pertinente mencionar que estas medidas experimentales de emisión desde estados excitados superiores son complicadas de realizar y requieren del ajuste de los parámetros de adquisición de los espectrofotómetros para tener una mayor sensibilidad de detección.^{4,6} Sin embargo, la detección de fluorescencia atípica desde estados diferentes al estado excitado S_1 es netamente dependiente de la fotofísica intrínseca de estas cianinas simétricas. Es conocido que por la *regla de Kasha*¹⁶ todos los estados excitados superiores S_n ($n > 1$) de las moléculas se desactivan por conversión interna hacia el estado S_1 en tiempos cercanos a 10 femtosegundos ($k_{CI} \sim 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Este canal de desactivación no radiativa es el responsable de que no se pueda detectar emisión de fluorescencia de los estados superiores en casi todas las moléculas. Como excepciones a esta regla hay que tener presente que en la literatura se publica la existencia de estados emisivos superiores en algunos compuestos orgánicos, como por ejemplo, los estados S_2 del azuleno y sus derivados, y los estados correspondientes a la banda Soret de algunas porfirinas.^{2,6-7,17-20} Los resultados de esta investigación que muestran emisión atípica de los estados S_2 de las cianinas también son otra excepción a la *regla de Kasha* y sugieren que la magnitud de la constante k_{CI} (ver en

Fundamentos Teóricos, Tabla 2.1) debe ser menor que 10^{14} s^{-1} (esto se demostrará más adelante).¹⁴

Para confirmar que la conversión interna es un canal importante (y con toda certeza el canal principal) en la desactivación de los EEE superiores S_n (junto con la emisión atípica desde el estado S_2), se excitó de manera directa al estado fluorescente S_1 con longitudes de onda en el intervalo de 500 a 820 nm y también indirectamente por medio de excitaciones a los estados S_n , esto último con longitudes de onda en el intervalo de 200 a 450 nm. En ambos casos se obtuvieron los espectros de fluorescencia del estado S_1 indicando que los estados S_n se desactivan por conversión interna hacia el estado fluorescente (más adelante esto se confirma con los datos experimentales obtenidos con la técnica de suma de frecuencias). También al considerar todos los espectros de emisión del estado S_2 de las cianinas, obtenidos en esta investigación por excitación con diferentes longitudes de onda entre 200 y 450 nm, se puede concluir que la excitación de algún estado S_n , como por ejemplo el estado S_3 o el estado S_5 , genera una cascada de desactivaciones no radiativas que termina en el estado S_2 , desde donde se emite la fluorescencia atípica. Esto último se ilustra en la Figura 4.7. Los estados excitados superiores de mayor energía que el estado S_2 se relajan en pocos femtosegundos por conversión interna y relajación vibracional hacia el estado superior S_2 , el cual se desactiva por emisión de fotones y por conversión interna.

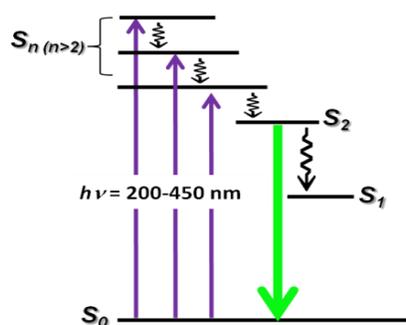


Figura 4.7. Esquema para la cascada de desactivaciones no radiativas desde EEE superiores de las cianinas. Las flechas rizadas indican procesos de conversión interna entre singuletes superiores. La flecha verde indica fluorescencia atípica desde el estado excitado superior S_2 .

Con base en los espectros de absorción y emisión obtenidos en este estudio se calcularon las tendencias de los máximos espectrales de los estados excitados S_1 y S_2 en las cianinas

investigadas, como función de la adición de un par de carbonos metínicos (C=C), y dentro del contexto del Modelo I. En todos los espectros mostrados en la Figura 4.3 se puede observar que los desplazamientos de los máximos de emisión para el estado S_1 son de aproximadamente 102 nm para las series 4QC y TC. Para la serie 2QC éstos son más pequeños y tienen un valor promedio de ~ 75 nm. Por otro lado los máximos de emisión del estado S_2 dentro de las tres series de cianinas solo presentan un corrimiento periódico de 64 nm para la serie 4QC. Para las otras dos series el desplazamiento alterna entre ~ 20 y ~ 65 nm. Estos cambios espectrales son generados no sólo por efecto de la cantidad de carbonos metínicos adicionados sino además por el tipo de grupo aminoaromático terminal (quinolinas y benzotiazol) que poseen estas moléculas, lo que es congruente con los efectos combinados de los Modelos I y II.

Lo discutido anteriormente se puede apreciar de mejor forma si se hace la gráfica de la tendencia de los máximos de emisión y absorción de los estados S_1 y S_2 en unidades de energía (eV o cm^{-1}) y como función de la longitud de la cadena polimetínica de las cianinas. En las gráficas de la Figura 4.8 se puede observar que para las series 2QC y 4QC los estados excitados superiores S_2 (triángulos rojos S2Emi) son estabilizados en mayor medida (pendientes mayores en los ajustes lineales) cuando se adiciona un par de carbonos metínicos, que lo que lo hace el estado fluorescente S_1 (rombos azules S1Emi o rombos verdes S1Abs). Por el contrario, para la serie TC los máximos espectrales de los estados S_2 (triángulos rojos S2Emi) y por lo tanto los estados responsables de dicha emisión de fluorescencia, muestran una menor estabilización que los estados S_1 (rombos azules S1Emi). Para construir estas gráficas se consideraron los máximos de emisión de los estados S_2 y S_1 y no los máximos de absorción, porque como se mencionó antes estas bandas de absorción para los diferentes estados S_n ($n = 2, 3, 4, 5$) están traslapadas, lo que da incertidumbre en la elección del máximo de absorción de la banda del estado S_2 . Sólo por comparación también se graficaron las tendencias de los máximos espectrales de absorción del estado S_1 (rombos verdes S1Abs), los cuales muestran que la tendencia respecto a los máximos de emisión es la misma, como se espera para moléculas con pequeños desplazamientos de Stokes (el promedio para las tres series de cianinas es de 0.06 eV $\approx 486 \text{ cm}^{-1}$ para el estado S_1 , ver Anexo 2).^{2,4,6-7}

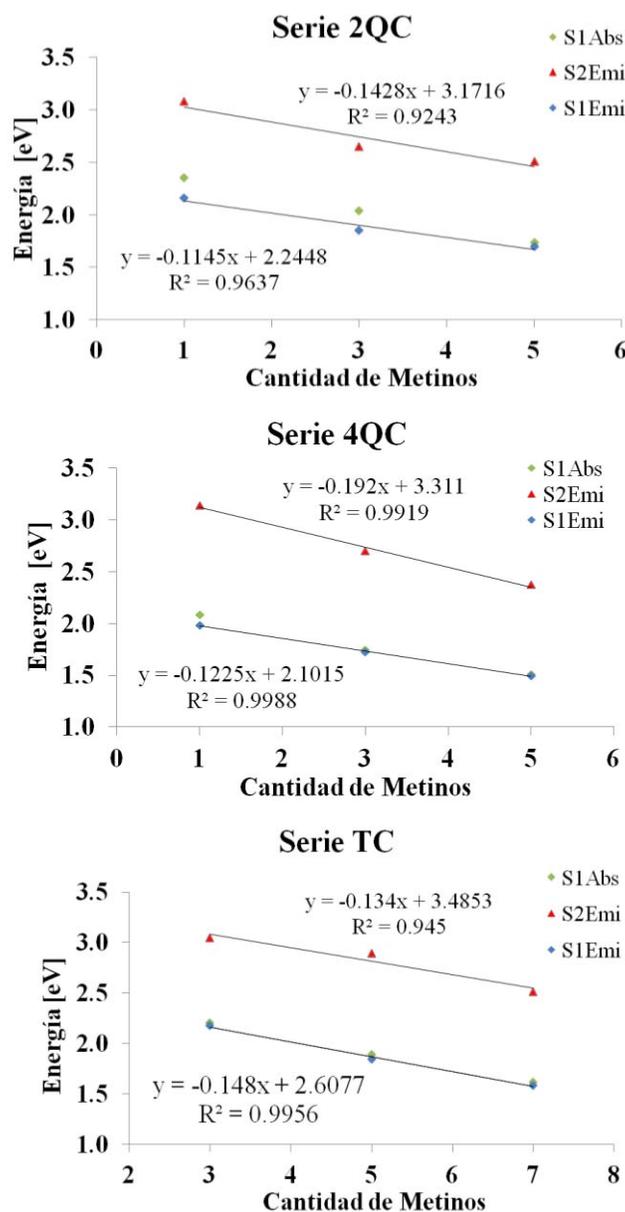


Figura 4.8. Tendencia en los máximos de emisión y absorción como función de la cantidad de carbonos metínicos adicionados a la longitud de la cadena polimetínica en cianinas, estudiados dentro del contexto del Moledo I, para las series 2QC, 4QC y TC.

En términos de las superficies de energía potencial (SEP) de estados electrónicos, la implicación que tienen los desplazamientos de Stokes cuantificados, es que las SEP de los estados excitados S_1 y S_0 presentan un pequeño desplazamiento horizontal entre los mínimos de energía. Ésto sugiere una situación similar para las SEP entre los estados S_2 y S_1 como se espera para moléculas con transiciones electrónicas entre estados excitados del tipo $\pi - \pi^*$.²¹

Las variaciones estructurales del conjunto de moléculas estudiadas repercuten en la posición de los máximos de emisión (semejantes a los que experimenta la banda de absorción) y en el desplazamiento horizontal entre las SEP de los estados excitados de las cianinas. Este resultado es muy importante pues indica que *es posible modular de manera diferente las energías de los diversos estados excitados de las cianinas a partir de ciertos cambios estructurales* dentro de cada una de las series de las moléculas investigadas aquí.

En otros experimentos se obtuvo el rendimiento de fluorescencia ($\phi_f^{S_2}$) de los estados excitados superiores S_2 del conjunto de moléculas. Este es un parámetro importante de la dinámica de relajación electrónica de los estados emisivos atípicos S_2 de las cianinas, ya que permite ponderar la magnitud de las desactivaciones no-radiativas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.2. Para todos los EEE S_2 se midieron los rendimientos de fluorescencia en etanol, usando las cumarinas 153 y 343 como estándares. Se encontró que en general todos los $\phi_f^{S_2}$ son menores que 10^{-3} , lo cual confirma que estas moléculas se desactivan preferentemente por canales no-radiativos en lugar que por emisión de fotones (la conversión interna es el principal canal de relajación de estados excitados superiores S_n , según la literatura).^{2,4,7} La diferencia con el resto de moléculas orgánicas que no presentan fluorescencia de EEE superiores S_2 se debe a que esta desactivación en las cianinas es más lenta, como más adelante se detallará en los resultados donde se cuantificó la magnitud de estos procesos.

Tabla 4.2. Rendimientos de fluorescencia ($\phi_f^{S_2}$) de los estados excitados superiores S_2 de cianinas

Cianina	Intervalo absorción [nm]	Intervalo emisión [nm]	λ_{Emi}^{max} [nm]	* $\phi_f^{S_2}$	Es tándar**
2QC1	220-370	360-480	403	7.4E-06	C343
2QC3	250-420	410-560	468	1.2E-05	C343
2QC5	280-480	450-580	495	9.9E-06	C153
4QC1	220-360	350-450	396	7.7E-06	C343
4QC3	280-430	430-550	460	1.4E-04	C343
4QC5	280-500	490-630	523	9.6E-05	C153
TC3	250-360	380-500	407	1.3E-05	C343
TC5	260-380	400-500	429	1.6E-04	C343
TC7	280-450	450-600	494	1.1E-04	C153

*Porcentajes de error del 15%. **C343 = cumarina 343 ($\phi_f = 0.63$), C153 = cumarina 153 ($\phi_f = 0.54$)

4.4. Determinación de la desactivación de EEE superiores en cianinas simétricas

Para cuantificar la magnitud de los tiempos en que ocurre el decaimiento de los EEE superiores de las cianinas simétricas investigadas, se usó la técnica de suma de frecuencias de fluorescencia con resolución de femtosegundos. Con dicha resolución fue posible monitorear de manera directa el decaimiento del estado superior S_2 de una población de cianinas excitadas, a pesar de que el canal radiativo de dicho estado está desfavorecido cinéticamente hablando ($\phi_f^{S_2} < 10^{-3}$). También fue posible medir la rápida acumulación del estado fluorescente S_1 , formado por conversión interna y relajación vibracional desde los EEE superiores. Para cada una de los decaimientos medidos se prepararon disoluciones en etanol HPLC, ajustando valores de absorbancia entre 0.05 y 0.23 en celdas de paso óptico de 1 mm para los estados S_n de las cianinas, lo que implica que las concentraciones se mantuvieron en el intervalo de $\sim 10^{-5}$ a 10^{-6} M evitando la formación de agregados.²²⁻²⁵ Las disoluciones de todas las muestras se midieron inmediatamente después de ser preparadas, excitando a los estados electrónicos superiores S_n con un laser pulsado, centrado en 266 y 400 nm. Las detecciones se hicieron a diferentes longitudes de onda y en la región espectral donde emite cada uno de los estados excitados de las diferentes cianinas, según los espectros de emisión experimentales mostrados en las Figuras 4.3, 4.5 y 4.6. Los intervalos completos para las regiones de detección del conjunto de cianinas están comprendidos entre 380-570 nm para los estados excitados superiores S_2 y entre 570-900 nm para el estado fluorescente S_1 . La Figura 4.9 es un ejemplo de las regiones de detección para la cianina 4QC3.

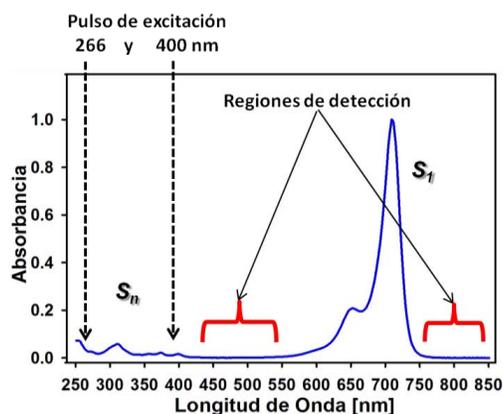


Figura 4.9. Ejemplo de las regiones de detección para los estados excitados S_2 y S_1 de la cianina 4QC3.

En las Figuras 4.10 a 4.12 se muestran las gráficas de decaimiento de los estados excitados superiores S_2 y las acumulaciones del estado fluorescente S_1 determinados por la técnica de suma de frecuencias. En cada una de las gráficas (y en sus respectivos recuadros) para las tres series de cianinas, se muestran los datos experimentales para los decaimientos de los estados excitados superiores por medio de círculos (en negro y azul) y los ajustes por líneas continuas (rojas y azules). Adicionalmente, para algunas cianinas también se muestra en el recuadro la traza de decaimiento (en rojo) del estado S_2 después de ser excitada por pulsos láser centrados en 266 nm.

Una inspección de las gráficas de la serie 2QC (Figura 4.10) permite observar un rápido decaimiento para todos los EEE superiores, cuando éstos se detectan a 385 (2QC1), 520 (2QC3) y 500 (2QC5) nm. En menos de 1 ps cada uno de los estados S_2 de estas moléculas ya no generan señal alguna de fluorescencia que pueda ser detectada, por lo tanto la relajación electrónica de la serie 2QC es completa en este intervalo de tiempo. Para las otras dos series de cianinas (TC-Figura 4.11 y 4QC-Figura 4.12) el panorama es diferente, pues los estados S_2 presentan decaimientos más lentos cuyas gráficas (en rojo) se extienden dentro del rango de 1 a 100 ps. En los recuadros de algunas de la figuras se aprecia claramente una acumulación de la señal. Las gráficas correspondientes a la detección del estado excitado S_1 a 745 y 880 nm para las cianinas 4QC3 y 4QC5, y a 620, 715 y 870 nm para la serie TC se muestran en las Figuras 4.12 B y C, y en la Figura 4.11, respectivamente. Esta acumulación indica de manera inequívoca una lenta desactivación por conversión interna desde el estado excitado superior S_2 hacia el estado singulete fluorescente S_1 .

Para obtener la magnitud de los tiempos de decaimiento τ_{S_2} (o acumulación τ_{S_1}) de los estados excitados, se realizaron ajustes no lineales de mínimos cuadrados (algoritmo Marquard-Levenberg) como se mencionó en la metodología. Todas las gráficas muestran tendencias exponenciales, pudiéndose realizar ajustes mono, bi o triexponenciales según sea el caso y el estado excitado detectado. Las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 muestran los parámetros de ajuste para los decaimientos y las acumulaciones de los estados excitados para las tres series de cianinas 2QC, TC y 4QC, respectivamente.

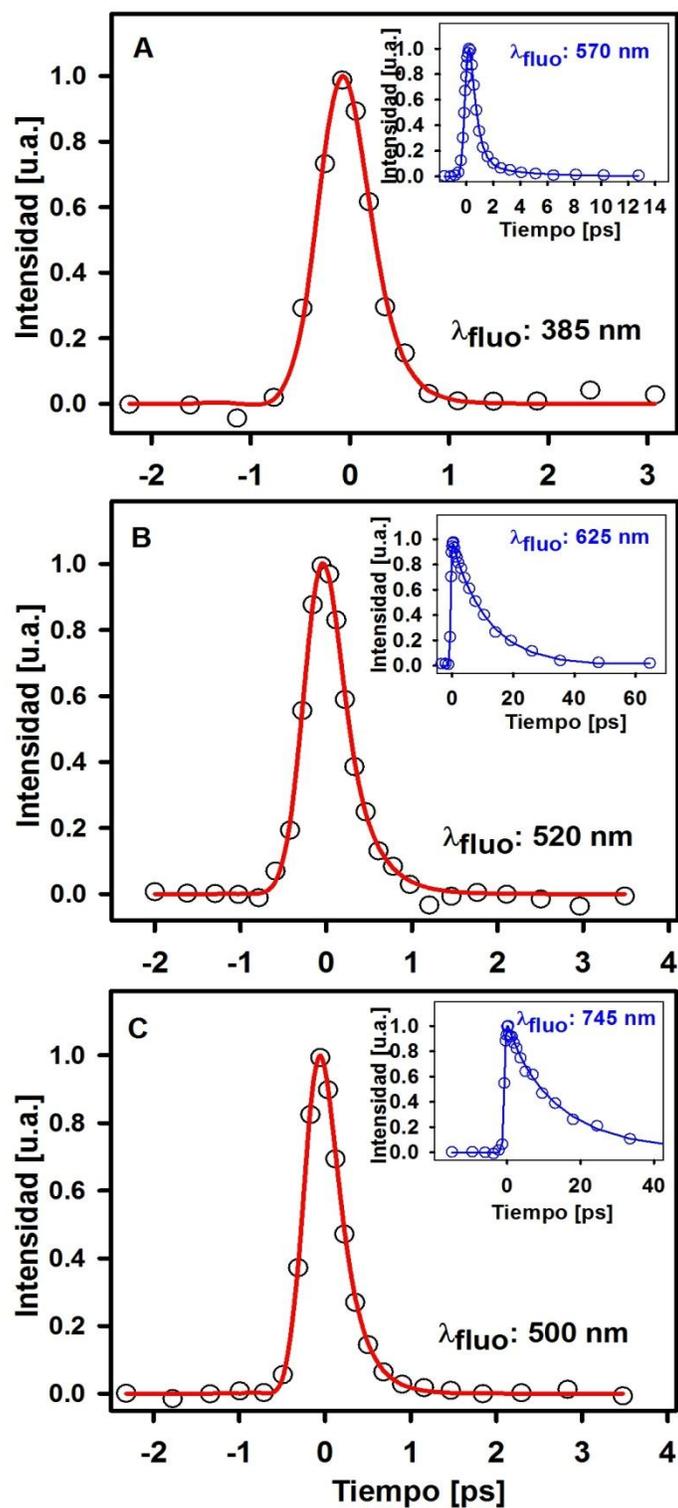


Figura 4.10. Gráficas de suma de frecuencias para la serie 2QC. En rojo se muestra el ajuste de los datos (círculos negros) para el decaimiento del estado S_2 para: A) 2QC1 excitando con 266 nm, B) 2QC3 y C) 2QC5 excitando con 400 nm. *Recuadro:* en azul los datos y el ajuste para la detección del estado S_1 excitando con 266 nm. Las longitudes de onda de detección se muestran como λ_{fluo} .

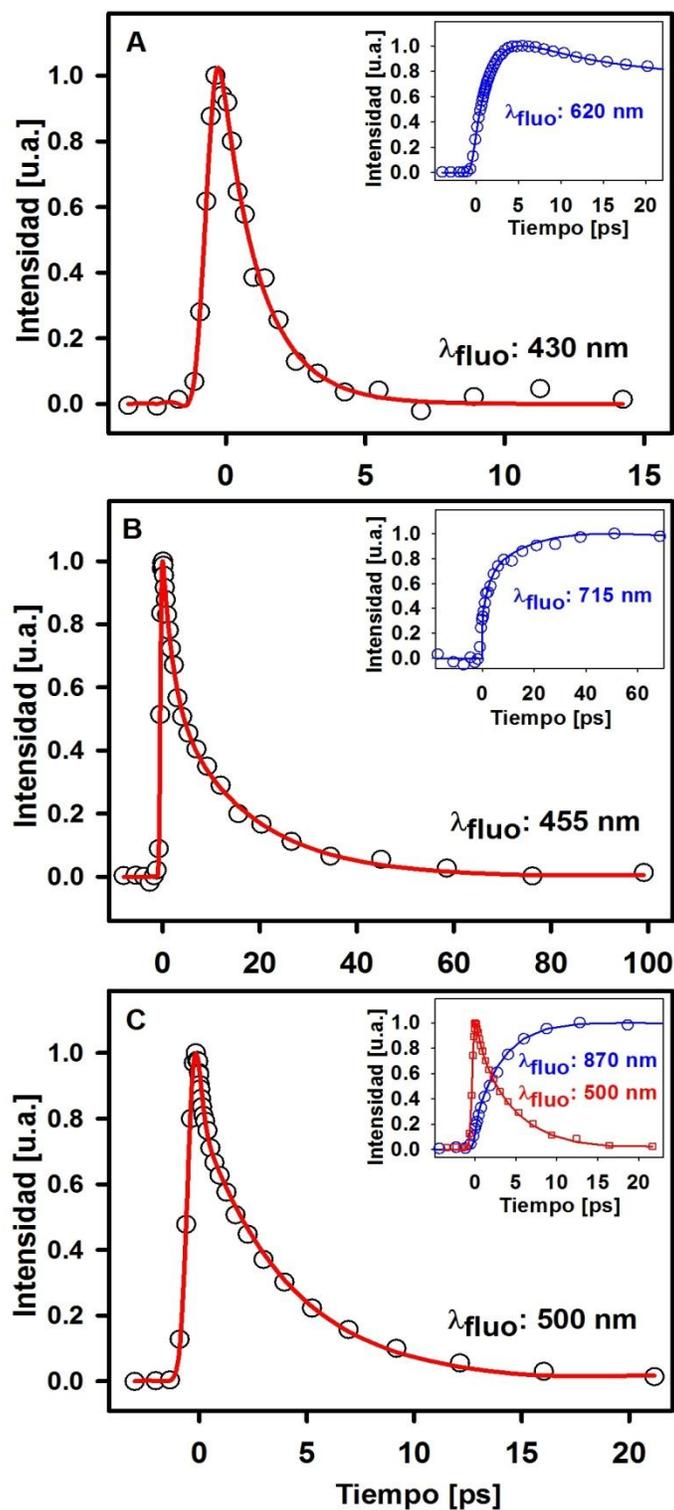


Figura 4.11. Gráficas de suma de frecuencias para la serie TC. En rojo se muestra el ajuste de los datos (círculos negros) para el decaimiento del estado S_2 para: A) TC3 y B) TC5 excitando con 266nm. C) TC7 excitando con 400 nm. *Recuadro:* todos los decaimientos con excitación de 266 nm. En azul los datos y el ajuste para la acumulación del estado S_1 y en rojo los datos y el ajuste para el decaimiento del estado S_2 de la cianina TC7. Las longitudes de onda de detección se muestran como λ_{fluo} .

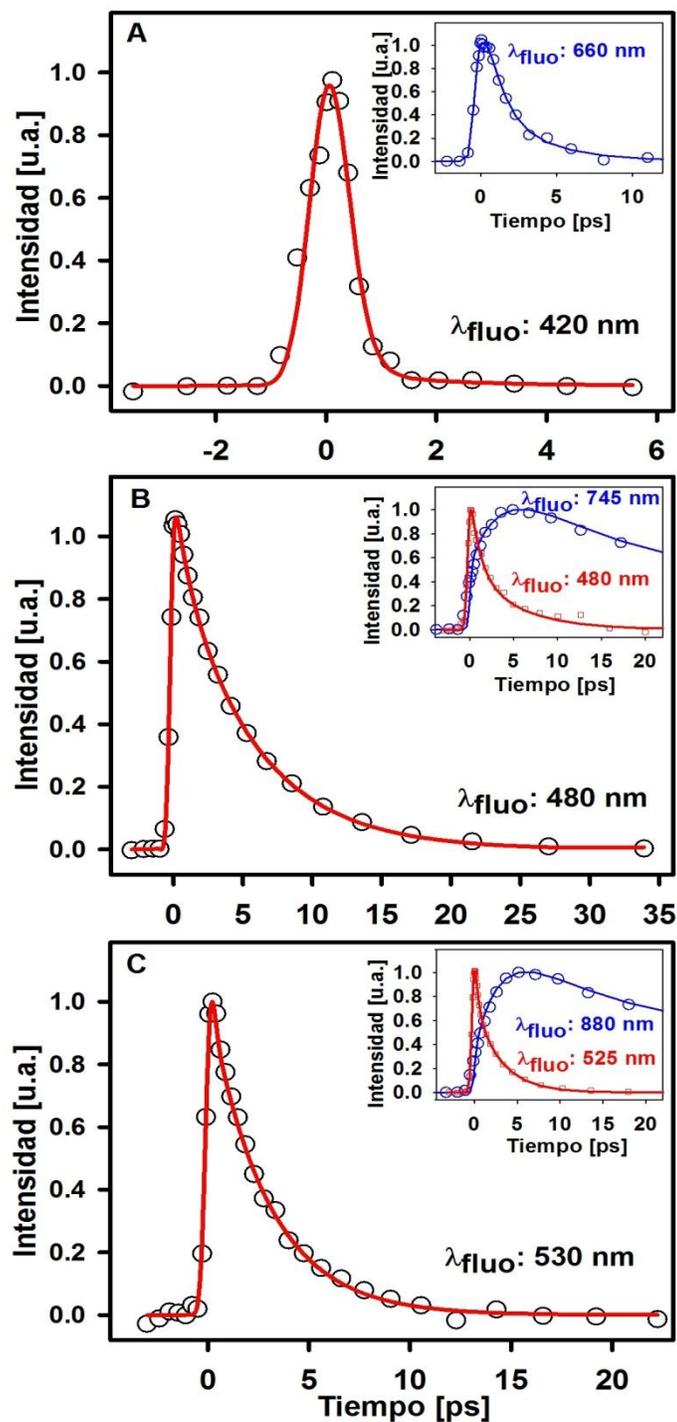


Figura 4.12. Gráficas de suma de frecuencias para la serie 4QC. En rojo se muestra el ajuste de los datos (círculos negros) para el decaimiento del estado S_2 para: A) 4QC1 excitando con 266 nm. B) 4QC3 y C) 4QC5 excitando con 400 nm. *Recuadro:* en azul los datos y el ajuste para la acumulación del estado S_1 y en rojo los datos y el ajuste para el decaimiento del estado S_2 excitando con 266 nm. Las longitudes de onda de detección se muestran como λ_{fluo} .

Tabla 4.3. Parámetros obtenidos por el ajuste multiexponencial para el decaimiento de los estados excitados S_2 y S_1 para la serie 2QC

Cianina	Estado detectado	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2
2QC1	S_2^a	380	<0.2 (0.21)	1		
	S_2^a	385	<0.2 (0.20)	1		
	S_1^a	570	0.6±0.02	0.96	5.1±0.3	0.04
	S_1^a	620	0.8±0.1	0.95	5.3±0.4	0.05
2 QC3	S_2^b	490	<0.2 (0.24)	1		
	S_2^b	500	<0.2 (0.25)	1		
	S_2^b	520	<0.2 (0.25)	1		
	S_1^a	625	11.9±0.2	1		
	S_1^a	675	11.1±0.7	1		
2 QC5	S_2^b	500	<0.2 (0.23)	1		
	S_2^b	520	<0.2 (0.21)	1		
	S_2^b	540	<0.2 (0.22)	1		
	S_2^b	560	<0.2 (0.24)	1		
	S_1^a	745	14.3±0.6	1		

^aExcitación con 266 nm. ^bExcitación con 400 nm. Los τ son los tiempos obtenidos por el ajuste multiexponencial. a son los factores preexponenciales de cada ajuste. En paréntesis datos netos del ajuste sin aproximar a la IRF instrumental. Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre.

Tabla 4.4. Parámetros obtenidos por el ajuste multiexponencial para el decaimiento de los estados excitados S_2 y S_1 para la serie TC

Cianina	Estado detectado	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2	τ_3 [ps]	a_3
TC3	S_2^a	430	1.5±0.07	1				
	S_2^a	420	1.6±0.1	1				
	S_1^a	620	2.2±0.04	-0.49	155±3	0.51		
	S_1^a	578	2.0±0.1	-0.50	156±4	0.50		
TC5	S_2^a	455	1.9±0.06	0.49	17.3±0.1	0.51		
	S_2^a	430	1.8±0.09	0.50	17.4±0.5	0.50		
	S_1^a	715	2.0±0.4	-0.26	17.2±3.0	-0.24	562±15	0.50
TC7	S_2^b	480	<0.2 (0.27)	0.67	4.2±0.3	0.33		
	S_2^b	500	<0.2 (0.31)	0.53	4.3±0.1	0.47		
	S_2^b	510	0.4±0.02	0.45	4.3±0.1	0.55		
	S_2^b	520	0.4±0.04	0.40	4.4±0.2	0.60		
	S_2^a	480	0.5±0.06	0.47	4.2±0.3	0.53		
	S_2^a	500	0.8±0.1	0.22	4.6±0.2	0.78		
	S_1^a	870	<0.2 (0.21)	-0.15	3.4±0.2	-0.38	845±18	0.47

^aExcitación con 266 nm. ^bExcitación con 400 nm. Los τ son los tiempos obtenidos por el ajuste multiexponencial. a son los factores pre-exponenciales de cada ajuste. En paréntesis datos netos del ajuste sin aproximar a la IRF instrumental. Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos por el ajuste multiexponencial para el decaimiento de los estados excitados S_2 y S_1 para la serie 4QC

Cianina	Estado detectado	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2	τ_3 [ps]	a_3
4QC1	S_2^a	420	0.4±0.2	1				
	S_2^a	430	0.3±0.05	1				
	S_1^a	660	0.4±0.06	-0.42	1.8±0.1	0.58		
	S_1^a	625	0.4±0.1	-0.41	2.0±0.1	0.59		
4QC3	S_2^b	480	1.0±0.05	0.20	5.4±0.3	0.80		
	S_2^b	490	0.7±0.2	0.21	5.4±0.2	0.79		
	S_2^b	500	1.0±0.04	0.19	5.2±0.1	0.81		
	S_2^b	520	0.7±0.4	0.23	5.3±0.3	0.77		
	S_2^a	450	0.9±0.3	0.42	5.5±0.4	0.58		
	S_2^a	480	0.9±0.3	0.46	5.3±0.5	0.54		
	S_1^a	762	2.3±0.3	0.50	8.1±1.1	0.28	58.3±2.3	0.22
	S_1^a	745	2.8±0.2	-0.50	7.5±0.9	0.26	57.1±1	0.24
4QC5	S_2^b	500	<0.2 (0.14)	0.89	2.8±0.3	0.11		
	S_2^b	530	0.5±0.04	0.84	2.9±0.1	0.16		
	S_2^b	550	<0.2 (0.13)	0.83	3.1±0.2	0.17		
	S_2^a	525	0.4±0.07	0.53	3.1±0.1	0.47		
	S_1^a	880	3.0±0.3	-0.50	10.0±1.0	0.29	106±8	0.21

^aExcitación con 266 nm. ^bExcitación con 400 nm. Los τ son los tiempos obtenidos del ajuste multiexponencial. La letra a son los factores preexponenciales de cada exponencial del ajuste. En paréntesis se muestran los datos netos del ajuste sin aproximar a la IRF instrumental. Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre.

En las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 los estados excitados detectados están etiquetados como S_2 o S_1 y tienen los superíndices a o b para indicar cuál fue la longitud de onda de excitación del pulso laser que se usó. Así mismo, se indican las diversas longitudes de onda de detección (λ_{fluo}) y los parámetros a_i y τ_i de cada una de las componentes exponenciales en las que derivó el ajuste. En cada una de las tres tablas anteriores los datos para las series de cianinas se presentan en orden creciente de carbonos metínicos. De manera general, se observa que para las tres series los parámetros de ajuste para los tiempos de decaimiento τ_i varían hasta 2 órdenes de magnitud, mostrando constantes de tiempo con magnitudes que van desde <200 fs (serie 2QC), hasta 17.4 ps (TC5). Éste último dato es un tiempo inusual para un decaimiento de un estado excitado superior.^{7,17-18} La tendencia para las tres series es que la cianina con la longitud de la cadena polimetínica intermedia es la que tiene la

mayor constante de tiempo τ_{s_2} del estado excitado superior S_2 . Un análisis dentro de cada serie muestra que los estados excitados superiores de las 2-quinolilcianinas (Tabla 4.3, serie 2QC) son las que decaen más rápido con tiempos que están en el orden de subpicosegundos, sin importar la longitud de la cadena polimetínica que poseen estos compuestos. En la Tabla 4.3 todos los ajustes para el decaimiento del estado S_2 son monoexponenciales, y los valores para las constantes de decaimiento (τ_{s_2}) son del orden de la función de respuesta instrumental (IRF ~ 200 fs), por lo cual se aproximaron a dicho límite superior. Entre paréntesis se indican los valores obtenidos en el ajuste.

Para la serie TC cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.4, se observa que los tiempos de decaimiento son los más largos de todas las series de cianinas. Los ajustes de los datos experimentales son monoexponenciales para la cianina más corta (TC3) y biexponenciales para las otras dos (TC5 y TC7). Los parámetros del ajuste monoexponencial para la TC3 siguen una rápida relajación vibracional dentro de la SEP del estado excitado S_2 después de la excitación con 266 nm y un tiempo largo de relajación τ_{s_2} de aproximadamente 1.5 ps, cuando se detecta a 420 y 430 nm. Para las cianinas TC5 y TC7 la excitación con 266 nm genera estados superiores S_n ($n > 2$) que decaen por conversión interna hacia el estado S_2 , tal como se ilustra en la Figura 4.7. Esta población de estados superiores S_2 excitados vibracionalmente se desactivan rápidamente por relajación vibracional (RV) hacia el mínimo de la SEP de dicho estado. Los procesos de RV y CI que desactivan el estado S_2 hacia el estado fluorescente S_1 se pueden asociar correctamente con las dos componentes del ajuste biexponencial para cada una de estas dos cianinas. Las magnitudes de $\tau_1 = 1.9$ ps y $\tau_2 = 17.4$ ps para la TC5 y $\tau_1 = 0.5$ ps y $\tau_2 = 4.3$ ps para la TC7, son los promedios de los ajustes de los datos del decaimiento detectados a diferentes longitudes de onda (λ_{fluo}) como se observa en la Tabla 4.4. En la serie 4QC se da una situación análoga a la de la serie TC. La 4QC1 presenta una desactivación ultrarrápida de aproximadamente 0.4 ps, mientras que para la 4QC3 y la 4QC5 los tiempos de relajación τ_{s_2} son de 5.4 y 3.0 ps para el promedio de sus componentes de decaimiento más lentas.

Adicionalmente, la excitación de los estados superiores de algunas cianinas se realizó por medio de pulsos laser de 400 nm. En las Tablas 4.3 a 4.5 se muestran los resultados de los

parámetros de ajuste para los decaimientos experimentales obtenidos después de dicha excitación, los datos están etiquetados con el superíndice b. Los resultados de los ajustes para esta longitud de onda de excitación están en concordancia con los obtenidos por excitación con 266 nm. Esto implica que los decaimientos del estado S_2 son independientes de la longitud de onda de excitación, de manera que sin importar que estado superior S_n ($n > 1$) se excite inicialmente, el estado emisor atípico siempre será el estado S_2 . Por otra parte, los tiempos obtenidos por medio de los ajustes de los datos de los decaimientos correspondientes a las acumulaciones del estado S_1 , indican que dicho estado es formado por conversión interna desde los estados singuletes superiores. Las acumulaciones tienen signos negativos en los factores pre-exponenciales simbolizados con la letra a en todas las tablas. Se encontró que los valores de la acumulación detectando al estado S_1 de las cianinas están en concordancia con los tiempos de decaimiento obtenidos cuando se detecta directamente los estados excitados S_2 . También en todos estos ajustes, los tiempos de vida para los decaimientos del estado S_1 fueron congruentes con los reportados en la literatura para dicho estado fluorescente.²⁶⁻³⁰

Para las cianinas con tiempos de fluorescencia τ_{s_2} cortos (serie 2QC y 4QC1) no fue posible determinar la acumulación a tiempos menores que la función de respuesta del equipo (IRF < 200 fs) cuando se detecta al estado fluorescente. Sin embargo, los ajustes indican que estos tiempos son del mismo orden y menores que < 0.2 ps. En la Figura 4.12, por ejemplo, se observa la comparación entre las gráficas correspondientes a la acumulación (en azul) y los decaimientos (rojo) para los estados excitados de la serie 4QC. Para estas moléculas y para las demás de las otras series, el resultado confirma de manera inequívoca lo sugerido por los rendimientos de fluorescencia: que los estados excitados superiores S_n se desactivan principalmente por canales no radiativos hacia el singulete fluorescente, pero lo hacen con una lenta desactivación por conversión interna.

Para cuantificar el efecto de la viscosidad del disolvente en la velocidad de relajación de los estados excitados superiores S_2 para las cianinas 2QC3, 4QC3, TC7 y TC5, se usó la misma técnica de suma de frecuencias para disoluciones de etilenglicol. La viscosidad de este disolvente de 16 mPa·s es por lo menos trece veces mayor que la del etanol (1.2 mPa·s).

Los resultados se muestran en la Tabla 4.6. Las gráficas de decaimiento del estado excitado superior S_2 para dichas cianinas obtenidas en etilenglicol se compararon con las medidas en etanol, excitando y detectando a la misma longitud de onda. En la Figura 4.13 puede verse que las gráficas son casi idénticas entre sí, y que los tiempos obtenidos en los ajustes (Tabla 4.6) para todas las cianinas son semejantes a los cuantificados en etanol (Tablas 4.3, 4.4 y 4.5).

Tabla 4.6. Ajustes multiexponenciales para los decaimientos del estado S_2 en etilenglicol

Cianina	$\lambda_{\text{fluo}}[\text{nm}]$	$\tau_1[\text{ps}]$	a_1	$\tau_2[\text{ps}]$	a_2
TC5 ^a	435	2.1±0.1	0.52	17.5±0.9	0.48
TC7 ^b	500	<0.2(0.28)	0.52	5.0±0.3	0.48
4QC3 ^b	480	1.6±0.1	0.84	6.6±0.3	0.16
2QC3 ^b	500	<0.2(0.24)	1		

Excitaciones a ^a266 nm y ^b400 nm. En paréntesis se muestran los tiempos sin aproximar a la IRF. Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre.

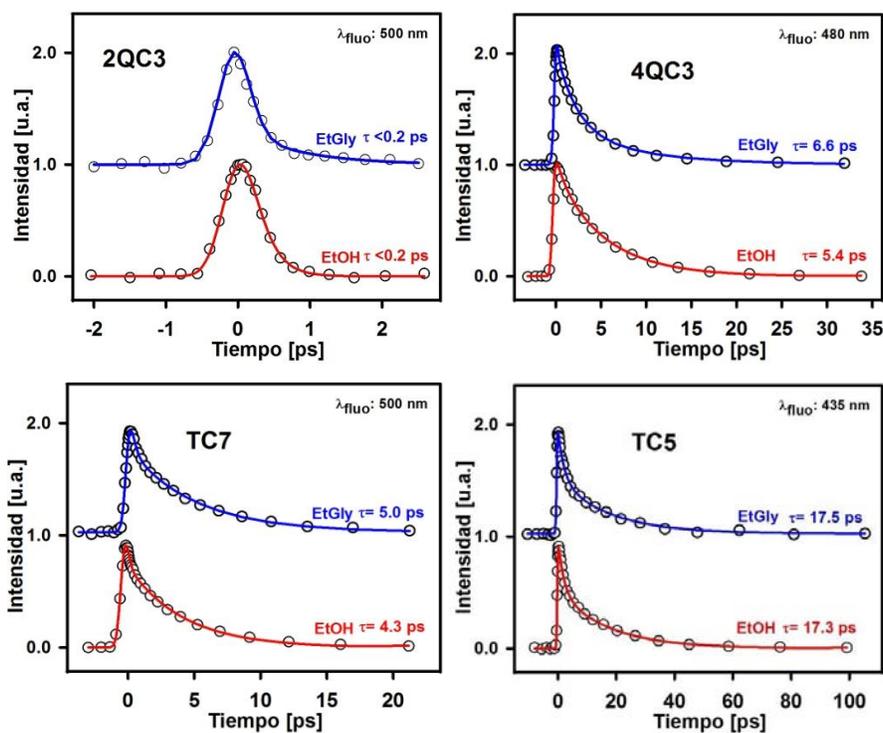


Figura 4.13. Comparación entre las gráficas de decaimiento del estado S_2 para las cianinas 2QC3, 4QC3, TC7 y TC5 en etilenglicol (EtGly) y etanol (EtOH). En rojo y azul se muestran los ajustes de los datos (círculos).

Por ejemplo, para la cianina TC7 detectando a 500 nm, los tiempos de decaimiento del estado superior S_2 varían de $\tau_1 < 0.2$ y $\tau_2 = 4.3 \pm 0.1$ ps en etanol, a $\tau_1 < 0.2$ y $\tau_2 = 5.0 \pm 0.3$ ps en etilenglicol, mostrando que el tiempo largo varía máximo en un 14% respecto al disolvente menos viscoso. Para las otras cianinas los porcentajes de variación fueron de 18% para 4QC3, <1% para la 2QC3 y del 0.6% para la TC5. Éstos resultados indican que el cambio de viscosidad no altera de manera significativa los tiempos de relajación del EEE superior S_2 de estas cianinas, lo que demuestra que la mayor contribución a la constante de desactivación no radiativa para los estados superiores de cianinas está determinada por el proceso de conversión interna entre los estados excitados S_2 y el S_1 . Estos resultados implican que el proceso de relajación no radiativo es intrínseco de las moléculas y no depende en gran extensión del cambio del disolvente, lo que hace posible que el cálculo de la constante de conversión interna k_{CI} pueda hacerse directamente de los datos obtenidos por la técnica de suma de frecuencias.

4.5. Ley de la diferencia en energía entre estados electrónicos (*Energy Gap Law*)

En esta tesis se investigó la relación entre la diferencia de energía entre los estados excitados S_1 y S_2 ($\Delta E_{S_1-S_2}$) y la constante de velocidad de desactivación por conversión interna k_{CI} del estado excitado superior S_2 . Los resultados que se detallan continuación evidencian cómo las desactivaciones no radiativas en estas moléculas obedecen la teoría de la diferencia de energía entre estados electrónicos (*Energy Gap Law*), en adelante ley EGL.³¹ En los siguientes párrafos se interpretarán por separado los resultados de las tendencias encontradas para las constantes k_{CI} y para las diferencias de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$.

En primer lugar se calcularon las magnitudes de la constante de conversión interna k_{CI} para los estados excitados S_2 , utilizando la Ecuación 4.1 (derivada a partir de la definición del rendimiento de fluorescencia).^{17,19-20} Se usaron los datos de los rendimientos de fluorescencia de $\phi_f < 10^{-3}$ y los τ_{s_2} de los EEE superiores cuantificados para cada una de las cianinas.

$$k_{CI} \approx \sum k_{nr} = \frac{(1 - \phi_f)}{\tau_f} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Las magnitudes calculadas se muestran en la Tabla 4.7. En ésta se observa que las constantes k_{CI} para el estado S_2 , varían en función del tipo de estructura que presenta la cianina (ver estructuras en la Tabla 4.1) y tiene magnitudes entre 10^{10} y 10^{12} s^{-1} , los cuales, son los límites superiores que puede tener esta constante no radiativa en las cianinas de este estudio.

Tabla 4.7. Datos experimentales para el $\Delta E_{S_1-S_2}$ y la k_{CI} para las cianinas de este estudio

Cianina	$\lambda_{fluo} [\text{nm}]$ (eV)		$\Delta E_{S_2-S_1}$ [eV]	$k_{CI} [\text{s}^{-1}]$ 10^{10}	$\tau_{S_2} [\text{s}]$ 10^{-12}
	S_1	S_2			
2QC1	575(2.156)	403(3.076)	0.920	476.2	0.21
2QC3	670 (1.850)	468 (2.649)	0.799	400.0	0.25
2QC5	730 (1.698)	495 (2.505)	0.807	434.8	0.23
4QC1	625(1.984)	395(3.139)	1.155	250.0	0.40
4QC3	719 (1.724)	460 (2.695)	0.971	18.5	5.4
4QC5	830 (1.494)	523 (2.371)	0.877	34.5	3.0
TC3	570 (2.175)	407 (3.046)	0.871	62.5	1.6
TC5	672 (1.845)	429 (2.890)	1.045	5.7	17.4
TC7	783 (1.583)	494 (2.510)	0.927	23.3	4.3

Al comparar los datos de la tabla 4.7 con los valores de k_{CI} típicos (ver Tabla 2.1) puede observarse que esta constante es por lo menos mil veces más lenta en las cianinas. Así como esta “lenta” desactivación por conversión interna entre los estados singuletes $S_2 \rightsquigarrow S_1$ permite que la constante radiativa sea un proceso de relajación para dicho estado S_2 , también hace posible –en teoría– que estas moléculas puedan iniciar otros procesos fotoquímicos o fotofísicos desde sus EEE superiores. Principalmente esto se debe a que el estado superior S_2 permanece excitado el tiempo suficiente como para que se dé un proceso por medio del cual pueda emplearse su energía de excitación electrónica. Para que esto sea posible se requiere acoplar un proceso que compita cinéticamente con la desactivación intrínseca del estado S_2 de la molécula, y que ocurra en escalas de tiempo ultrarrápidas (<1 ps). Por ejemplo la transferencia de energía desde el estado S_2 como donador hacia un aceptor de energía enlazado covalentemente a la cianina. Sobre esto se mostrarán resultados más adelante.

Con base en los Modelos I y II se compararon cianinas de tamaño mediano y con aromáticos terminales 4-quinolil o benzotiazolil, encontrando que estas son las que tienen la menor magnitud para la constante k_{CI} , mientras que las cianinas cortas son las que se

desactivan más rápido. Las cianinas de mayor cantidad de carbonos metínicos muestran constantes de conversión interna intermedias respecto a los dos grupos anteriores.

Al comparar cianinas con igual longitud de la cadena polimetínica (Modelo II para TC5-4QC5-2QC5 y para TC3-4QC3-2QC3) se observa que las constantes k_{CI} varían de manera diferente para cianinas con grupos aminoaromáticos terminales quinolil o benzotiazolil. Por ejemplo, en la Figura 4.14 se comparan cianinas de cinco carbonos metínicos, y se puede inferir que el grupo benzotiazolil está relacionado con la menor constante de decaimiento no radiativa para el estado S_2 . Sin embargo, esta tendencia no es igual si se comparan cianinas con tres carbonos metínicos, ya que en este caso es la quinolil cianina 4QC3, la que tiene la menor magnitud de la constante k_{CI} .

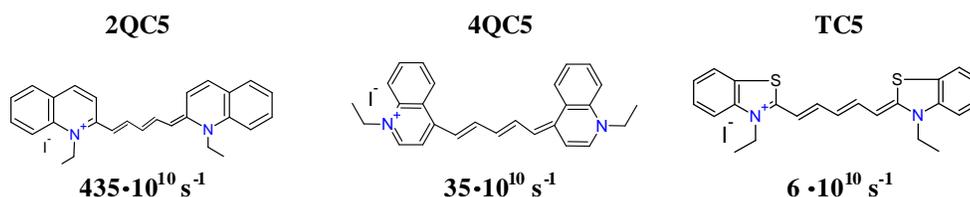


Figura 4.14. Comparación de la constante τ_{S_2} entre cianinas con igual longitud de la cadena polimetínica

En cuanto a la comparación entre los isómeros estructurales de las quinolilcianinas con igual cantidad de carbono metínicos, se observa que las 2-quinolil cianinas siempre presentan constantes de conversión interna mayores que las 4-quinolilcianinas, a pesar de que poseen el mismo sustituyente. Se observa que la variación en la posición de sustitución cambia la longitud de la conjugación de estas moléculas, lo que de alguna forma está relacionado con la lenta desactivación de los estados excitados en estas series de cianinas. Finalmente, las cianinas de un sólo carbono metínico son las que se desactivan más rápido en sus respectivas series. Todas las tendencias encontradas hasta aquí evidencian que los cambios estructurales influyen en la magnitud del decaimiento del estado excitado superior S_2 , aunque hasta el momento no se observa una clara tendencia que permita relacionar las estructuras moleculares y las constantes k_{CI} (o equivalentemente los τ_{S_2}).

En segundo lugar para obtener la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ entre los estados excitados de cianinas se recurrió a los espectros de emisión. La diferencia de energía entre los estados

excitados S_1 y S_2 ($\Delta E_{S_1-S_2}$) se calculó a partir de los máximos de los espectros de emisión de cada uno de estos, según las Figuras 4.3, 4.5 y 4.6. Como se mencionó al inicio de este capítulo, los diferentes estados excitados de las cianinas aparecen en una región definida del espectro electromagnético y varían en energía como función de los carbonos metínicos y de los grupos aminoaromáticos terminales. En la Figura 4.8 ya se habían mostrado los datos para las energías relativas de los máximos de emisión en electrón-voltios de los estados excitados S_1 y S_2 de las series de cianinas 2QC, 4QC y TC. Con base en estos datos se calculó el $\Delta E_{S_1-S_2}$ mostrando los resultados en la Tabla 4.7. Para los isómeros de las quinolilcianinas se observa que en general la diferencia $\Delta E_{S_1-S_2}$ es mayor para la serie 4QC que para la serie 2QC. También en la misma tabla se observa que dentro de la serie TC, la cianina TC5 es la que muestra el mayor $\Delta E_{S_1-S_2}$ y la desactivación por CI más lenta. Con base en esto se puede deducir que cuando la diferencia de energía entre estados excitados es mayor, la magnitud de la constante k_{CI} es más pequeña. Una discrepancia a esta posible tendencia vista para la relación entre $\Delta E_{S_1-S_2}$ y k_{CI} , la presentan las cianinas cortas 2QC1 y 4QC1 cuyas diferencias $\Delta E_{S_1-S_2}$ son las de mayor magnitud en cada una de sus respectivas series, pero sus constantes k_{CI} son muy grandes. Esta observación indica la existencia de otros procesos de desactivación ultrarrápidos para este par de cianinas.

Dejando a un lado esta discrepancia, la conclusión inmediata que se sigue para todo el conjunto de datos de las cianinas mostrados en la Tabla 4.7, es que tanto la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ como la constante k_{CI} varían por la influencia conjunta de los dos factores estructurales: la cantidad de carbonos metínicos de la cadena y el tipo de grupo aminoaromático terminal. La variación de $\Delta E_{S_1-S_2}$ se debe a que estos cambios estructurales estabilizan de forma diferente los estados S_1 y S_2 de cada una de las series de cianinas, cambiando la posición de los máximos de absorción y emisión y por lo tanto las energías relativas entre estados excitados. Como se mencionó en los fundamentos, diversos tipos de grupos aminoaromáticos terminales ejercen efectos considerables en el desplazamiento espectral de las bandas de absorción. La explicación de este comportamiento se debe a que los grupos aminoaromáticos quinolil y benzotiazolil tienen diferentes fuerzas electrodonadoras ($TC > QC$).^{1,32-33} Así dentro del contexto del Modelo I, la carga positiva que resuena a través de la cadena polimetínica (carbocatión vinílico) será estabilizada en menor

medida por el grupo 2-quinolil respecto al benzotiazolil, implicando que la energía de la transición será menor. Experimentalmente esto se ve reflejado en las bandas de absorción donde el mayor desplazamiento espectral hacia el rojo (batocrómico) lo presentan las cianinas de las series 2QC y 4QC respecto a las de la serie TC.

La desactivación no radiativa por conversión interna requiere del siguiente análisis dentro del formalismo de la ley EGL.^{2,7,31} Teniendo presente que tanto la variación de la energía entre EEE, como la desactivación no radiativa por conversión interna están relacionadas con la estructura molecular, en esta investigación se planteó que el lento decaimiento de los estados S_2 de las cianinas sigue la ley EGL para moléculas orgánicas poliatómicas.^{2,7,31} Como se indicó en los fundamentos, esta teoría se desarrolla para estados electrónicos que pueden presentar fuerte o débil acoplamiento entre ellos. En el caso del débil acoplamiento los mínimos de energía de las superficies de energía potencial (SEP) no deben estar demasiado desplazados horizontalmente entre sí. Tal es el caso de las cianinas de este estudio como se indicará enseguida. Como se analizó antes, los espectros de absorción y emisión para el estado S_1 de cada una de las tres series de cianinas (Figura 4.3) muestran que estas moléculas no presentan un desplazamiento de Stokes considerable y por lo tanto los mínimos de energía de sus SEP no están demasiado desplazadas horizontalmente entre sí.^{2,4,7} Esto mismo se puede aplicar para calcular cualitativamente los desplazamientos horizontales entre las SEP entre los estados S_2 y S_0 .

De los espectros de absorción y emisión del estado S_2 (Figuras 4.5 y 4.6) se observa que los máximos de emisión de los estados S_2 no corresponden a la transición $S_{2,0} \rightarrow S_{0,0}$, porque sus desplazamientos de Stokes son de más de $1,000 \text{ cm}^{-1}$. Se deduce que los mínimos de energía entre las SEP tienen un mayor desplazamiento horizontal entre estos estados, que el que presentan los estados S_1 y S_0 . Sin embargo, hay que considerar que el desplazamiento entre las SEP no se debe calcular entre las transiciones $S_0 \rightarrow S_2$ y $S_2 \rightarrow S_0$, que corresponden a los máximos espectrales de absorción y emisión, sino entre las SEP de los estados excitados S_2 y S_1 . En la Figura 4.4 se esbozó el posible desplazamiento entre la SEP del estado S_2 (línea punteada en color negro) respecto al estado S_0 (línea en color negro). A partir de dicha figura se puede indicar cualitativamente que los desplazamientos

horizontales entre los mínimos de energía de las SEP de los dos primeros estados excitados de las cianinas (S_1 en rojo, y S_2 en línea punteada negra) serán pequeños para cianinas de cadena mediana y larga, y grandes para las cianinas cortas. Sin embargo, el análisis anterior requiere de verificación cuantitativa, lo cual se proveerá más adelante con la ley EGL.

Para obtener la mejor correlación entre la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ y las constantes k_{CI} se debe estimar de mejor forma las energías relativas de los estados excitados S_1 y S_2 de las cianinas que como se realizaron antes (Figura 4.8). Esto es debido a que los máximos de emisión de los estados excitados superiores subestiman la energía del estado S_2 porque la transición vertical $S_0 \rightarrow S_2$ no es la transición de menor energía. Por otra parte, las bandas de absorción sobreestiman dicha energía. Una forma de evitar estas desviaciones en el cálculo de las energías de estados electrónicos se puede conseguir por un análisis más detallado de sus espectros. Se considera que el pico vibracional de menor energía de un espectro de absorción que corresponde a la transición $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$, es una buena estimación de la energía de un estado excitado,⁷ pero esto es válido siempre y cuando los desplazamientos de Stokes sean pequeños. Otra forma de elegir la mejor estimación de la energía de un estado electrónico excitado es el inicio (onset) de la banda de emisión.⁷ Estos dos métodos son inapropiados para determinar la energía del estado excitado superior S_2 de las cianinas, pero son válidos para la del estado fluorescente. Quizás el mejor método para estimar la energía relativa de los estados excitados de moléculas se consiga por el uso de los cortes espectrales entre las bandas de absorción y emisión de los estados electrónicos.³⁴⁻³⁵ El método de los cortes espectrales requiere del uso de unidades de energía en lugar de longitud de onda, de la ponderación de cada espectro ($1/\nu^3$ para emisión y $1/\nu$ para absorción), y de la normalización de los espectros de absorción y emisión.³⁵ Para determinar las energías de los EEE superiores S_2 de las cianinas se eligió este último método, el cual también se aplicó para el estado S_1 para hacer consistente el cálculo. Las gráficas correspondientes a los cortes espectrales de los estados excitados S_2 y S_1 para todas las cianinas se muestran en la Figura 4.15. Las gráficas de la Figura 4.15 son una ampliación de la zona espectral de 200 a 550 nm para el estado excitado superior S_2 y de 600 a 900 nm para el estado fluorescente. En éstas se muestran los cortes entre las bandas de absorción (en azul) y de emisión (en rojo) de los EEE superior S_2 y fluorescente S_1 de cada una de las cianinas investigadas aquí.

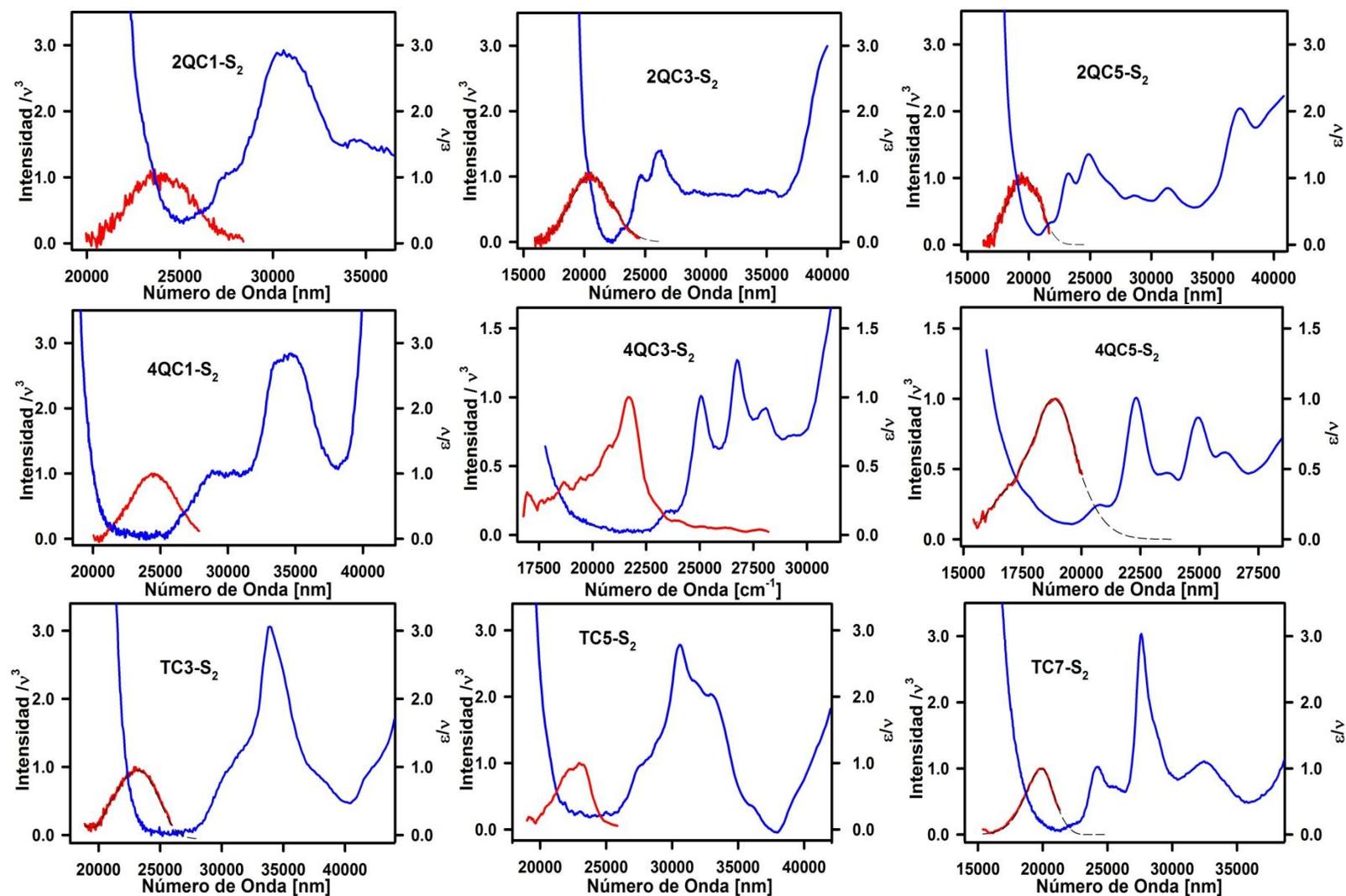
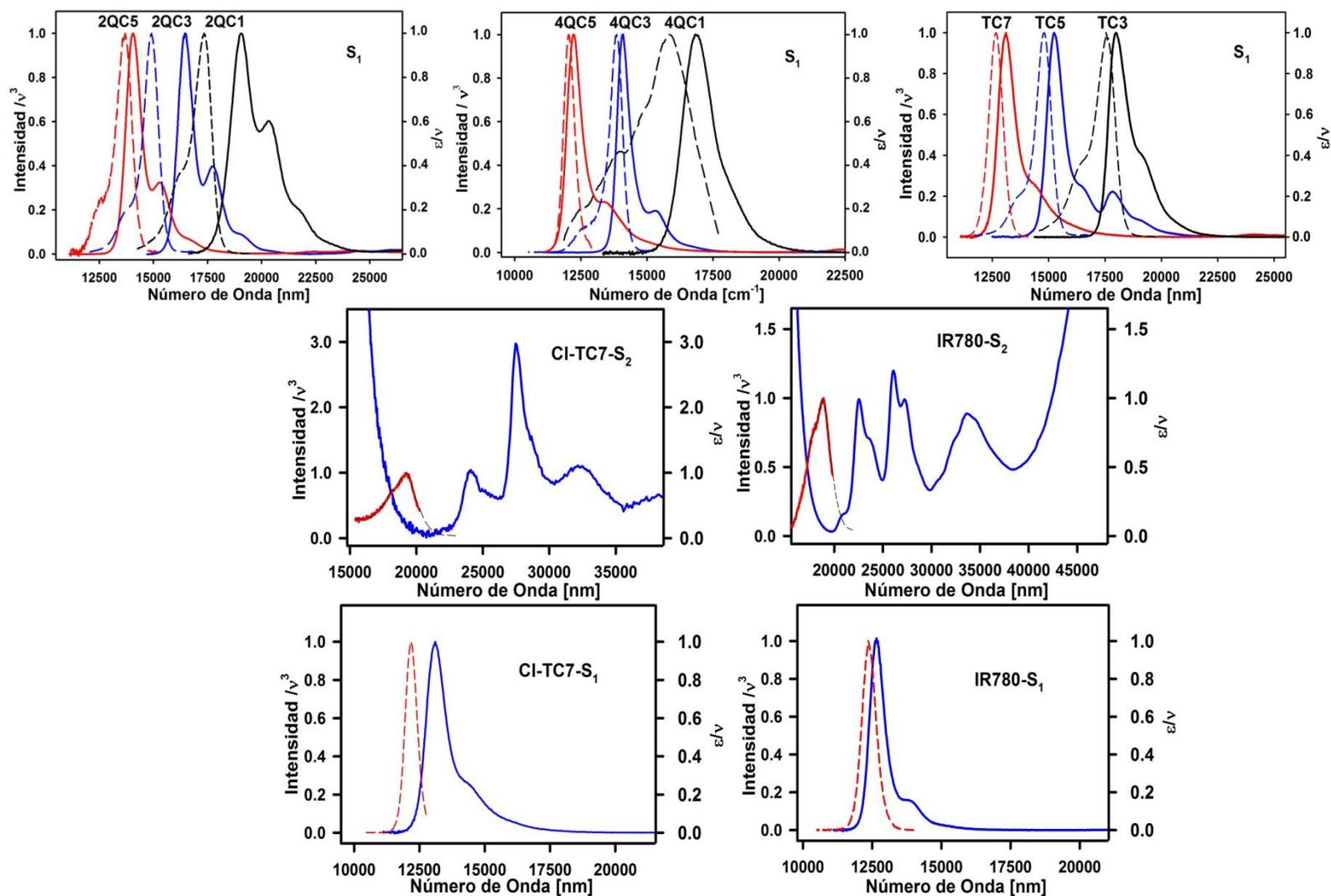


Figura 4.15. Cortes espectrales para el cálculo de la energía de los estados excitados S_1 y S_2 de las cianinas (la figura continua en la siguiente página).



Continuación de la Figura 4.15 de los cortes espectrales para el cálculo de la energía de los estados excitados S₁ y S₂ de las cianinas.

Para algunos espectros de emisión del estado excitado S_2 que no estaban completos fue necesario usar un software de ajuste de picos, que por medio de deconvolución en una función tipo log-normal de cuatro parámetros permite reconstruir la banda experimental.³⁶⁻³⁷ En la Figura 4.15 estas se muestran como líneas negras a trazos. En esta figura también se incluyen las cianinas sustituidas Cl-TC7 y IR780 debido a que estas moléculas se emplearon en otros experimentos cuyos resultados se comentarán más adelante.

Los resultados obtenidos por el método del corte espectral, para el cálculo de las diferencias $\Delta E_{S_1-S_2}$ para los estados excitados S_2 y S_1 de las cianinas, se muestran en la Tabla 4.8. En esta tabla se muestran las longitudes de onda correspondientes a los cortes entre los espectros de absorción y emisión de cada estado excitado, así como sus respectivas equivalencias en unidades de energía. Por comparación con los resultados de la Tabla 4.7, se muestran los datos de la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ en unidades de electrón-voltios (eV), además que en unidades de números de onda (cm^{-1}). La variación porcentual entre las magnitudes de la diferencia $\Delta E_{S_1-S_2}$ en eV entre ambas tablas esta en un rango del 7 al 19%. Esto implica que con el método de los cortes espectrales se obtiene una mejor estimación de la energía para cada uno de los EEE de las cianinas. También en dicha tabla se muestran los resultados del cálculo de la constante de conversión interna k_{CI} a partir de los tiempos de decaimiento τ_{S_2} , y los logaritmos base-10 de las constantes k_{CI} .

Tabla 4.8. Datos experimentales para $\Delta E_{S_1-S_2}$ y k_{CI} de las cianinas de este estudio

Cianina	λ [nm]		Energía eV [cm^{-1}]		$\Delta E_{S_2-S_1}$ [eV]	$\Delta E_{S_2-S_1}$ [cm^{-1}]	τ [s] 10^{-12}	k_{CI} [s^{-1}] 10^{10}	$\text{Log}(k_{CI})$ /s ¹
	S_1	S_2	S_1	S_2					
2QC1	555	384	2.232[18,006]	3.226[26,020]	0.994	8,014	0.21	476.2	12.7
2QC3	639	427	1.939[15,642]	2.808[22,648]	0.869	7,006	0.25	400.0	12.6
2QC5	721	476	1.719[13,865]	2.605[21,012]	0.891	7,185	0.23	434.8	12.6
4QC1	608	374	2.041[16,460]	3.318[26,762]	1.277	10,302	0.40	250.0	12.4
4QC3	716	431	1.731[13,963]	2.880[23,230]	1.149	9,267	5.4	18.5	11.3
4QC5	825	488	1.503[12,123]	2.541[20,495]	1.038	8,372	3.0	34.5	11.5
TC3	562	382	2.205[17,783]	3.245[26,175]	1.040	8,392	1.6	62.5	11.8
TC5	666	401	1.861[15,008]	3.116[25,130]	1.255	10,122	17.4	5.7	10.8
TC7	777	454	1.596[12,870]	2.734[22,050]	1.138	8,866	4.3	23.3	11.4
Cl-TC7	801	477	1.548[12,480]	2.599[20,962]	1.051	8,482	3.1	32.3	11.5
IR780	799	485	1.552[12,520]	2.558[20,630]	1.006	8,110	1.4	71.4	11.9

Considerando que las cianinas 2QC1 y 4QC1 son las que presentan los mayores desplazamientos horizontales entre los mínimos de energía de las SEP de los estados

electrónicos S_1 y S_0 (ver Figura 4.4), y que estas moléculas no presentan geometrías coplanarias (los grupos quinolil están orientados entre sí a 40° para la 2QC1 y 49° para los de la 4QC1),³⁸⁻⁴⁰ dichas cianinas no se tuvieron en cuenta para el cálculo de la dependencia entre las desactivaciones no radiativas por CI de las cianinas y la separación en energía entre sus dos primeros estados excitados S_2 y S_1 .

La razón por la que se excluyeron las cianinas simétricas 4QC1 y 2QC1, es porque la relajación electrónica que pueden presentar sus EEE superiores S_2 , involucran mecanismos de desactivación que no dependen únicamente de la separación en energía entre los estados electrónicos S_2 y S_1 . Los factores de Franck-Condon para desactivaciones no radiativas se ven favorecidos cuando las SEP que representan estados electrónicos están considerablemente desplazadas entre sí, de forma que existe un mayor traslape entre las funciones de onda vibracionales de cada estado electrónico.² Además, en la literatura se reporta que la predisposición de estas cianinas a la torsión alrededor de sus dobles enlaces favorece el cruce entre las SEP de estados excitados.^{3,28,41-44} Así, las moléculas 2QC1 y 4QC1 después de ser excitadas explorarán la SEP del estado superior S_2 hasta encontrar una región de cruce evitado con la SEP del estado fluorescente S_1 . En tal situación, existirá mezcla de los estados electrónicos S_2 y S_1 (acoplamiento fuerte)³¹ y por lo tanto, la desactivación por medio de intersecciones cónicas (o canales de fotoisomerización) empezará a contribuir considerablemente en la dinámica de relajación de los EEE superiores.^{27-28,40,43,45-46} Esto explica la rápida desactivación (en tiempos menores a 200 fs) de las cianinas 2QC1 y 4QC1.

El resto de las estructuras moleculares de las cianinas se reportan en la literatura con geometrías coplanarias, tanto por estudios experimentales como por cálculos teóricos de estructura electrónica.^{9,39-40,46-50} Las cianinas 2QC3, 2QC5, 4QC3, 4QC5 y toda la serie TC son las que se emplearon para elaborar las gráficas de correlación EGL. La gráfica que se obtuvo se puede observar en la Figura 4.16. Para esta gráfica de correlación se usaron los datos de los logaritmos de las constantes k_{CI} y las diferencias de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ en unidades de cm^{-1} que se muestran en la Tabla 4.8. Se consideró que la conversión interna es el canal dominante en la desactivación de los estados S_2 por lo que se explicó antes.

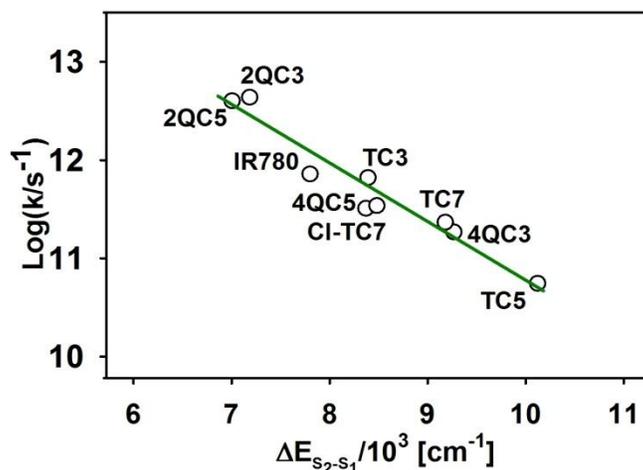


Figura 4.16. Correlación entre la constante de conversión interna k_{CI} determinada por la técnica de suma de frecuencias y el $\Delta E_{S_1-S_2}$ calculado por el corte espectral para los estados S_2 y S_1 de las siete cianinas con geometría plana. La pendiente de la gráfica tiene un valor de $-6 \cdot 10^{-4}$. Se incluyen las cianinas CI-TC7 y IR780 debido a que se emplearon en otros experimentos que se explicarán más adelante. Los coeficientes de correlación son de $r^2 = 0.97$ para las siete cianinas 2QC3, 2QC5, 4QC3, 4QC5 y toda la serie TC y de $r^2 = 0.94$ cuando se incluyen junto a las anteriores las cianinas CI-TC7 y IR780.

El ajuste de los datos muestra una tendencia lineal (línea verde, $r^2 = 0.97$) implicando que existe una dependencia exponencial de la constante k_{CI} respecto a la diferencia $\Delta E_{S_1-S_2}$, lo que está de acuerdo con la ley EGL.^{17,20,31} Este resultado es de suma importancia para esta investigación, porque implica que esta variable de diseño se debe tener en cuenta para sintetizar cianinas con tiempos de vida τ_{S_2} largos, además de que es la primera vez que se cuantifica sistemáticamente para un conjunto de cianinas.

Con la magnitud de $-6 \cdot 10^{-4}$ de la pendiente que se obtiene de la gráfica de correlación de la Figura 4.16, y junto con la Ecuación 2.31 (ver Capítulo 2) y su derivada respecto a $\Delta E_{S_1-S_2}$ (ΔE en la Ecuación 4.2), se pueden obtener estimaciones para las magnitudes del elemento matricial de acoplamiento vibrónico entre los estados electrónicos $V_{S_2S_1}$ y el parámetro γ que mide el desplazamiento entre las SEP de los estados excitados S_2 y S_1 de las cianinas. Ambos parámetros son dependientes de los estados electrónicos involucrados en la transición no radiativa por conversión interna.^{17,19-20}

$$\frac{d(\text{Ln}[k_{CI}])}{d(\Delta E)} = -\frac{1}{2\Delta E} - \frac{\gamma + 1}{\hbar\omega} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

La derivada de la Ecuación 4.2 es una expresión que relaciona los parámetros experimentales de la diferencia de energía entre estados electrónicos $\Delta E_{S_1-S_2}$, los modos aceptores $\hbar\omega$ y la constante de conversión interna k_{CI} para estados electrónicos que interaccionan débilmente (acoplamiento débil). Para calcular el elemento matricial $V_{S_2S_1}$ y el parámetro γ se deben elegir los datos experimentales adecuados. Los modos vibracionales que funcionan como modos aceptores en las cianinas son semejantes a los que permiten la desactivación por conversión interna en los carotenoides. Según la literatura para los polienos éstos corresponden al modo de tensión $-C=C-$ de la cadena olefínica.⁵¹ De manera similar para las cianinas los modos aceptores corresponden a los modos vibracionales de tensión $-C=C-$ que incluyen a los nitrógenos de los grupos aminoaromáticos terminales de la cadena polimetínica. Estos modos son observados en la región espectral IR de 1,600 a 1,400 cm^{-1} , con los típicos desplazamientos a frecuencias más bajas como producto del número de carbonos metínicos adicionados a la cadena. Otros modos correspondientes a flexiones CH de la cadena polimetínica se hallan entre 1,350 y 900 cm^{-1} . Los seis modos vibracionales de las cianinas ($\hbar\omega$ de las Ecuaciones 2.31 y 4.2) que se evaluaron tienen magnitudes aproximadas de 1,620, 1,530, 1,460, 1,380, 1,290 y 1,050 cm^{-1} .⁵² Despejando γ de la Ecuación 4.2, usando los valores de los modos aceptores $\hbar\omega$ de cianinas y con el valor promedio para la diferencia $\Delta E_{S_1-S_2}$, se calculó este parámetro.^{17,19-20} Luego por uso de los datos obtenidos para γ , con los mismos modos $\hbar\omega$, con el $\Delta E_{prom} = 8,440 \text{ cm}^{-1}$ y con la constante k_{CI} de $5.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, se determinó la magnitud del elemento matricial de acoplamiento vibrónico $V_{S_2S_1}$. Todos estos resultados se muestran en la Tabla 4.9, junto con otros datos de la literatura para moléculas que también presentan emisión atípica desde el estado excitado superior S_2 . Es importante destacar que los resultados mostrados en esta Tabla 4.9 son comparables con los datos reportados en estudios previos para la desactivación no radiativa de estados excitados superiores de azulenos²⁰ y porfirinas,^{17,19} que según los autores siguen la ley EGL.^{17,19-20,31}

Para la tres familias de moléculas de la Tabla 4.9 las pendientes negativas son del orden de 10^{-4} , los interceptos son menores a 17 cuando $\Delta E_{S_1-S_2} = 0$, la magnitud del parámetro γ está en el intervalo de 0.5 a 2 tal y como lo predice la teoría y el elemento matricial $V_{S_2S_1}$ tiene magnitudes cercanas a 10^3 cm^{-1} indicando un caso de débil acoplamiento entre estados

electrónicos.³¹ Sin lugar a dudas esto es prueba cuantitativa de la existencia de un pequeño desplazamiento entre las SEP de los estados excitados S_2 y S_1 de las cianinas.³¹ El factor pre-exponencial (ver Ecuación 2.31) calculado con estos datos tiene una magnitud promedio de $1.1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, estando de acuerdo con la magnitud de $10^{(13 \pm 2)} \text{ s}^{-1}$ que predice la ley EGL.³¹

Tabla 4.9. Parámetro γ y elemento matricial de acoplamiento vibrónico $V_{S_2S_1}$ calculados dentro del formalismo de EGL para las cianinas

Molécula	$\hbar\omega^a$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{S_1-S_2}^b$ [cm ⁻¹]	Pendiente [cm]	Intercepto	γ	$V_{S_2S_1}$ [cm ⁻¹]
Cianinas	1,620	8,440	$-6 \cdot 10^{-4}$	16.5	1.14	407
	1,530				1.02	344
	1,460				0.93	268
	1,380				0.82	248
	1,290				0.70	197
	1,050				0.38	89
Porfirinas ^c	3,000	6,875	$-4.1 \cdot 10^{-4}$	14.38	1.64	498
	1,580				0.38	114
	1,350				0.18	76
Azulenos ^d	3,000	15,000	$-4.0 \cdot 10^{-4}$	14.46	1.02	205
	1,580				0.65	47

^a $\hbar\omega$ son los modos aceptores en las moléculas. ^bDiferencia de energía promedio entre estados excitados S_2 y S_1 . ^cReferencias 17 y 19. ^dReferencia 20.

Para finalizar esta parte de la discusión vale la pena concluir que si las cianinas siguen la ley EGL porque la desactivación de los estados superiores S_2 está controlada por las diferencias de energía entre sus estados excitados, entonces es posible modular la constante de conversión interna k_{CI} al cambiar el $\Delta E_{S_1-S_2}$ porque éste depende estrechamente de la estructura molecular de la cianina. Así, cianinas con grupos benzotiazoles y longitudes de cadena polimetínica intermedia y larga, presentarán constantes τ_{S_2} largas. Estas variables estructurales se tuvieron en cuenta en esta investigación y se discutirán más adelante.

4.6. Decaimiento de estados superiores S_2 excitados por procesos bifotónicos

En estos experimentos se determinó el decaimiento de los estados excitados S_2 para disoluciones en etanol de las cianinas 2QC3, 4QC3 y TC5 (concentraciones $\sim 10^{-5}$ M) después de ser excitadas por procesos bifotónicos (2PA).⁵³⁻⁵⁴ Para los experimentos se usó un haz centrado en 800 nm, de 10 nJ de energía por pulso, 150 fs de ancho temporal y

enfocado con una lente de $f = 5$ cm, con el que se obtuvieron las intensidades instantáneas de 10^{11} W/cm² requeridas para la absorción bifotónica.^{4,33,35} El arreglo óptico fue una variación de la técnica de suma de frecuencias usada antes para los experimentos que permitieron cuantificar los decaimientos de los estados superiores S_2 con excitaciones 1PA. Cabe mencionar que estas medidas que permitieron determinar los tiempos de decaimiento del EEE superior S_2 son un logro experimental, ya que involucran absorción de dos fotones, generación de estados excitados superiores y detección de fluorescencia de estos estados cuyos rendimientos de fluorescencia son pequeños ($\sim 10^{-3}$). Son contadas las investigaciones que reportan la combinación de técnicas de excitación bifotónica con la detección del decaimiento por suma de frecuencias de fluorescencia y ninguno según nuestro conocimiento actual que reporte esto para estados excitados superiores de $\Phi_f \sim 10^{-3}$.⁵⁴⁻⁵⁵

Las cianinas elegidas para esta parte del estudio presentan sus transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ lejos de la longitud de onda de 800 nm del haz de excitación, como puede verse en sus respectivos espectros de absorción mostrados en la Figura 4.2, evitando así competencia entre procesos de absorción de un fotón (1PA) y 2PA. Para los experimentos del efecto del disolvente, también se eligieron estas cianinas como moléculas representativas de cada serie. La Figura 4.17 y la Tabla 4.10 muestran las gráficas y los parámetros de ajuste para el decaimiento de los estados S_2 de estas cianinas después de ser excitadas por procesos 2PA.

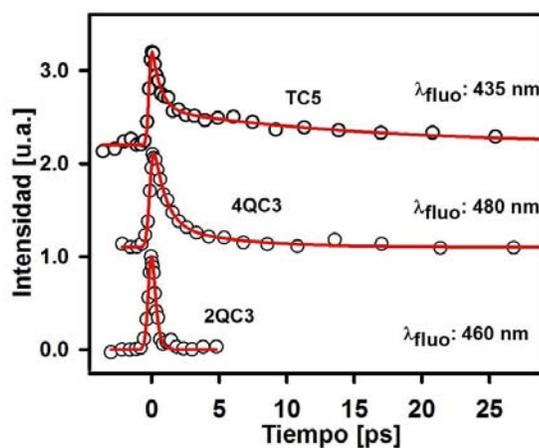


Figura 4.17. Gráficas de decaimiento del estado S_2 para las cianinas 2QC3, 4QC3 y TC5 después de excitación 2PA. Las longitudes de onda de detección son indicadas (λ_{fluo}).

Tabla 4.10. Ajustes multiexponenciales para los decaimientos del estado excitados superiores S_2 excitados por procesos 2PA

Cianina ^a	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2
2QC3	460	<0.2 (0.26)	1		
4QC3	460	0.9±0.1	0.78	4.9±1.2	0.21
4QC3	480	1.0±0.1	0.85	5.1±0.9	0.15
TC5	435	0.6±0.1	0.71	15.6±1.9	0.29
TC5	455	0.5±0.2	0.73	15.5±1.4	0.27

^aExcitación con 800 nm. Detección indicada como λ_{fluo} . Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre. Datos obtenidos en disoluciones de etanol.

Los tiempos τ_1 y τ_2 calculados por medio de los ajustes multiexponenciales para cada uno de los datos de los decaimientos y para las otras longitudes de onda de detección, son congruentes con los resultados obtenidos cuando se excitó directamente (por procesos 1PA) a los estados superiores con un láser pulsado de 266 nm o 400 nm. También de la detección en dos longitudes de onda para las cianinas TC5 (435 y 455 nm) y 4QC3 (460 y 480 nm) se observa una correspondencia en las magnitudes de ambos tiempos de decaimiento.

Al comparar los tiempos τ obtenidos por ambos tipos de excitación (1PA y 2PA) se observa que las magnitudes de los datos de los τ_{s_2} más largos de cada ajuste, varían en 1, 5 y 10% para las cianinas 2QC3, 4QC3 y TC5 respectivamente (comparar Tablas 4.10 contra 4.3, 4.4 y 4.5). Estas discrepancias entre los datos para el τ_{s_2} pueden tener su explicación en que los procesos 1PA y 2PA generan diferentes estados vibroelectrónicos que poseen diferentes canales de desactivación por relajación vibracional, lo que se refleja en un ligero cambio en los ajustes para los τ , tal y como se discutió para los procesos 1PA por excitación con 266 y 400 nm. Sin embargo, hay que tener presente que las medidas experimentales tienen incertidumbres asociadas, de manera que los tiempos de decaimiento determinados por ambos procesos son estadísticamente semejantes.

Estos resultados permiten comprobar la magnitud y la escala temporal en que ocurre la relajación del estado superior S_2 por conversión interna, y además determinan que es posible acceder al estado superior S_2 de las cianinas por absorción simultánea de dos fotones. Esta propiedad es de suma importancia pues permite que estos compuestos puedan utilizarse en tecnologías que requieran localización y excitación selectiva de cromóforos.

Es conocido que las cianinas simétricas poseen altos valores para el coeficiente de sección transversal bifotónico (δ_{2PA}), debido a que son sistemas moleculares altamente conjugados del tipo D- π -D, con momentos dipolares de transición a estados excitados casi-paralelos y de elevada magnitud (proporcionales a $\epsilon_{s0s1} \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Las transiciones 2PA en estas cianinas cumplen con la doble condición de resonancia debido a la existencia de un estado virtual cercano a la transición del estado (real) S_1 .^{33,56-58} La transición 2PA en cianinas de este tipo es permitida por las propiedades de simetría que tienen sus diferentes estados excitados. Dentro del contexto de la regla de Laporte las transiciones 2PA cuyos estados electrónicos tienen la misma simetría son permitidas. Esta regla aplica para las cianinas de este estudio, de manera que las transiciones permitidas por procesos lineales (1PA) son prohibidas por 2PA y viceversa, haciendo que ambos procesos sean mutuamente excluyentes.^{47,59} Como los estados excitados de las cianinas alternan entre las simetrías B_1 a A_1 respecto al estado fundamental de simetría A_1 , en las cianinas 2QC3, 4QC3 y TC5 (con simetrías C_{2V})⁴⁷ la transición por procesos 1PA al primer singulete excitado de simetría B_1 , y la transición por procesos 2PA al estado superior S_2 de simetría A_1 son permitidas.^{33,47,59}

La Figura 4.18 representa el proceso 2PA para las cianinas TC5 y 4QC3, donde se observa que dos fotones de 800 nm son absorbidos simultáneamente por la molécula. Las energías relativas de los estados excitados superiores S_n de estas dos cianinas están entre 2.9 y 3.1 eV, las cuales corresponden a la energía del fotón de 400 nm (3.1 eV) o a dos fotones de 800 nm (1.55+1.55 eV). El estado fluorescente S_1 está en energía aproximadamente entre 1.7 y 1.8 eV, claramente a mucha más energía que la asociada al fotón de 800 nm. Al usar estas energías relativas para cada uno de los estados excitados S_2 y S_1 , se puede graficar a escala como estas moléculas poseen un estado virtual cercano a la mitad de la energía para la transición 2PA (800 nm \rightarrow $\sim 3/2$ eV). Este estado permite cumplir con la doble condición de resonancia y eleva considerablemente el coeficiente de sección transversal δ_{2PA} de absorción bifotónica en este tipo de moléculas. También la excitación por dos fotones permite generar selectivamente una población de estados excitados superiores de acuerdo con las reglas de simetría. De la Figura 4.18 se aprecia que tanto la transición por 2PA $S_0(A_1) \rightarrow S_2(A_1)$ como la transición $S_0(A_1) \rightarrow S_3(B_1)$ por 1PA son permitidas por simetría.

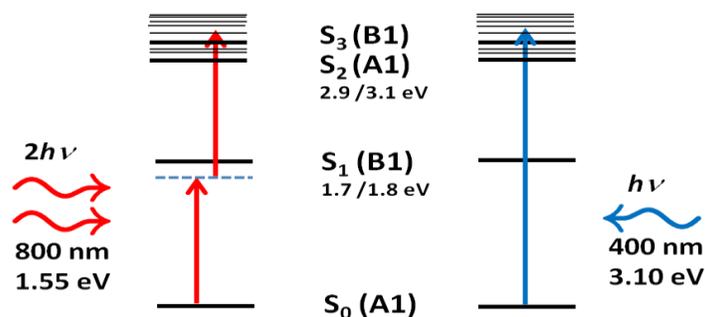


Figura 4.18. Esquemas para los procesos bifotónicos y monofotónicos en cianinas.

En la literatura no se reportan datos para el coeficiente de sección transversal (δ_{2PA}) para todas las moléculas de este estudio, motivo por el cual se realizaron experimentos para cuantificar este parámetro para las cianinas 4QC3 y TC5 a 800 nm, que corresponde a la longitud de onda con la cual se realizaron los experimentos 2PA para la dinámica de los estados superiores de las cianinas. Estas moléculas se eligieron como cianinas representativas de cada serie, porque son las que muestran los mayores tiempos de vida del estado excitado superior S_2 . Se excluyó la cianina 2QC3 debido a que su estado superior S_2 decae muy rápido. Con la técnica experimental de TPE (emisión de fluorescencia por excitación bifotónica) descrita en la metodología se midió la propiedad espectroscópica de coeficiente δ_{2PA} de las cianinas TC5 y 4QC3. Para cada experimento se monitoreó la dependencia cuadrática de la intensidad de fluorescencia detectada en el máximo de emisión de cada cianina (y de la rodamina B) en función de la potencia de excitación. Se encontró que la pendiente para cada experimento fue cercana a 1.7 (Figura 4.19), lo cual es indicativo de la existencia de procesos bifotónicos.⁴

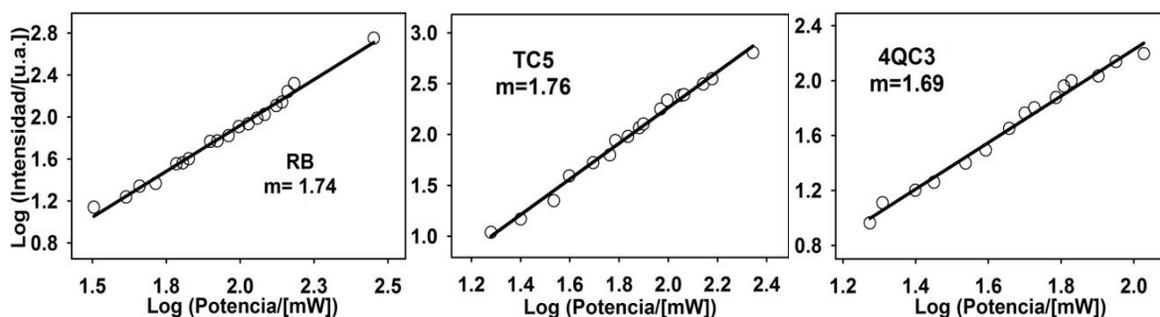


Figura 4.19. Gráficas de dependencia cuadrática de la señal de fluorescencia detectada respecto a la potencia de irradiación con la que se excitó por dos fotones a las cianinas TC5 y 4QC3 y a la rodamina B.

La Tabla 4.11 muestra los resultados obtenidos para algunas cianinas disueltas en metanol, e indica que estas cianinas son buenos absorbedores bifotónicos porque tienen un coeficiente δ_{2PA} de más de 100 unidades de GM (1 GM = 10^{-50} cm⁴·s/ fotón).

Tabla 4.11. Coeficiente de sección transversal δ_{2PA} para cianinas TC5 y 4QC3 medidas por TPE

N°	Molécula	F	C 10 ⁻⁵ [M]	Φ_f	δ_{2PA} [GM]	
					Literatura	calculado
1	RB	38,298	1.5044	0.71 ^a	150 ^a	
	R6G	46,143	1.5882	0.95 ^a	134 ^a	128
2	RB	11,247	1.9659	0.71 ^a	150 ^a	
	TC5	3,581	1.3849	0.15 ^b	600 ^c	321
3	RB	43,208	2.0026	0.71 ^a	150 ^a	
	4QC3	472	1.7795	0.007 ^d		187

a) Referencia⁶⁰ b) Referencia⁴² c) Referencia³³, valor experimental a 780 nm para una cianina similar a la TC5 d) Referencia³⁹

En la tabla anterior la letra F es el área bajo la curva del espectro de emisión, C es la concentración molar de cada una de las disoluciones, Φ_f es el rendimiento de fluorescencia de las moléculas reportado en metanol y δ_{2PA} es el coeficiente de sección transversal bifotónica en unidades de Goppert-Meyer o GM (1GM = 10^{-50} cm⁴·s/fotón). Coeficientes δ_{2PA} típicos de moléculas orgánicas son de 0.01 a 5 GM. La detección de las cianinas 4QC3 y TC5 evidenciaron máximos en 722 y 670 nm respectivamente, donde la magnitud de la emisión en esas longitudes de onda se usaron como datos para construir las gráficas de log(Intensidad) vs log(potencia) de la Figura 4.19. Los resultados muestran que estas moléculas, que tienen los mayores tiempos de vida del conjunto de cianinas estudiado aquí, también tienen coeficientes δ_{2PA} de cientos de GM cuando son excitadas en la región del infrarrojo. Sin embargo, a 800 nm para ninguna de las dos cianinas 4QC3 y TC5 se obtuvo el máximo de absorción 2PA, por lo que las eficiencias con que estas cianinas pueden absorber dos fotones deben ser mayores. Esto requiere de futuros experimentos donde se obtenga el espectro completo en el intervalo que corresponda para cada molécula, por ejemplo de 720 a 880 nm para la TC5.

Todos los resultados 2PA mostrados hasta aquí son muy importantes para esta investigación, debido a que adicionan como variable de diseño para sistemas moleculares la

absorción bifotónica por parte de cianinas simétricas. Esta propiedad espectroscópica puede ser utilizada en sistemas que usen estos compuestos como componentes de nuevas moléculas, de manera que contengan dentro de su estructura una antena que absorbe simultáneamente dos fotones del infrarrojo. Compuestos diseñados así, tienen ventajas tan importantes como la excitación selectiva de estados excitados, la disminución de la descomposición debido al uso de pulsos lejos de la transición de resonancia, el uso de longitudes de onda del infrarrojo las cuales son transparentes al tejido biológico, y la excitación a profundidad variable, localizada y con un volumen de excitación pequeño de unos cuantos femtolitros, gracias al enfoque del haz laser. Todo ello sugiere que las cianinas pueden ser usadas en aplicaciones donde se requiera focalización y selectividad de fluoróforos que puedan ser excitados por procesos 2PA (de 800 a 900 nm), como por ejemplo, para microscopia de fluorescencia o almacenamiento de información 3D.

4.7. Experimentos para la cianina simétrica cloroheptamentincianina CI-TC7

De los resultados espectroscópicos presentados hasta aquí y dentro del contexto de los Modelos I y II para las cianinas, se obtuvieron las variables estructurales más relevantes para el diseño de compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas de tiempos τ_{s_2} de vida largos. Compuestos de τ_{s_2} largos pueden servir como cromóforos donadores de energía para aplicaciones donde se requiera la excitación indirecta de alguna molécula que no posea las propiedades espectroscópicas de las cianinas, como por ejemplo, que no pueda ser excitada por procesos 2PA en la región infrarroja donde absorbe la cianina.

Las variables estructurales aisladas desde el conjunto de cianinas de este estudio, son los grupos aminoaromáticos terminales benzotiazol y 4-quinolil, y las longitudes de la cadena polimetínica de 3, 5 o 7 carbonos. Lo importante de tener bien definidas estas variables es que permiten el control de las propiedades espectroscópicas de las cianinas desde un enfoque de diseño netamente químico, que es guiado a partir de los Modelos I y II para cianinas simétricas. Es decir que al usar ciertas variables estructurales se puede proponer la síntesis de una cianina con propiedades espectroscópicas requeridas para alguna aplicación fotoquímica.³³ Con esto en mente, se sintetizó una cianina simétrica con grupos benzotiazoles y con una longitud de la cadena polimetínica de siete carbonos metínicos

(heptametincianina), diseñada con el fin de comprobar que esta molécula evidenciará tiempos lentos de relajación electrónica del estado superior S_2 , tal como se propone desde los resultados de la ley EGL encontrados por esta investigación.

Para preparar el compuesto se siguió la ruta de síntesis reportada en la literatura⁶¹⁻⁶⁴ y se obtuvo la molécula cloroheptametincianina (Cl-TC7, ver nombre IUPAC en Anexo 4), con un rendimiento de reacción promedio del 70%. Los detalles de la síntesis se muestran en el Anexo 3. Para la cianina Cl-TC7 también se determinaron los tiempos de decaimiento y acumulación de sus estados excitados S_2 y S_1 respectivamente, por medio de la técnica espectroscópica de suma de frecuencias y en el mismo disolvente usado para el conjunto de nueve cianinas. Estos resultados se pueden ver en la Tabla 4.12. La estructura molecular de esta cianina y las gráficas de decaimiento (en color rojo) y de acumulación (en color azul) se muestra en la Figura 4.20.

Tabla 4.12. Datos del ajuste multiexponencial para el decaimiento y acumulación de los estados excitados S_2 y S_1 de la cianina Cl-TC7

Estado detectado	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2	τ_3 [ps]	a_3
S_2^b	500	0.35 ± 0.1	0.74	3.1 ± 0.2	0.26		
S_2^a	530	$<0.2(0.26)$	0.58	3.1 ± 0.4	0.42		
S_1^b	870	2.7 ± 0.02	-0.50	6.0 ± 0.2	0.28	724 ± 2	0.22

^aExcitación con 266 nm. ^bExcitación con 400 nm. Disoluciones en etanol. Cada constante de tiempo τ tiene su correspondiente incertidumbre

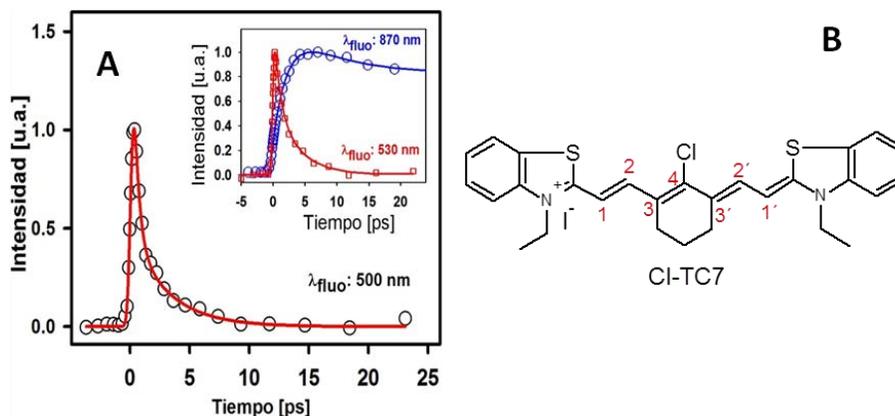


Figura 4.20. A) gráficas de decaimiento (en rojo) y acumulación (en azul) para la cianina Cl-TC7 determinados por medio de la técnica de suma de frecuencias. B) Estructura molecular de la cianina Cl-TC7, sobre la que se muestra la numeración de los carbonos metínicos según el Modelo I.

Si bien esta propuesta de síntesis no corresponde a la cianina que posee el mayor tiempo de vida del estado excitado S_2 , sí incluye decaimientos lentos para el estado superior S_2 (Tabla 4.12). Además, la CI-TC7 es una molécula que está funcionalizada permitiendo la síntesis de sistemas moleculares que incluyan cianinas de tiempos de vida τ_{S_2} largos.⁶² Una razón adicional de la elección de esta molécula en lugar de la cianina TC5, es debido a que posee una estructura altamente conjugada (mayor que para la cianina TC5), lo que incrementa la probabilidad de absorber dos fotones en la región del IR.³³

Para las longitudes de detección del estado excitado superior S_2 en 500 y 530 nm, y excitando a 400 y 266 nm respectivamente, se observaron tiempos de decaimiento largos con parámetros de ajustes biexponenciales semejantes. Las constantes τ_{S_2} tienen magnitudes de 3.1 ps, y en ambos casos las incertidumbres en los datos experimentales son de aproximadamente un 10%. También se observó que las amplitudes de los factores pre-exponenciales son mayores cuando se excita con 266 nm en lugar de 400 nm, porque los pulsos laser de 266 nm generan una población de estados S_n (posiblemente con $n > 4$) de mayor energía que cuando se usan pulsos de 400 nm. La dinámica de relajación de estos diferentes estados S_n hacia el estado S_2 es la responsable de la diferencia entre los tiempos cuantificados. Por otra parte en el recuadro de la Figura 4.20A se observa una lenta aparición de la señal de fluorescencia cuando se detecta el estado S_1 a 870 nm, (línea y círculos en color azul), con una constante de tiempo τ_{S_2} de 2.7 ps y una contribución (de acumulación) a la intensidad del 50%. El tiempo de vida de acumulación del estado fluorescente S_1 corresponde en magnitud al tiempo de decaimiento del estado excitado S_2 , como puede verse en la Tabla 4.12. Esta correspondencia entre las constantes de tiempo τ indica que el estado S_1 es formado por CI desde el estado superior S_2 .

Para esta cianina también se determinaron las magnitudes para la energía relativa entre los estados electrónicos excitados S_2 - S_1 y la constante de desactivación por conversión interna, ambos en etanol. En la Figura 4.15 se muestran los espectros de absorción y emisión para los estados S_2 y S_1 de esta cianina. En la Tabla 4.8 se muestran los datos para las longitudes de onda de los máximos de absorción y emisión, así como las energías de éstos en unidades de eV y cm^{-1} . Las magnitudes calculadas con base en estos datos fueron de $\Delta E_{S_1-S_2} = 1.051$

eV ($8,482 \text{ cm}^{-1}$) y $k_{CI} = 32.3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ($\log(k_{CI}) = 11.5$). Estos resultados se compararon con los datos de las otras cianinas usadas en la construcción de la gráfica de correlación entre $\log(k_{CI})$ y $\Delta E_{S_1-S_2}$, encontrándose que también se ajustan a la ley EGL de la diferencia de energías entre estados excitados para desactivaciones no radiativas, como se aprecia en la Figura 4.16. Esta confirmación indica que el lento decaimiento de los EEE S_2 de las cianinas está gobernado por el débil acoplamiento entre los estados electrónicos S_2 y S_1 involucrados en la desactivación por CI.

Al comparar las constantes de tiempo τ_{s_2} para las cianinas CI-TC7 y TC7 cuantificados a la misma longitud de onda de 500 nm, se observa un decaimiento un poco más lento para el estado superior S_2 de la cianina CI-TC7. A pesar de que ambas moléculas tienen una estructura molecular semejante, la cianina CI-TC7 tiene una constante τ_{s_2} de menor magnitud respecto al τ_{s_2} de la TC7. El τ_{s_2} de la CI-TC7 es de 3.1 ps (2.7 ps para el τ_{s_2} de acumulación) mientras que para la cianina TC7 la constante de tiempo τ_{s_2} es de 4.3 ps (4.5 ps para el promedio de los experimentos excitando a los EEEE con 400 nm y 266 nm y detectando a 500 nm). Como la cianina CI-TC7 es más rígida a causa del anillo alifático central que une los carbonos metínicos 3 y 3' (Figura 4.20B), se puede deducir correctamente que la disminución en el tiempo de decaimiento no se da por aumento del canal no radiativo de fotoisomerización del estado excitado S_2 , sino que por el contrario es el efecto de la disminución del delta $\Delta E_{S_1-S_2}$, implicando un aumento del acoplamiento entre los estados excitados S_2 y S_1 . Esta variación claramente confirma que los EEE superiores S_2 de estas cianinas de geometría plana, no se desactivan considerablemente por fotoisomerización, sino que por el contrario, el canal predominante por el que decae el estado S_2 es la conversión interna hacia el estado fluorescente.

La síntesis de la cianina CI-TC7 se desarrolló con el fin de obtener por uso de ésta, un sistema multicromóforo, cuando se substituye el halógeno de la posición 4 (Figura 4.20B) por una molécula adecuada. El sistema diseñado permitirá evaluar fotoprocesos iniciados desde estados excitados superiores S_n de cianinas. Sin embargo, esta cianina no se usó principalmente por motivos de disponibilidad comercial. Para el sistema que se sintetizó empleando una cianina análoga a la CI-TC7, se espera que el estado superior S_2 siga

teniendo un tiempo significativamente lento, que la absorción 2PA sea mayor por el aumento de la conjugación respecto a la cianina TC5 (la de mayor tiempo τ_{S_2}) y que pueda excitarse a longitudes de onda del infrarrojo cercano. Sobre el sistema molecular diseñado, sintetizado, caracterizado y evaluado en el laboratorio se comentará en lo que sigue de los resultados.

4.8. Experimentos de absorción bifotónica para el sistema molecular IR-ANT

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de fototransformación y cuantificación del coeficiente de sección transversal (δ_{2PA}) del sistema molecular IR-ANT después de que se excita por procesos de absorción bifotónica (2PA). El sistema IR-ANT es una nueva molécula que se sintetizó en el grupo de Espectroscopia Laser del Instituto de Química, y está constituido por la cianina IR780 cuyos EEE superiores también presentan constantes de tiempo τ_{S_2} largas (como se mostrará más adelante), y por el cromóforo 2-(4-(fenil-2-il)etil)-antraceno (ANT) que es un derivado de antraceno altamente conjugado, tal como se observa en la Figura 4.21 (ver los detalles de la síntesis en el Anexo 3 y los nombres IUPAC en Anexo 4).

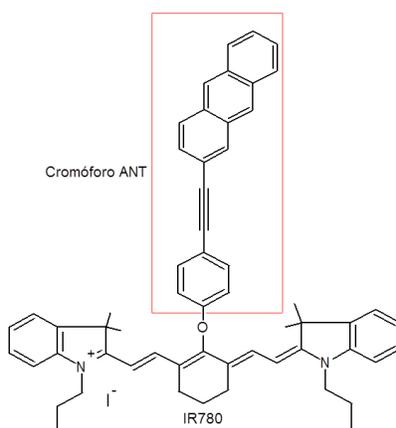


Figura 4.21. Estructura del sistema molecular sintetizado en el laboratorio. Con el recuadro rojo se indica la parte del sistema molecular que corresponde al derivado de antraceno. El resto de la estructura pertenece a la cianina IR780. El enlace éter une a los dos cromóforos sin permitir conjugación entre estos.

Esta parte de la investigación se desarrolló con el objetivo de demostrar que es posible usar la elevada absorción bifotónica y la mayor energía relativa de los estados electrónicos superiores de las cianinas respecto al estado S_1 , evitando que ésta se disipe por CI. La

cianina IR780 se usó por la similitud estructural que tiene con la cianina CI-TC7, como son su alta conjugación, funcionalización y puente en medio de la cadena polimétrica, lo cual hace que esta molécula sea un buen sustituto de la CI-TC7. Adicionalmente, el compuesto IR780 está disponible comercialmente, economizando así un paso en la ruta sintética y facilitando su empleo repetido en diferentes pruebas de síntesis de sistemas que contienen ésta cianina enlazada covalentemente a otros cromóforos.

Para la cianina IR780 también se determinaron los tiempos de relajación del EEE superior S_2 por medio de la técnica de suma de frecuencias, así como sus espectros de absorción, emisión y excitación, comprobándose que el EEE superior S_2 también es emisivo (todo en etanol). Todos estos resultados espectroscópicos se muestran en el Anexo 5. Como resultados se encontró que la IR780 tiene los máximos de absorción y emisión para el estado excitado S_1 en 780 y 790 nm respectivamente. Las bandas de absorción de los EEE superiores S_n están en el intervalo de 250 a 490 nm, y el máximo de emisión del estado S_2 está en 525 nm. La banda de absorción del estado S_1 de la molécula IR780 está desplazada hipsocrómicamente por 18 nm respecto a la banda del estado S_1 de la cianina CI-TC7 (según se observa en el Anexo 5). Esto es importante a la hora de hacer experimentos de absorción bifotónica porque permite modificar la longitud de onda de excitación como función del tipo de cianina que se emplee. La cianina IR780 contiene dentro de su estructura molecular al grupo aminoaromático terminal indol (Figura 4.21) que es diferente a los que ya se estudiaron (benzotiazol y quinolina), permitiendo una nueva oportunidad para verificar si la ley EGL de la diferencia de energía entre estados excitados aplica para esta molécula. El cálculo de la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ entre estados excitados los S_2 y S_1 se realizó con el mismo método del corte espectral usado para el resto de las cianinas, dando como resultados los espectros de la Figura 4.15. Las magnitudes de la constante de tiempo τ_{S_2} y de la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ ya se mostraron en la Tabla 4.8. Los dos resultados fundamentales de estas medidas experimentales para la cianina simétrica IR780, son que el EEE superior S_2 tiene un tiempo de decaimiento largo de ~ 1.4 ps (tiempo promedio, ver Anexo 5 para datos y ajustes), y que esta lenta relajación tiene asociada una constante k_{CI} de $71.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para la desactivación por conversión interna entre el estado excitado superior S_2 y el estado fluorescente S_1 . Estos resultados se pueden observar de

manera más contundente en la Figura 4.16, donde se muestra que el dato correspondiente a la IR780 ($\Delta E_{S_1-S_2} = 8,110 \text{ cm}^{-1}$ y $\ln(k_{CI}) = 11.9$) sigue la tendencia lineal de las otras cianinas, comprobando nuevamente que la relajación por conversión interna para el estado S_2 es dependiente de la diferencia de energía $\Delta E_{S_1-S_2}$ entre los estados excitados S_2 y S_1 . No queda duda de que la lenta desactivación por CI está controlada por el débil acoplamiento entre estos estados electrónicos de las cianinas simétricas. Con este resultado vale la pena resaltar una vez más, que la diferencia $\Delta E_{S_1-S_2}$ debe considerarse como una variable de diseño fundamental, si lo que se desea es tener cianinas simétricas de geometría plana cuyos estados excitados superiores S_2 presenten tiempos de vida largos. Esto se tuvo en cuenta para lo que sigue de los resultados de esta investigación.

El sistema IR-ANT fue diseñado con el fin de que tanto la molécula IR780 como el cromóforo ANT participen en el mecanismo que permita demostrar que es posible hacer uso de la energía de los EEE superiores S_2 de las cianinas. En la Figura 4.22 se muestra el mecanismo de funcionamiento propuesto para el sistema IR-ANT.

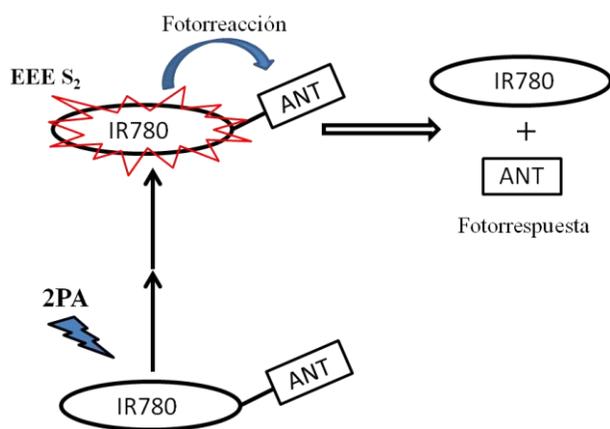


Figura 4.22. Mecanismo de funcionamiento del sistema IR-ANT por medio del cual se demostró que la energía de los estados excitados S_n ($n > 1$) puede ser utilizada en procesos que compitan cinéticamente con la desactivación por CI.

La cianina IR780 es la parte del sistema IR-ANT que funciona como la antena molecular que puede ser excitada por procesos 2PA dentro del intervalo de longitudes de onda de 820 a 900 nm. La absorción simultánea de dos fotones permite generar selectivamente estados excitados superiores S_n (principalmente con $n = 2$) de la cianina, los cuales por tener

tiempos de vida largos (~ 1.4 ps) hacen posible que procesos diferentes a la fotofísica intrínseca de éstos (relajación por CI) sean canales alternativos para su desactivación. Con base en la inestabilidad química que evidencia la molécula ANT (determinada durante la síntesis de esta molécula), se propone que el sistema IR-ANT tendrá mayor efectividad en procesos de fototransformación (este es el nuevo canal que permite la desactivación del estado superior S_2) cuando es irradiado con pulsos laser de 850 nm que cuando la molécula simplemente descompone por su inestabilidad.

Una vez caracterizada la fotodinámica de la cianina IR780 se realizaron diversos experimentos con el sistema molecular IR-ANT. Para éste también se midieron sus respectivos espectros de absorción, emisión y excitación, los cuales se muestran en la Figura 4.23. De estos espectros es pertinente destacar que la banda de absorción del estado S_1 mostrada en la Figura 4.23A inicia aproximadamente en 820 nm, de manera que para excitar por procesos 2PA se requieren fotones de longitud de onda más allá de 830 nm. El máximo de la banda de absorción del fragmento cianina de la molécula IR-ANT, se desplaza hipsocrómicamente 10 nm respecto al máximo de absorción de la IR780, esto debido al cambio del sustituyente cloro (de la IR780) por un sustituyente oxígeno (tipo enlace éter), en el centro de la cadena polimetínica. Este cambio del máximo espectral está de acuerdo con lo reportado para las sustituciones externas de la cadena polimetínica de las cianinas debido a la diferencia de electronegatividades entre el cloro y el oxígeno.¹

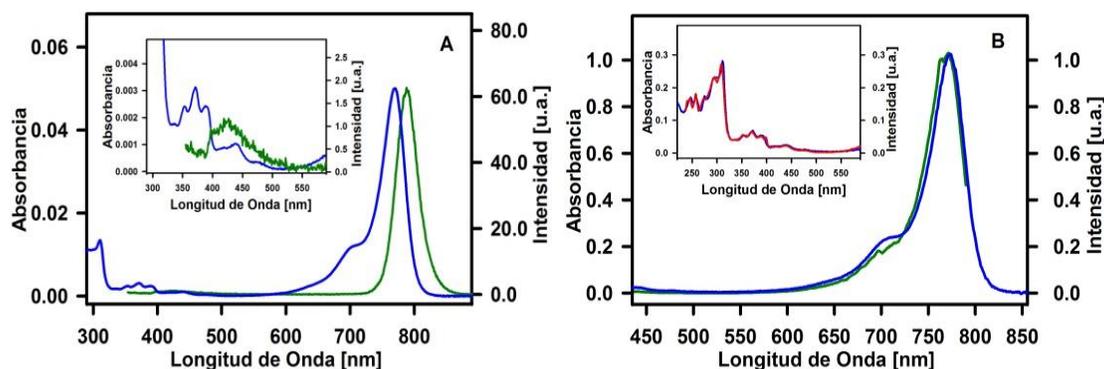


Figura 4.23. Espectros para la molécula IR-ANT en metanol: A) Absorción (en azul) y emisión de fluorescencia (en verde, $\lambda_{exc} = 310$ nm). B) Espectros de excitación y absorción (azul y verde) normalizados en 770 nm. Recuadros: A) Débil fluorescencia del sistema IR-ANT (en verde) en el intervalo de 300 a 500 nm. B) Espectro de excitación del sistema IR-ANT (en rojo) detectado a 840 nm y normalizado en 310 nm (rojo y azul).

Otras propiedades espectroscópicas importantes de la cianina IR-ANT que han sido cuantificadas en esta investigación, son el coeficiente ε en $248,367 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 770 nm , el desplazamiento de Stokes de 325 cm^{-1} , el corrimiento de 10 nm de la banda de emisión ($\lambda_{\text{max}} = 780 \text{ nm}$) respecto a al máximo de emisión de la IR780, y el rendimiento de fluorescencia (Φ_f) del estado S_1 del sistema IR-ANT con magnitud de 0.129 usando rodamina B como estándar. El coeficiente ε del sistema IR-ANT disminuye en un $\sim 9\%$ respecto al de la IR780 ($\varepsilon = 274,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) por efecto de la sustitución con el cromóforo ANT en el centro de la cadena polimetínica. El Φ_f es mayor que el medido para la cianina IR780 ($\Phi_f = 0.076$).³

En la Figura 4.23B se muestran los espectros de excitación (en verde) y de absorción (en azul) para la zona espectral del estado S_1 , los cuales están normalizados en 770 nm , mientras que en la región ultravioleta correspondiente a la absorción del fragmento ANT y los estados excitados superiores están normalizados en 310 nm (azul y rojo). Con estos espectros se demuestra que la emisión observada detectando a 840 nm (espectros en verde y rojo en la Figura 4.23B) es generada por el sistema molecular completo IR-ANT, que incluye al fragmento antraceno y a la cianina IR780.

También para las moléculas IR780 y IR-ANT se cuantificó la sección transversal bifotónica por medio de la misma técnica TPE^{33,60} y en las mismas condiciones como se realizó para las demás moléculas reportadas aquí (metanol HPLC, en celdas completamente cerradas y en oscuridad). Se usó como estándar la rodamina B (RB), verificando para todos los experimentos la dependencia cuadrática de la señal de fluorescencia detectada respecto a la potencia de irradiación (sus logaritmos). Para calcular el coeficiente δ_{2PA} se usó la Ecuación 3.5 (ver metodología), encontrando magnitudes de 260 ± 40 y $460 \pm 70 \text{ GM}$ a 850 nm para las cianinas IR-ANT y IR780, respectivamente. Los datos se muestran en la Tabla 4.13.

Las cianinas para las que se cuantificó el coeficiente δ_{2PA} guardan cierta similitud en su estructura molecular. Todas son cianinas que poseen siete carbonos metínicos (heptametincianinas) y los mismos grupos aminoaromáticos terminales indol, pero difieren en el contra ión y en que algunas presentan diferentes sustituyentes en medio de la cadena

polimetínica y en los nitrógenos. Las estructuras moleculares de estas heptametincianinas se muestran en el Anexo 6. Por comparación con los coeficientes δ_{2PA} determinados para las cianinas IR780 y IR-ANT (filas 2 y 3 de la Tabla 4.13), en las filas 5 y 6 se muestran las magnitudes del coeficiente δ_{2PA} de ~ 75 y ~ 900 GM a 850 nm para las cianinas PD 2093 y PD 3428, cuya estructura molecular y espectros 2PA son reportados en la literatura.^{33,59} También en la fila 4 de la misma tabla se muestra que el coeficiente δ_{2PA} para la cianina HITC (determinado experimentalmente en esta investigación) es de 90 ± 14 GM a 850 nm. Los datos reportados en la Tabla 4.13 no corresponden al máximo de absorción 2PA, pero indican que estas cianinas absorben eficientemente dos fotones debido a que sus coeficientes δ_{2PA} son cercanos o mayores a 100 GM.

Tabla 4.13. Resultados de δ_{2PA} para cianinas de siete carbonos metínicos medidas por TPE

N°	Molécula	δ_{2PA} [GM] ^a					
		Lit.	^b Calc-1	Calc-2	Calc-3	Calc-4	PROM
1	RB	180±27			---		
2	IR780	--	430	460	450	510	460±70
3	IR-ANT	---	210	270	260	300	260±40
4	HITC	---	80	90	100	90	90±14
5	PD 2093 ^c	~ 75			---		
6	PD 3428 ^d	~ 900			---		

^aPorcentajes de error del 15%. ^bCada dato Calc es el promedio de cuatro medidas experimentales. Referencias ^c32³³ y ^d58⁵⁹.

Los resultados de mayor relevancia de esta parte de la investigación se obtuvieron al irradiar el compuesto IR-ANT con pulsos de femtosegundos de longitud de onda de 850 nm y al observar una fotorrespuesta de este sistema molecular. En estos experimentos, se observó la fototransformación de la molécula después de la absorción 2PA, detectándose cambios en la emisión de fluorescencia en el intervalo de 370 a 900 nm. En la Figura 4.24A se observa cómo la banda de emisión en el intervalo de 370 a 580 nm (con un máximo en 425 nm) se incrementa como función del aumento de la potencia de irradiación del sistema IR-ANT. En cambio, la banda de emisión de 700 a 900 nm disminuye en intensidad. Para estos experimentos también se monitoreó la dependencia cuadrática de la potencia de irradiación respecto a la emisión de fluorescencia detectada en el intervalo de 370 a 580 nm, donde se consideró que está el fotoproducto más importante para esta investigación. Se

encontró que el logaritmo de la potencia contra el logaritmo de la intensidad de fluorescencia tiene una pendiente de 1.83 como se muestra en la Figura 4.24B (1.93 y 1.74 en otros experimentos realizados en días diferentes).

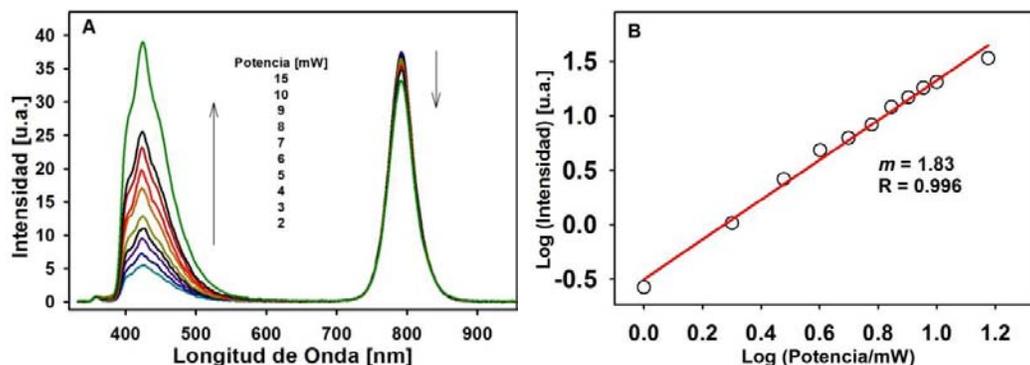


Figura 4.24. A) Espectros de fluorescencia de la molécula IR-ANT a diferentes potencias de irradiación por pulsos laser de 850 nm. Concentraciones de $2.80 \cdot 10^{-6}$ M, en metanol. El tiempo de irradiación de cada muestra fue de 1 min. Para los espectros de fluorescencia se usó $\lambda_{exc} = 310$ nm. B) Gráfica de la dependencia cuadrática del logaritmo de la señal de fluorescencia detectada en 425 nm, respecto al logaritmo de la potencia de irradiación, después de la fototransformación del sistema molecular IR-ANT por procesos 2PA.

Una prueba experimental que confirma la fotodisociación de la molécula después de la absorción 2PA, se observa al monitorear la banda de emisión correspondiente a la parte cianina que tiene el sistema IR-ANT. El máximo de emisión de esta banda localizado aproximadamente en 780 nm disminuye ligeramente después de la excitación bifotónica por efecto de la fragmentación molecular. Cuando se excita el sistema IR-ANT a 310 nm para obtener el espectro de emisión en un espectrofotómetro convencional, se observa una diferencia para las moléculas irradiada y no irradiada. En una disolución de moléculas de IR-ANT que no ha sido irradiada con pulsos de 850 nm, la energía de excitación del antraceno (excitado a 310 nm) es transferida rápidamente a la cianina IR780. Pero si algunas de las moléculas de la disolución se han fragmentado por procesos 2PA, este canal deja de funcionar y por lo tanto la banda de ~ 780 nm disminuirá en magnitud. El mecanismo de transferencia de energía resonante (TER) se sabe que está presente en la molécula IR-ANT por lo obtenido en el espectro de excitación que se mostró en la Figura 4.23B. Otra confirmación del proceso TER se obtiene al comparar la emisión de la molécula derivada de antraceno (ANT), y el abatimiento de la fluorescencia que se observa cuando ésta está enlazada covalentemente a la cianina IR780. El recuadro de la Figura

4.23A muestra la tenue emisión de fotones en 425 nm para cuando la molécula ANT hace parte del sistema IR-ANT, en contraste al rendimiento de fluorescencia de $\Phi_f = 0.72$ que tiene el compuesto ANT (compuesto 6 en el Anexo 3) cuando esta libre. También hay que considerar que el fragmento correspondiente al derivado de antraceno tiene un coeficiente de absorción molar ϵ 10 veces mayor ($\epsilon = 54,848 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, a 310 nm) que el que poseen los estados excitados superiores de la cianina a esa longitud de onda ($\epsilon = \sim 5,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Cuando cierta cantidad de moléculas IR-ANT se han transformado por efecto de la irradiación a 850 nm, la probabilidad de excitarse indirectamente a través del antraceno disminuye para una población de moléculas y es proporcional a la cantidad de producto (o fotoproductos) generados.

Es importante destacar que el efecto de la disminución de la banda de emisión detectada en 780 nm, no ocurre por causa de la fotodisociación de la parte cianina (IR780) del sistema molecular IR-ANT. Esto se comprobó al monitorear la banda de emisión en 790 nm para la cianina IR780, la cual se irradió en las mismas condiciones de los experimentos 2PA realizados para el sistema IR-ANT. No se observaron cambios apreciables en ninguno de los espectros de absorción o emisión de fluorescencia para la cianina IR780, después de 130 minutos de irradiación con pulsos laser (850 nm) de potencia promedio de 1 mW. Esto se puede ver en la Figura 4.25 (A y B).

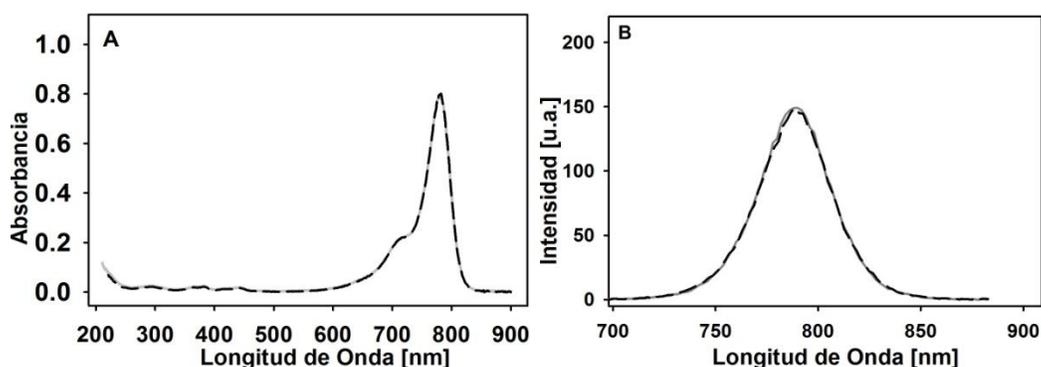


Figura 4.25. Espectros de A) absorción y B) fluorescencia de la cianina IR780 antes (en gris) y después (trazos en negro) de irradiar por 130 minutos disoluciones de concentración $2.92 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, con pulsos de 850 nm y con una potencia promedio de 1 mW que corresponden a intensidades instantáneas $\sim 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Espectros en metanol y con $\lambda_{\text{exc}} = 700 \text{ nm}$.

Finalmente, debido al efecto combinado de la desaparición del canal de excitación indirecta del estado S_1 de la cianina IR780 (a través del antraceno) y porque la IR-ANT presenta un desplazamiento hipsocrómico del máximo de emisión de 10 nm para el estado S_1 (respecto al máximo de la cianina IR780), la banda de fluorescencia de 780 nm disminuirá en intensidad.

Por medio de los espectros de fluorescencia y excitación se determinó que el fotoproducto mayoritario (o único) de la región comprendida entre 370 a 580 nm, que se obtuvo después de irradiar a la molécula IR-ANT con pulsos laser de 850 nm, es un derivado de antraceno. La Figura 4.26 muestra la comparación entre los espectros de emisión y excitación detectados entre 200 y 600 nm para las especies generadas después de la fototransformación de la molécula IR-ANT, y para el derivado de antraceno ANT obtenido como precursor en la ruta de síntesis (compuesto **6** en el Anexo 3). En la Figura 4.26A se observa que la superposición de los espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 310$ nm) de la molécula ANT (**6**) (línea verde) y del fotoproducto (triángulos y cruces) coinciden.

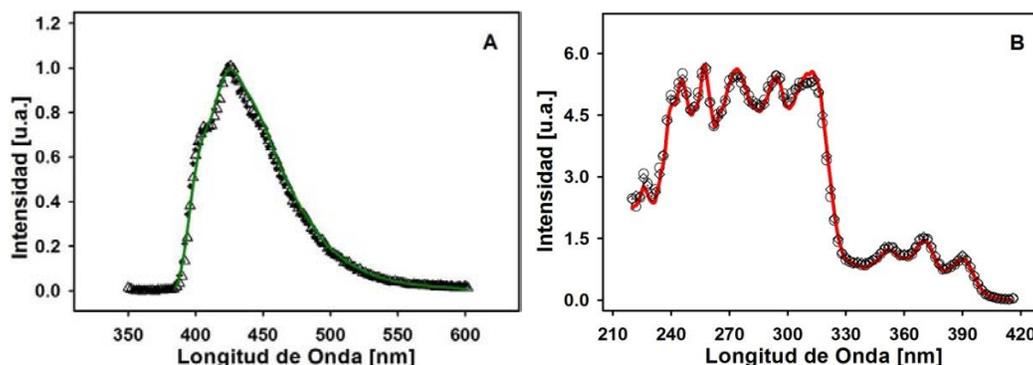


Figura 4.26. Comparación entre los espectros de fluorescencia y excitación para las moléculas ANT (**6**) y el fotoproducto de la irradiación de la molécula IR-ANT, en metanol. A) Espectros de fluorescencia ($\lambda_{exc} = 310$ nm, y normalizados en 424 nm) de ANT (línea verde) y del fotoproducto (triángulos y cruces). B) Espectros de excitación ($\lambda_{det} = 425$ nm, normalizados en 390 nm) de ANT (línea roja) y del fotoproducto (rombos y círculos).

De manera semejante en la Figura 4.26B se muestra la coincidencia entre los espectros de excitación ($\lambda_{det} = 425$ nm) de ANT (**6**) (línea roja) y del fotoproducto (rombos y círculos). En estos experimentos se utilizaron concentraciones de $\sim 10^{-6}$ M. Los espectros del fotoproducto se obtuvieron después de irradiar la molécula IR-ANT con pulsos de 850 nm,

a potencias promedio de 1 mW y por un intervalo de tiempo de 110 minutos (cruces, rombos) y 45 minutos (triángulos, círculos).

En otros experimentos se prepararon 25 mL de disolución $3.22 \cdot 10^{-6}$ M del sistema molecular IR-ANT en metanol, con el fin de comparar la estabilidad del sistema IR-ANT conforme transcurre un intervalo de tiempo para la molécula sin irradiar y después de que se fototransforma por procesos 2PA. De la disolución preparada se aisló la mitad y se mantuvo en condiciones de total obscuridad. La otra mitad se irradió con pulsos laser de 850 nm por un intervalo de 90 minutos y manteniendo la potencia de irradiación constante en 5 mW. Para los dos volúmenes de disolución se monitoreó la acumulación del fotoproducto a diferentes intervalos de tiempo por medio de la intensidad de fluorescencia detectada en un espectrofotómetro convencional. En la Figura 4.27 se muestran los resultados que se obtuvieron para las dos porciones separadas de la misma disolución. Hay que aclarar que las escalas de ambas gráficas son las mismas, de manera que los dos espectros de fluorescencia a tiempo cero tienen aproximadamente 1.4 unidades arbitrarias de intensidad en 425 nm (en el recuadro de la Figura 4.27B se observa una ampliación que permite comparar la emisión de fluorescencia a tiempo cero con la de la Figura 4.27A).

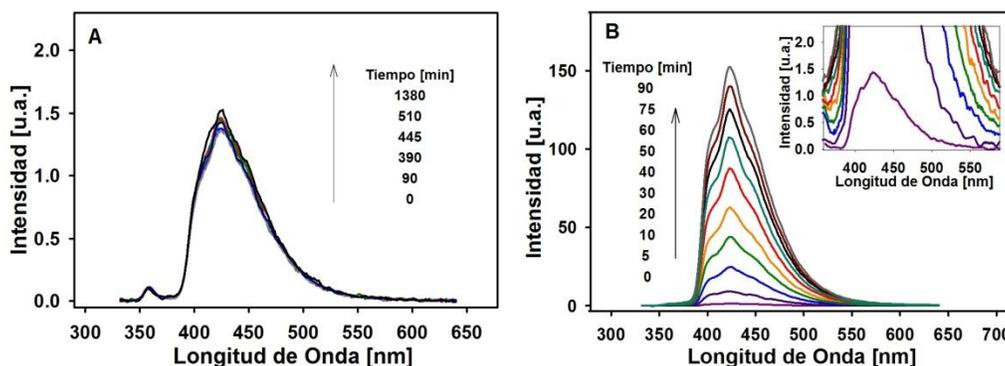


Figura 4.27. Espectros de fluorescencia excitando a 320 nm para el sistema molecular IR-ANT en una misma disolución en metanol de concentración $3.22 \cdot 10^{-6}$ M. A) Después de dejar a la molécula en disolución y en obscuridad por un tiempo de 1380 minutos. B) Después de irradiar la disolución con pulsos de femtosegundos de $<10^{13}$ W/cm² centrados en 850 nm.

En la Figura 4.27A (que corresponde a la disolución sin irradiar) se puede observar que a los 90 minutos hay un pequeño aumento de la señal de fluorescencia en el máximo de

fluorescencia detectado a 425 nm. Éste se incrementa una vez han transcurrido 1380 minutos. Estas dos acumulaciones de la señal de emisión corresponden a un 0.0005% y un 0.004% de fototransformación de la molécula IR-ANT a su respectivo fotoproducto ANT, lo cual confirma que el sistema IR-ANT por sí mismo es lábil. En la Figura 4.27B (que corresponde a la disolución irradiada) también se observa la acumulación de la señal de fluorescencia conforme transcurre el tiempo de irradiación, pero como consecuencia de la transformación de la molécula causada por los procesos bifotónicos. Por comparación con los espectros de la muestra no irradiada (Figura 4.27A) en la Figura 4.27B se muestra que a los 90 minutos de irradiación con pulsos de 850 nm, la intensidad de fluorescencia aumenta significativamente. En ambos casos las escalas de intensidad son las mismas y por lo tanto se observa la fototransformación del sistema IR-ANT. El máximo de emisión detectado a 425 nm es 150 veces más intenso respecto al de la señal de inicio de ambas disoluciones. A 90 minutos de irradiación (después de que $5.4 \cdot 10^6$ pulsos han irradiado a la molécula) el 3.7% de las moléculas del sistema IR-ANT se han fototransformado. El detalle de los cálculos se muestra en el Anexo 7.

Con todos los resultados mostrados aquí se propone que indudablemente la transformación de la molécula es iniciada por procesos de absorción bifotónica. La aparición del fotoproducto involucra el rompimiento primario (homolítico o heterolítico) del enlace covalente éter (-O-) entre el fragmento cianina y el derivado de antraceno, seguido por algún mecanismo de abstracción de hidrógeno o protón que finaliza en la generación del derivado de antraceno ANT. Éste fotoproducto también se caracterizó por espectrometría de masas por medio de la técnica DART (análisis directo en tiempo real en haz de iones de átomos), detectando un ión molecular con m/z 295. Éste ión molecular corresponde al compuesto 6 en el Anexo 3 (P.M. 294.34 g/mol), pero protonado por efecto de la técnica DART. Un análisis de alta resolución por la misma técnica, muestra que la señal experimental de m/z 295.11264 se corresponde con la masa calculada de 295.11229 para el compuesto con fórmula molecular $C_{22}H_{15}O_1$, que pertenece a la molécula ANT (**6**) (error +0.35 μ m, +1.2 ppm). Para la muestra sin irradiar también se midió el respectivo espectro de masas por DART, dando como resultado que el pico de m/z 295 no aparece. En otros experimentos se midió el espectro de masas por DART para el fotoproducto

correspondiente a la parte cianina encontrando el ión molecular con m/z 505. Adicionalmente, se midió por espectrometría de masas de FAB^+ el sistema IR-ANT despues de que se irradió por procesos 2PA y sin irradiar, dando como resultado el pico con m/z 797 para ambas muestras, la cual corresponde al ión molecular para el sistema IR-ANT. Todos los espectros de masas obtenidos se muestran en el Anexo 8.

Independientemente del conocimiento del mecanismo fotoquímico de la transformación de la molécula IR-ANT, la importancia de estos experimentos consiste en que el sistema genera una fotorrespuesta que es iniciada por procesos 2PA y que se puede cuantificar espectroscópicamente. Este proceso de fototransformación de la molécula IR-ANT es posible porque el EEE superior S_2 de la cianina IR780 permanece excitado el tiempo suficiente como para que se dé el proceso fotoquímico primario e intramolecular, que compete con la lenta desactivación por CI. Un esquema para la competencia cinética entre la desactivación por CI y el proceso de fototransformación (FT) de la molécula IR-ANT se muestra en la Figura 4.28.

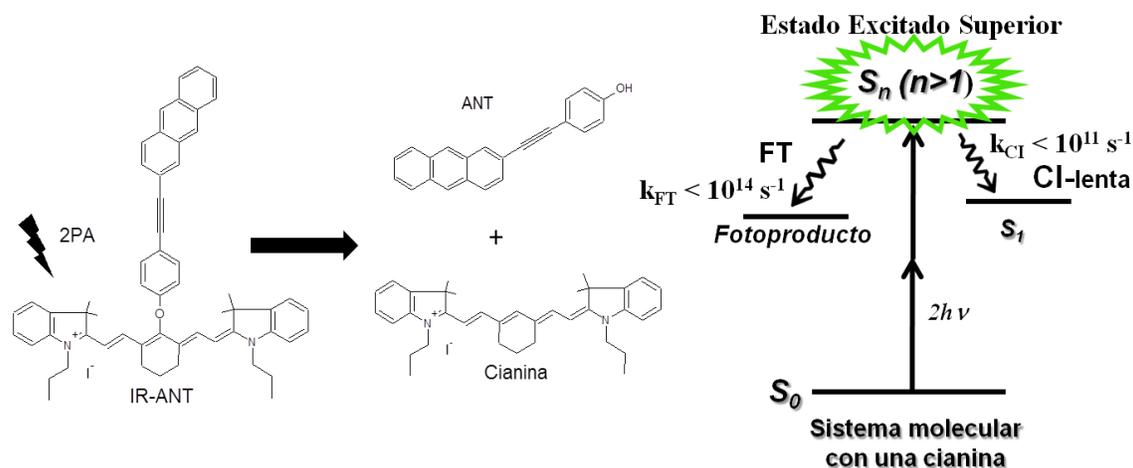


Figura 4.28. Esquema para indicar que los procesos 2PA son los responsables de la fototransformación (FT) del sistema molecular IR-ANT y de la generación del fotoproducto fluorescente ANT. La competencia cinética ocurre entre las constantes k_{FT} y k_{CI} .

Con cierta seguridad se puede afirmar que el rompimiento del enlace éter ocurre en alguno de los periodos vibracionales una vez se genera el estado S_2 . Este hallazgo es de suma importancia para esta investigación porque demuestra que es posible usar la mayor energía (relativa al estado S_1) disponible en estado excitado S_2 . Con el diseño de una cianina de

tiempos de vida largos del estado S_2 , la absorción eficiente de dos fotones y la funcionalización de esta cianina con un cromóforo fototransformable, fue posible cumplir con la doble condición de disminuir la constante k_{CI} y acoplar un canal de desactivación ultrarrápido que genera una fotorrespuesta cuantificable espectroscópicamente.

Con este logro se abre una ventana por la que es posible visualizar gran cantidad de aplicaciones para estas moléculas, como por ejemplo, en microscopia de fluorescencia donde se requiere gran separación entre la longitud de onda de excitación y la de detección, o en almacenamiento de información realizada por procesos bifotónicos permitiendo generar alta densidad de datos, escritura y lectura con diferentes longitudes de onda. También se propone el uso de sistemas análogos a la molécula IR-ANT como sensores y marcadores biológicos para microscopia de fluorescencia de alta resolución, donde el cromóforo puede ser excitado indirectamente por una antena permitiendo controlar la activación de las moléculas que se desea detectar.

Para finalizar se debe mencionar que el sistema molecular IR-ANT es el primer prototipo desarrollado en el grupo de Espectroscopia Laser para la construcción de sistemas moleculares con potenciales usos en microscopia de fluorescencia, donde es fundamental que la luminiscencia de especies químicas se pueda controlar, permitiendo localizar y detectar las moléculas individuales según se activen o no.

4.9. Referencias

- (1) Hartmann, F. H. *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag: Berlin, 1980
- (2) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH: New York, 1995
- (3) Chapman, G.; Henary, M.; Patonay, G. The Effect of Varying Short-Chain Alkyl Substitution on the Molar Absorptivity and Quantum Yield of Cyanine Dyes. *Anal. Chem. Insights*. 2011, 6, 29-36
- (4) Lakowicz, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer: Baltimore, 2006

-
-
- (5) Zhifei, D.; Bixian, P. Synthesis and Characterization of Indodicarbocyanines. *Dyes Pigments*. 1998, *36*, 169-175
- (6) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH: Weinheim, 2002
- (7) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., 1978
- (8) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. Near-Infrared Absorbing Dyes. *Chem. Rev.* 1992, *92*, 1197-1226
- (9) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient Absorption of Symmetrical Carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol., A*. 1998, *114*, 1-21
- (10) Gilbert, A.; Baggott, J. *Essentials of Molecules Photochemistry*, CRC PRESS: Boca Raton, 1991
- (11) Kasatani, K.; Sato, H. Viscosity-Dependent Decay Dynamics of the S₂ State of Cyanine Dyes with 3, 5, and 7 Methine Units by Picosecond Fluorescence Lifetime Measurements. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1996, *69*, 3455-3460
- (12) Requena, A. R.; Zúñiga, J. R. *Espectroscopía*, Prentice Hall: Madrid, 2004
- (13) Bouit, P.-A.; Spaenig, F.; Kuzmanich, G.; Krokos, E.; Oelsner, C.; Garcia-Garibay, M. A.; Delgado, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. Efficient Utilization of Higher-Lying Excited States to Trigger Charge-Transfer Events. *Chem. Eur. J.* 2010, *16*, 9638-9645, S9638/9631-S9638/9615
- (14) Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J. Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study. *J. Phys. Chem. B*. 2013, *117*, 7352-7362
- (15) Oulianov, D. A.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Optical Limiting and Picosecond Relaxation of Carbocyanines Upper Electronic States. *Opt. Commun.* 2002, *205*, 427-436
- (16) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Farad. Discuss. Soc.* 1950, *9*, 14-19
- (17) Tripathy, U.; Kowalska, D.; Liu, X.; Velate, S.; Steer, R. P. Photophysics of Soret-Excited Tetrapyrroles in Solution. I. Metalloporphyrins: MgTPP, ZnTPP, and CdTPP. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 5824-5833
- (18) Maciejewski, A.; Safarzadehamiri, A.; Verrall, R. E.; Steer, R. P. Radiationless Decay of the Second Excited Singlet-States of Aromatic Thiones - Experimental-Verification of the Energy-Gap Law. *Chem. Phys.* 1984, *87*, 295-303

- (19) Liu, X.; Tripathy, U.; Bhosale, S. V.; Langford, S. J.; Steer, R. P. Photophysics of Soret-Excited Tetrapyrroles in Solution. II. Effects of Perdeuteration, Substituent Nature and Position, and Macrocycle Structure and Conformation in Zinc(II) Porphyrins. *J. Phys. Chem. A*. 2008, *112*, 8986-8998
- (20) Wagner, B. D.; Tittelbachhelmrich, D.; Steer, R. P. Radiationless Decay of the S₂ States of Azulene and Related Compounds: Solvent Dependence and the Energy-Gap Law. *J. Phys. Chem.* 1992, *96*, 7904-7908
- (21) Furuta, K.; Fuyuki, M.; Wada, A. Multiphoton Reaction of DTTCI Observed by Femtosecond Pump-Probe and Two-Pulse Correlation Measurements. *Chem. Phys.* 2013, *418*, 42-46
- (22) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, *50*, 3376-3410
- (23) Khairutdinov, R. F.; Serpone, N. Photophysics of Cyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics in Monomers, Dimers, and H- and J-Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem. B*. 1997, *101*, 2602-2610
- (24) Mishra, A.; Behera, R.; Behera, P.; Mishra, B.; Behera, G. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1973-2012
- (25) Bouit, P. A.; Wetzel, G.; Feneyrou, P.; Bretonniere, Y.; Kamada, K.; Maury, O.; Andraud, C. Near IR Two Photon Absorption of Cyanines Dyes. Application to Optical Power Limiting at Telecommunication Wavelengths. In *Organic Photonic Materials and Devices X*; Nelson, R. L., Kajzar, F., Kaino, T., Eds., 2008; Vol. 6891; pp U3-U11
- (26) Sundström, V.; Gillbro, T. Viscosity Dependent Radiationless Relaxation Rate of Cyanine Dyes. A Picosecond Laser Spectroscopy Study. *Chem. Phys.* 1981, *61*, 257-269
- (27) Dietzek, B.; Yartsev, A.; Tarnovsky, A. N. Watching Ultrafast Barrierless Excited-State Isomerization of Pseudocyanine in Real Time. *J. Phys. Chem. B*. 2007, *111*, 4520-4526
- (28) Dietzek, B.; Christensson, N.; Pascher, T.; Pullerits, T.; Yartsev, A. Ultrafast Excited-State Isomerization Dynamics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Studied by Four-Wave Mixing Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 2007, *111*, 5396-5404
- (29) Yartsev, A.; Alvarez, J.-L.; Åberg, U.; Sundström, V. Overdamped Wavepacket Motion Along a Barrierless Potential Energy Surface in Excited State Isomerization. *Chem. Phys. Lett.* 1995, *243*, 281-289

- (30) Petrov, N. K.; Gulakov, M. N.; Alfimov, M. V.; Busse, G.; Frederichs, B.; Techert, S. Photophysical Properties of 3,3'-Diethylthiacarbocyanine Iodide in Binary Mixtures. *J. Phys. Chem. A*. 2003, *107*, 6341-6344
- (31) Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* 1970, *18*, 145-164
- (32) Brooker, L. G. S.; Keyes, G. H.; Sprague, R. H.; VanDyke, R. H.; VanLare, E.; VanZandt, G.; White, F. L.; Cressman, H. W. J.; Dent, S. G. Color and Constitution. X.1 Absorption of the Merocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, *73*, 5332-5350
- (33) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure-Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2010; Vol. 8; pp 105-147
- (34) Mondal, J. A.; Ghosh, H. N.; Mukherjee, T.; Palit, D. K. Ultrafast Relaxation Dynamics of the Excited States of Michler's Thione. *J. Phys. Chem. A*. 2006, *110*, 12103-12112
- (35) Parson, W. *Modern Optical Spectroscopy*, Springer: New York, 2007
- (36) Bouvier, B.; Gustavsson, T.; Markovitsi, D.; Millié, P. Dipolar Coupling Between Electronic Transitions of the DNA Bases and its Relevance to Exciton States in Double Helices. *Chem. Phys.* 2002, *275*, 75-92
- (37) López-Arteaga, R. Efecto de la Estabilidad Relativa del Primer Singulete Excitado en la Fotofísica de Fluorenos Substituidos, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (38) Yoshioka, H.; Nakatsu, K. Crystal Structures of Two Photographic Sensitizing Dyes, 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Bromide and 1,1'-Diethyl-4,4'-Cyanine Bromide. *Chem. Phys. Lett.* 1971, *11*, 255-258
- (39) Tredwell, C. J.; Keary, C. M. Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes. *Chem. Phys.* 1979, *43*, 307-316
- (40) Brooker, L. G. S.; White, F. L.; Sprague, R. H.; Dent, S. G.; Van Zandt, G. Steric Hindrance to Planarity in Dye Molecules. *Chem. Rev.* 1947, *41*, 325-351
- (41) Zhang, T.; Chen, C.; Gong, Q.; Yan, W.; Wang, S.; Yang, H.; Jian, H.; Xu, G. Time-Resolved Excited State Dynamics of a Cyanine Dye. *Chem. Phys. Lett.* 1998, *298*, 236-240
- (42) Sahyun, M. R. V.; Serpone, N. Photophysics of Thiocarbocyanine Dyes: Relaxation Dynamics in a Homologous Series of Thiocarbocyanines. *J. Phys. Chem. A*. 1997, *101*, 9877-9883

- (43) Sanchez-Galvez, A.; Hunt, P.; Robb, M. A.; Olivucci, M.; Vreven, T.; Schlegel, H. B. Ultrafast Radiationless Deactivation of Organic Dyes: Evidence for a Two-State Two-Mode Pathway in Polymethine Cyanines. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 2911-2924
- (44) Weigel, A.; Pfaffe, M.; Sajadi, M.; Mahrwald, R.; Improta, R.; Barone, V.; Polli, D.; Cerullo, G.; Ernsting, N. P.; Santoro, F. Barrierless Photoisomerisation of the "Simplest Cyanine": Joining Computational and Femtosecond Optical Spectroscopies to Trace the Full Reaction Path. *PCCP*. 2012, *14*, 13350-13364
- (45) Vladimirova, K. G.; Freidzon, A. Y.; Bagatur—yants, A. A.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K.; Alfimov, M. V. Modeling the Structure, Absorption Spectra, and Cis-Trans Isomerization of Thiacyanocyanine Dyes. *High Energy Chem.* 2008, *42*, 275-282
- (46) Iwasaki, M.; Kita, M.; Ito, K.; Kohno, A.; Fukunishi, K. Intercalation Characteristics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine and other Cationic Dyes in Synthetic Saponite: Orientation in the Interlayer. *Clays Clay Miner.* 2000, *48*, 392-399
- (47) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007, *24*, 67-76
- (48) Park, J. AM1 Semiempirical Calculated Potential Energy Surfaces for the Isomerization of Symmetrical Carbocyanines. *Dyes Pigments*. 2000, *46*, 155-161
- (49) Shi, Q.-Q.; Sun, R.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-F.; Li, N.-J.; Lu, J.-M. A Comparative Study of Symmetrical and Unsymmetrical Trimethine Cyanine Dyes Bearing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigments*. 2012, *93*, 1506-1511
- (50) Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R. The Geometrical Structure and Absorption Spectrum of a Cyanine Dye Aggregate. *J. Phys. Chem.* 1967, *71*, 2396-2403
- (51) Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Takaichi, S.; Mimuro, M. Excitation Relaxation Dynamics of Linear Carotenoids. *J. Lumin.* 2000, *87-89*, 797-799
- (52) Leifer, A.; Bonis, D.; Boedner, M.; Dougherty, P.; fusco, A. J.; Koral, M.; LuValle, J. E. Investigation of Spectral Sensitization V. A Study of the Visible and Infrared Spectra of Some Very Pure 2-bis-Benzoxazolyl, 2-bis-Indolyl, and 2-bis-Quinolyl Cyanine Iodides. *Appl. Spectrosc.* 1967, *21*, 71-80
- (53) Goepfert-Mayer, M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. *Ann. Phys.* 1931, *9*, 273-295

- (54) Kim, C. H.; Joo, T. Ultrafast Time-Resolved Fluorescence by Two Photon Absorption Excitation. *Opt. Express*. 2008, *16*, 20742-20747
- (55) Walla, P. J.; Yom, J.; Krueger, B. P.; Fleming, G. R. Two-Photon Excitation Spectrum of Light-Harvesting Complex II and Fluorescences Upconversion after One- and Two-Photon Excitation of the Carotenoids. *J. Phys. Chem. B*. 2000, *104*, 4799-4806
- (56) Padilha, L. A.; Webster, S.; Przhonska, O. V.; Hu, H.; Peceli, D.; Rosch, J. L.; Bondar, M. V.; Gerasov, A. O.; Kovtun, Y. P.; Shandura, M. P.; Kachkovski, A. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. Nonlinear absorption in a series of Donor- π -Acceptor cyanines with different conjugation lengths. *J. Mater. Chem.* 2009, *19*, 7503-7513
- (57) Przhonska, O. V.; Lim, J. H.; Hagan, D. J.; Van, S. E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L. Nonlinear Light Absorption of Polymethine Dyes in Liquid and Solid Media. *J. Opt. Soc. Am. B*. 1998, *15*, 802-809
- (58) Hu, H.; Padilha, L. A.; Webster, S.; Peceli, D.; Przhonska, O. V.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Gerasov, A. O.; Shandura, M. P.; Kovtun, Y. P.; Kachkovski, A. D.; *Ieee Linear and nonlinear absorption properties of D-pi-A polymethine dyes*, 2009
- (59) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Molecular Structure Two-Photon Absorption property Relations in Polymethine Dyes. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007, *24*, 56-66
- (60) Oulianov, D. A.; Tomov, I. V.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Observations on the Measurement of Two-Photon Absorption Cross-Section. *Opt. Commun.* 2001, *191*, 235-243
- (61) Encinas, C.; Miltsov, S.; Otazo, E.; Rivera, L.; Puyol, M.; Alonso, J. Synthesis and Spectroscopic Characterisation of Heptamethincyanine NIR Dyes for their Use in Optochemical Sensors. *Dyes Pigments*. 2006, *71*, 28-36
- (62) Narayanan, N.; Patonay, G. A New Method for the Synthesis of Heptamethine Cyanine Dyes: Synthesis of New Near-Infrared Fluorescent Labels. *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 2391-2395
- (63) Pais, I. R.; Nunes, M. J.; Reis, L. V.; Santos, P. F.; Almeida, P. The Synthesis of Chloroheptamethinecyanine Dyes in the Absence of Water. *Dyes Pigments*. 2008, *77*, 48-52
- (64) Li, M.; Pacey, G. E. Spectrophotometric Determination of Trace Water in Organic Solvents With a Near Infrared Absorbing Dye. *Talanta*. 1997, *44*, 1949-1958

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Es este capítulo se muestran las conclusiones de este trabajo de investigación, referentes a la caracterización espectroscópica detallada de la dinámica de relajación electrónica de los estados excitados superiores S_n ($n > 1$) de los compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas.

- 1) En esta investigación se encontró que las cianinas presentan fluorescencia atípica desde el estado excitado electrónico superior S_2 rompiendo la *regla de Kasha*.¹ Para los estados electrónicos S_2 fue posible obtener los espectros de emisión y excitación de fluorescencia, con los cuales se comprobó que dichos estados son los responsables de la emisión detectada. Por medio de espectroscopia estacionaria de UV-Vis y de fluorescencia se midieron los rendimientos de fluorescencia de los EEE S_2 encontrando magnitudes del orden de 10^{-3} . Con base en los espectros de absorción y emisión de los estados S_2 y S_1 se calculó la diferencia de energía entre estos estados electrónicos, cuantificando magnitudes en el intervalo de 0.869 (7,006 cm^{-1}) a 1.277 eV (10,302 cm^{-1}).
- 2) Se midieron directamente por uso de la técnica de suma de frecuencias de fluorescencia los tiempos de decaimiento de los estados electrónicos excitados (EEE) superiores S_2 de las cianinas, detectando en la región donde emiten cada uno de dichos estados. Las magnitudes de las constantes de tiempo τ_{S_2} medidas para las cianinas son de varios órdenes de magnitud mayores que prácticamente cualquier otro sistema cromofórico, reportándose en escalas de tiempo de picosegundos y determinando que para la cianina TC5 se obtiene la mayor magnitud de 17.4 ± 0.3 ps (correspondiendo a una constante cinética k_{CI} de $5.7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$). También se midió la dinámica de relajación del estado fluorescente S_1 formado por conversión interna desde el estado excitado superior S_2 , mostrando que los tiempos de acumulación τ_{S_1} coinciden con los tiempos de decaimiento y por lo tanto los datos obtenidos corresponden en magnitud a las constantes para la desactivación no radiativa por conversión interna.

- 3) Se midió el efecto del cambio del disolvente al pasar de etanol a etilenglicol, encontrando que los tiempos de decaimiento de los estados S_2 no varían significativamente por el aumento de la viscosidad del medio (entre ~1 y 18%). Tampoco se encontraron diferencias cuando la excitación se realizó a los estados excitados superiores S_n ($n > 2$), implicando que los tiempos de relajación electrónica son independientes del estado singlete superior S_n ($n > 1$) que se excite inicialmente. Por otra parte se determinó por medio de excitación bifotónica y con la técnica de suma de frecuencias que es posible detectar el estado fluorescente atípico y cuantificar su dinámica de relajación electrónica. Esto implica que es posible acceder al mismo estado excitado superior S_2 por procesos de absorción monofotónicos y bifotónicos. Para algunas cianinas se midieron los coeficientes δ_{2PA} de sección transversal encontrando que estas moléculas absorben eficientemente dos fotones, porque tienen más de 100 unidades de GM a 800 y 850 nm.
- 4) Con base en los resultados experimentales de las espectroscopias con resolución temporal y estacionaria, se calcularon las constantes cinéticas de conversión interna para los decaimientos de los estados S_2 del conjunto de cianinas, determinando magnitudes entre 10^{12} y 10^{10} s^{-1} . Esta última es por lo menos mil veces más lenta en comparación con la constante de conversión interna de prácticamente todas las moléculas orgánicas.²⁻³ También se encontró para cianinas de geometría plana que la constante de conversión interna que desactiva al estado superior S_2 , sigue la ley de la diferencia de energía entre estados electrónicos (*Energy Gap Law*) indicando un caso atípicamente débil para el acoplamiento entre los estados excitados S_2 y S_1 .⁴

Una explicación de esta situación se muestra en la Figura 5.1 para las superficies de energía potencial (SEP) de los estados electrónicos de las cianinas. El acoplamiento entre estados es mayor cuando las SEP están más cerca en energía como sucede para las moléculas 2QC3 y 2QC5 (magnitudes promedio de $7,096 \text{ cm}^{-1}$). En el caso de una separación mayor entre SEP la desactivación es más lenta debido a que los factores de Franck-Condon se ven desfavorecidos. Este es el caso de las cianinas TC5, 4QC3, y TC7 (magnitudes promedio de $9,425 \text{ cm}^{-1}$). Una situación intermedia se da para las cianinas

TC3, IR780, CI-TC7 y 4QC5 cuya diferencia de energía promedio para la separación de las SEP entre estados excitados S_2 - S_1 es de $8,339 \text{ cm}^{-1}$.

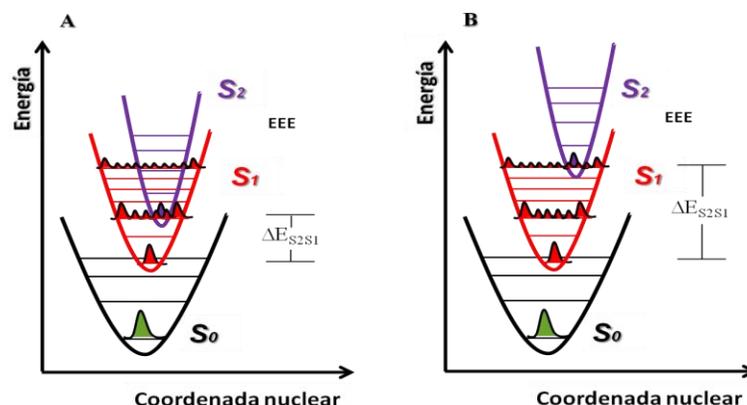


Figura 5.1. Esquemas para la lenta desactivación por CI en el caso de acoplamiento débil entre estados excitados S_2 y S_1 de cianinas de geometría plana. A) Situación para las cianinas 2QC3 y 2QC5 donde la diferencia $\Delta E_{S_2S_1}$ entre las SEP es pequeña. B) Situación donde la diferencia $\Delta E_{S_2S_1}$ entre las SEP es mayor como es el caso de las cianinas TC5, 4QC3 y TC7.

Al usar los datos experimentales obtenidos para el conjunto de cianinas (ΔE , \hbar , $\ln(k_{CI})$) se encontró que el parámetro γ tiene magnitudes entre 0.38 y 1.14, lo que implica pequeños desplazamientos horizontales entre los mínimos de energía de las SEP de los estados excitados. Con los datos para γ se calcularon magnitudes para el elemento matricial de acoplamiento entre estados $V_{S_2S_1}$ en el intervalo de 89 a 407 cm^{-1} , lo cual es evidencia de una transición prohibida por simetría para el operador \bar{T}_N . Estos dos parámetros como también el factor pre-exponencial ($\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$) para la desactivación no radiativa de estados S_2 de cianinas corresponden al orden de magnitud para este tipo de procesos.

- 5) Como hallazgo importante de este trabajo se encontró que la variación estructural en las cianinas influye en la magnitud de la constante cinética de conversión interna que desactiva al estado S_2 . El grupo aminoaromático terminal y la longitud de la cadena polimetínica condicionan la separación energética entre los estados excitados S_2 - S_1 , por ello, estas fueron consideradas como las variables estructurales de las cianinas que se deben tener en cuenta para el diseño de sistemas que contengan este tipo de moléculas. Con base en éstas se sintetizó una cianina (CI-TC7) que también mostró tiempos de

relajación lo suficientemente largos ($\tau_{S_2} = 3.1 \pm 0.3$ ps), como para que esta cianina pueda usarse como parte de sistemas moleculares que pretendan usar la energía del estado S_2 . Para esta cianina también se determinó la energía relativa entre estados excitados y la constante de desactivación por conversión interna ($\Delta E_{S_1-S_2} = 8,482 \text{ cm}^{-1} \cdot 1.051 \text{ eV}$ y $\ln(k_{CI}) = 32.3$). Estos datos se compararon con los de las otras cianinas usadas en la construcción de la gráfica de correlación entre k_{CI} y $\Delta E_{S_1-S_2}$, evidenciando que se ajustan también a la ley de la diferencia de energías entre estados excitados para desactivaciones no radiativas (*Energy Gap Law*).

6) Con los experimentos realizados con el sistema molecular IR-ANT se demostró que es posible usar la mayor energía relativa de los estados EEE superiores S_2 de cianinas. La nueva molécula se sintetizó en el Laboratorio de Espectroscopia Laser del Instituto de Química, bajo la guía de las variables estructurales aisladas por este estudio. Debido a que el sistema IR-ANT está constituido por la cianina IR780 y un cromóforo derivado de antraceno (ANT), son las propiedades de la IR780 las que permiten que el proceso ocurra, principalmente por poseer tiempos de vida largos del estado superior S_2 ($\tau_{S_2} \approx 1.4$ ps y $k_{CI} = 71.4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$). El cromóforo ANT permitió detectar la fotorespuesta final. La demostración incluyó la excitación a EEE superiores S_2 por procesos 2PA y la rápida generación de un cambio químico irreversible (generación *in situ* de un cromóforo altamente fluorescente) que fue monitoreado por técnicas espectroscópicas. Esta cianina funcionó como antena molecular que absorbe simultáneamente dos fotones de la región infrarroja, tiene un coeficiente δ_{2PA} de 460 ± 70 unidades de GM, es una cianina fotoestable y permitió comprobar la ley EGL ($\Delta E_{S_1-S_2} = 8,110 \text{ cm}^{-1}$ y $\ln(k_{CI}) = 11.9$).

7) La conclusión general de este trabajo es que se midieron directamente los eventos desencadenados después de la excitación (monofotónica y 2PA) para un conjunto de cianinas, cuantificando los tiempos de decaimiento del estado emisor atípico S_2 y aislando las variables estructurales más importantes que permiten modular la constante k_{CI} en estos compuestos polimetínicos tipo cianinas simétricas. Moléculas con constantes τ_{S_2} de picosegundos abren la posibilidad de usar la mayor energía ($\sim 1.1 \text{ eV}$, $8,870 \text{ cm}^{-1}$) disponible en estos singuletes superiores respecto al estado fluorescente S_1 , en

aplicaciones donde intervengan procesos desde estados S_n ($n > 1$) que han sido excitados por medio de procesos de absorción bifotónica (2PA), como por ejemplo en terapia fotodinámica, microscopia de fluorescencia de alta resolución, almacenamiento óptico de información y antenas bifotónicas moleculares. La Figura 5.2 es un resumen de lo investigado en esta tesis de doctorado.

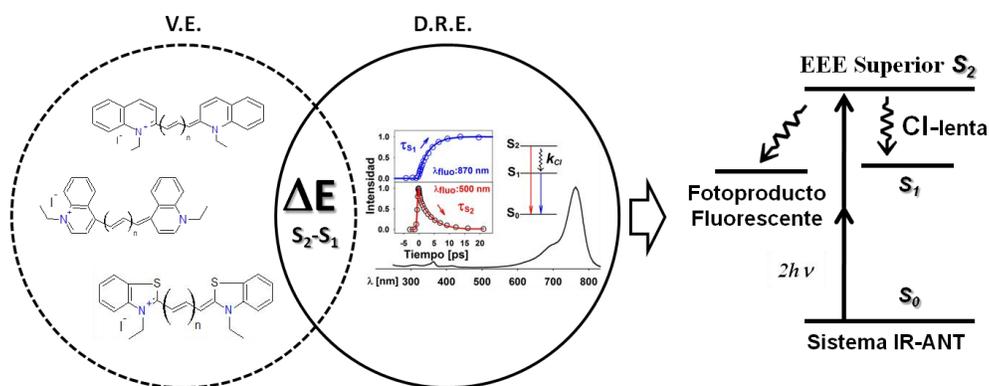


Figura 5.2. Esquema para las conclusiones de esta investigación. A partir de todas las moléculas fue posible aislar las variables estructurales (V.E.) para el diseño de cianinas simétricas de tiempos de vida largos del EEE superior S_2 . El uso de pulsos laser de femtosegundos y la técnica de suma de frecuencias permitieron el estudio directo de la dinámica de relajación electrónica (D.R.E) de los estados excitados superiores, cuantificando la magnitud de las constantes k_{CI} para las cianinas de geometría coplanaria. Con base en ambos conjuntos de datos se determinó que la gran diferencia en energía entre estados excitados $\Delta E_{S_2S_1}$, es la responsable de la lenta desactivación del estado superior. Éstos resultados se utilizaron para sintetizar una cianina (CI-TC7) y un sistema molecular (IR-ANT) con los cuales se demostró que es posible hacer uso de la mayor energía del estado excitado superior S_2 (relativa al S_1) en eventos de fotodisociación primarios, antes que esta energía se pierda por conversión interna y relajación vibracional. La fototransformación de la molécula IR-ANT por procesos 2PA generó un compuesto altamente fluorescente que fue cuantificado por diversas técnicas espectroscópicas.

Referencias

- (1) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* 1950, 9, 14-19
- (2) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH: New York, 1995
- (3) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings Pub. Co., 1978
- (4) Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* 1970, 18, 145-164

ANEXO 1: LÁSER DE PULSOS ULTRACORTOS

En este anexo se describen las generalidades del láser, así como el sistema de pulsos ultracortos empleado en el laboratorio de espectroscopia láser donde se desarrolló esta investigación.

A1. Principios del sistema láser¹⁻²

El láser es el componente principal de los sistemas espectroscópicos que permiten medir los eventos ultrarrápidos que le ocurren a los estados excitados de las moléculas. La palabra láser es un acrónimo derivado del inglés “*Ligth Amplification Stimulated Emission of Radiation*”, que significa amplificación de luz por emisión estimulada de radiación. El láser ha tenido un gran impacto en la ciencia, ingeniería, comunicaciones y la industria desde su creación en 1960, tanto que hoy día están presentes en muchas actividades cotidianas. Las propiedades más importantes de los láseres son su coherencia, direccionalidad, colimación, monocromaticidad, intensidad y polarización. A continuación se darán unas breves definiciones de cada uno de estos conceptos. La coherencia se refiere a que la onda electromagnética que describe a la radiación láser guardará una relación de fase constante de manera que si se conoce el valor del campo eléctrico en un punto es posible predecir qué valor tendrá en cualquier otro punto. La direccionalidad y colimación se refieren a que el haz viajará en la misma dirección de forma paralela y sin aumentar el diámetro del mismo. Que un láser sea monocromático indica que la longitud de onda de éste estará definida en un ancho espectral de unos pocos nanómetros. La intensidad de un láser (técnicamente irradiancia) es la cantidad de fotones por unidad de tiempo y de área. La polarización implica que las componentes vectoriales eléctricas de la onda electromagnética están polarizadas en un plano únicamente. Como puede verse en la Figura A1.1 un sistema láser contiene tres componentes básicos:

- 1) *Medio activo*: es un material que permite amplificar la luz por medio del proceso de emisión estimulada.
- 2) *Cavidad*: consiste en dos espejos que forman un resonador óptico en donde la luz viaja de extremo a extremo pasando tantas veces como sea necesaria para la amplificación.

- 3) *Bombeo*: Es la fuente de energía encargada de invertir la población en el medio activo.

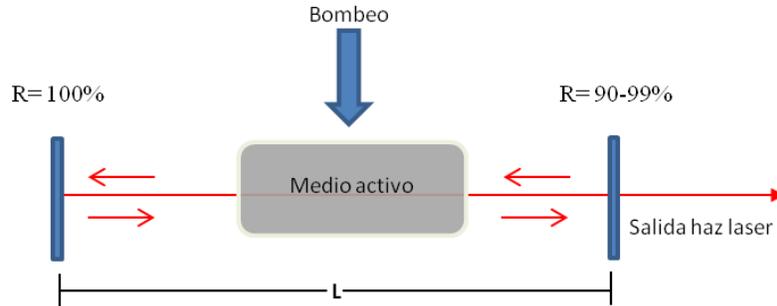


Figura A1.1. Esquema de un láser donde se muestra la cavidad, el medio activo y el bombeo. L es la longitud de la cavidad. R es el porcentaje de reflectancia de los espejos de la cavidad.

Para que el láser funcione se deben generar diversos estados excitados, los cuales después decaerán por medio de emisión estimulada de la radiación. Los coeficientes de Einstein ponderan la probabilidad de transición entre estados excitados y son los que permiten entender el fenómeno de emisión estimulada. Considerando el diagrama mostrado en la Figura A1.2, que corresponde a dos niveles de energía para un átomo. La probabilidad de que se dé la transición por absorción de la onda electromagnética está dada por B_{mn} mientras que la probabilidad de que el átomo excitado pierda energía y regrese a su estado fundamental emitiendo un fotón de manera espontánea está dada por A_{nm} .

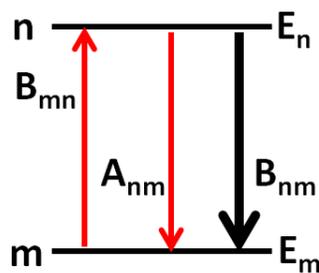


Figura A1.2. Diagrama de energía para un átomo de dos niveles m y n , donde se muestran los coeficientes de Einstein para la emisión estimulada A_{nm} , la absorción estimulada B_{mn} y la emisión espontánea B_{nm} .

Einstein encontró que era posible la existencia de otro proceso de relajación que dependía de que la frecuencia de la radiación fuese cercana a la condición de resonancia: $\hbar\omega = E_n - E_m$. Para un conjunto de N átomos con niveles de energía n y m que ha sido irradiado

por una onda electromagnética de energía $\hbar\omega$, existirá un número N_m de átomos en el nivel de mínima energía y un una cantidad N_n de átomos en el estado excitado. La conservación de la energía para los procesos de absorción y relajación implica una relación entre las poblaciones de los estados y las probabilidades de transición como se muestra en la Ecuación A1.1:

$$N_m B_{mn} I(\omega) = N_n B_{nm} I(\omega) + N_n A_{nm} \quad \text{Ecuación A1.1}$$

Aplicando las leyes de Boltzmann a la ecuación anterior, a una temperatura T , se puede obtener la siguiente relación entre los tres coeficientes de Einstein:

$$B_{mn} I(\omega) e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} = B_{nm} I(\omega) + A_{nm} \quad \text{Ecuación A1.2}$$

Con base en este resultado y junto a la ecuación que describe la distribución de frecuencias en un cuerpo negro propuesta por Max Planck, Einstein relacionó los coeficientes B_{nm} y B_{mn} , A_{mn} demostrando que $B_{mn} = B_{nm}$ y que $A_{nm} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} B_{nm}$. Este investigador encontró que la probabilidad de emisión estimulada era estrictamente igual a la probabilidad de absorción y que el fotón emitido tenía la misma energía, dirección y fase del fotón incidente. También dedujo desde esta ecuación que si se conocía la probabilidad de transición por absorción de fotones se podía determinar las otras dos probabilidades. Ahora bien para sistemas de N átomos, la emisión estimulada requiere de la condición de inversión de la población. Considerando que las poblaciones por unidad de volumen en cada nivel de energía son N_1 y N_2 , con energías E_2 y E_1 respectivamente. Cuando la onda de intensidad $I(\omega)$ y con la frecuencia $\hbar\omega = E_2 - E_1$, irradia al medio activo se produce un cambio relativo entre las poblaciones de ambos estados. El balance de energía para la n - variación de fotones en un espesor x esta dado por:

$$\frac{dn}{dx} = (N_2 - N_1)b_{12}n + a_{21}N_2 \quad \text{Ecuación A1.3}$$

Donde b_{12} y a_{21} están relacionados a los coeficientes de Einstein por cantidades constantes. Al despreciar la emisión espontanea b_{12} e integrar respecto a dx , se obtiene que

el número de fotones en función del espesor por donde se propaga la onda electromagnética queda determinado por la ecuación:

$$n(x) = n_0 e^{(N_2 - N_1) b_{12} x} \quad \text{Ecuación A1.4}$$

Donde n_0 es el número de fotones que inciden en el material. Si para las poblaciones de estados se cumple que $N_2 > N_1$ entonces se tiene una situación de “inversión” de la población. En este caso cada fotón generado por emisión estimulada desde el estado N_2 desencadenará subsecuentes emisiones del mismo tipo, de manera que la amplificación neta es exponencial. Sin embargo éste proceso de amplificación en cascada no es del cien por ciento, debido a que existen pérdidas por emisión espontánea y por reabsorción de fotones por el medio activo. Para que la inversión de la población sea un proceso que se pueda conseguir en la práctica, se requiere de sistemas de más de dos niveles. En la actualidad los medios activos de los equipos láser involucran un gran número de transiciones vibroelectrónicas entre el estado fundamental y los estados excitados y diversos procesos de emisión y relajación no radiativa entre estos. Con el esquema simplificado de cuatro niveles de la Figura A1.3 se pueden entender los procesos de inversión de la población, bombeo óptico y amplificación de la radiación en los láseres de estado sólido modernos.

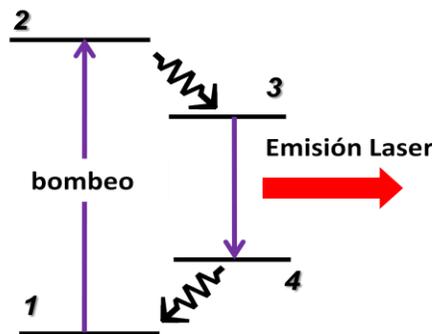


Figura A1.3. Esquema para un láser de cuatro niveles de energía.

El funcionamiento de un láser de cuatro niveles es como sigue: el nivel de energía 2 es alcanzado por absorción de fotones por parte del estado fundamental denotado por 1. El haz de bombeo debe ser lo suficientemente energético y operar en modo continuo para asegurar

que se pueble eficientemente el estado 2. Éste último estado decae por canales no radiativos hacia el nivel 3, en una escala de tiempo de unos pocos femtosegundos. El estado 3 decae por emisión espontánea de fotones hacia el nivel de energía 4, y adicionalmente en este proceso alguno de los tantos fotones emitidos queda atrapado en la cavidad de manera que al pasar varias veces por el medio activo genera una cascada de emisiones estimuladas y con ello emisión láser. Para finalizar el ciclo de cuatro niveles, el estado 4 retorna al estado fundamental por procesos no radiativos tal y como le ocurre al estado 2. Este ciclo se repite las veces que sean necesarias de manera que cada vez se alcanza una mayor amplificación. La importancia de este sistema de cuatro niveles es que permite que siempre haya un exceso de estados excitados del nivel 3 respecto al nivel 4 gracias a las rápidas desactivaciones no radiativas que le ocurren a los estados 2 y 4, y al bombeo óptico que constantemente promueve el estado fundamental al estado excitado 2 asegurando que se consiga fácilmente la inversión de la población.

A2. Sistema de pulsos ultracortos¹⁻³

El sistema láser de pulsos ultracortos consiste en varios equipos láser acoplados por medio de los cuales se obtienen pulsos de radiación electromagnética de corta duración, longitud de onda y energía adecuadas para realizar los experimentos de espectroscopia con resolución temporal de femtosegundos. Los componentes básicos de este tipo de sistemas son el oscilador de Titanio-Zafiro y el amplificador regenerativo.

A2.1. El oscilador de Titanio-Zafiro

Este tipo de láser es el responsable de la generación de pulsos ultracortos en la escala de femtosegundos. Es un láser de estado sólido que es sintonizable aproximadamente en el rango de 680 a 1100 nm, teniendo su máximo de emisión en 800 nm (ver Figura A1.4). Este láser es del tipo de cuatro niveles en los que la emisión estimulada ocurre desde estados vibrolelectrónicos que se relajan por transiciones no radiativas. Como todo láser el oscilador de Titanio-Zafiro (Ti:zafiro) empleado en esta investigación tiene como componentes una cavidad denominada resonador óptico, un medio activo que en este tipo de láser es un cristal de zafiro (Al_2O_3) dopado con impurezas de Ti^{+3} , y un haz de bombeo de alta energía (5 w, $\lambda = 527$ nm) encargado de generar la inversión de la población en el

crystal. El haz de bombeo irradia al cristal cerca a su máximo de absorción (ver Figura A1.4) y la emisión resultante del cristal corresponde al intervalo de longitudes de onda donde es posible generar los procesos de emisión estimulada y subsecuentemente los pulsos ultracortos de femtosegundos.

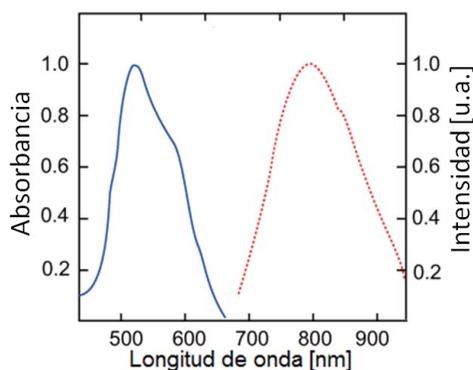


Figura A1.4. Espectros de absorción (azul) y emisión (rojo) para el cristal de Titanio-Zafiro

El diseño óptico de un oscilador incluye los espejos de alta reflectancia y el acoplador de salida los cuales definen la longitud de la cavidad. Adicionalmente se requiere de prismas, lentes, espejos y el cristal de Ti:Zafiro. El arreglo óptico del oscilador se muestra en la Figura A1.5.

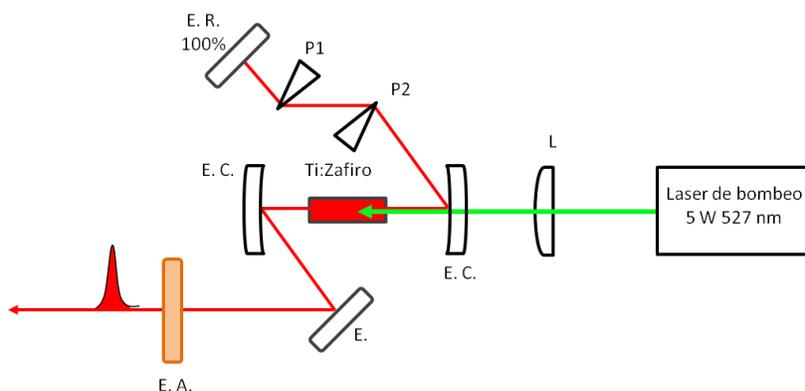


Figura A1.5. Diagrama del oscilador del laboratorio de espectroscopia láser. E.R: espejo retroreflector, E: espejo, E.C: espejo cóncavo, L: lente, E.A: espejo acoplador de salida, Ti-zafiro: cristal de titanio zafiro.

El resonador óptico (la cavidad) está constituido por un par de espejos donde uno es totalmente reflectante ($R = 100\%$) y el otro transmite un pequeño porcentaje de la luz láser

($R = 99\%$). Dentro de la cavidad la emisión láser contiene una gran cantidad de ondas electromagnéticas estacionarias de una determinada frecuencia que coexisten juntas. Estas ondas son conocidas como los modos longitudinales de la cavidad. De manera que solo podrán ser estables aquellos que cumplan con un número entero de mitades de longitudes de onda:

$$n \frac{\lambda}{2} = L \quad \text{Ecuación A1.5}$$

Dentro de la cavidad se pueden generar pulsos ultracortos de femtosegundos (10^{-15} s) por medio de la técnica de amarre de modos (mode-locking en inglés). Ésta se explicará enseguida. En un láser los modos longitudinales oscilan de forma independiente porque sus fases son aleatorias $\Delta\phi = f(t)$, pero si estas se ajustan a una magnitud constante, entonces en principio podrán acoplarse una gran cantidad de modos longitudinales. La interacción constructiva entre los modos acoplados genera un tren de pulsos láser cuyo periodo esta descrito por la ecuación:

$$T = \frac{2L}{c} \quad \text{Ecuación A1.6}$$

Donde L es la distancia de la cavidad del oscilador óptico y c la velocidad de la luz. La cantidad de modos longitudinales (N) que pueden acoplarse, depende del ancho de banda espectral $\delta\lambda$ de la emisión del láser que se esté amplificando (Figura A1.4), según la relación $N = 4L\delta\lambda/\lambda_0^2$, donde λ_0 es la longitud de onda central de la banda. Entre mayor sea el número N de modos acoplados el pulso tendrá menor duración. Para un pulso láser cuya componente eléctrica esta descrita por la ecuación $E(t) = \frac{E_0}{\tau} e^{-t/2\tau^2}$ y cuya transformada de Fourier permita obtener una distribución espectral gaussiana de la forma $E(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} e^{-\tau^2(\omega-\omega_0)^2/2}$ se cumplirá la relación:

$$\Delta\tau_p = \frac{0.441}{\Delta\nu_{FWHM}} \quad \text{Ecuación A1.7}$$

Donde $\Delta\nu_{FWHM}$ es la diferencia de frecuencias a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés Full Width Half Maximum) de los modos longitudinales primero y último. Si esta relación A1.7 aplica para el pulso se dice que éste está limitado por transformación. De la ecuación anterior se puede deducir que a mayor cantidad de modos longitudinales acoplados, mayor el ancho espectral y por lo tanto el pulso láser tendrá menor duración.

Dentro del oscilador el amarre de modos se consigue por medio del efecto Kerr. Este tiene lugar en el cristal de Ti:Zafiro (ver Figura A1.5) debido a que a altas intensidades de radiación electromagnética este cristal actúa como un lente que permite la automodulación de la fase de los diferentes componentes longitudinales de la emisión láser, condición sin la cual el amarre de modos es imposible. El efecto Kerr se fundamenta en la dependencia que tiene del índice de refracción $n(I)$ con respecto a la intensidad I :

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad \text{Ecuación A1.8}$$

Con n_0 como el índice de refracción del cristal y n_2 como el índice de refracción para procesos de óptica no lineal a altas intensidades. El índice n_2 es una constante con una magnitud de $10^{-15} \text{cm}^2 \text{W}^{-1}$. El proceso que ocurre con la radiación que se propaga e interacciona dentro del cristal de Ti:zafiro implica que el perfil gaussiano de intensidad de las ondas electromagnéticas colapsen en el centro más que en los extremos, como si fuese una lente óptica que reduce la cintura del haz láser tal y como se muestra a manera de esquema en la Figura A1.6. La descripción del fenómeno de amarre de modos a partir de las ecuaciones de ondas electromagnéticas, implica que la fase de estas deberá estar modulada. El pulso puede ser descrito por la Ecuación A1.9:

$$E(t) = A(t) \exp i\{\omega_0 t - k_0 z\} \quad \text{Ecuación A1.9}$$

Donde $A(t)$ es el factor de amplitud dependiente del tiempo, y la exponencial acarrea la fase a una frecuencia central ω_0 y con número angular k_0 .

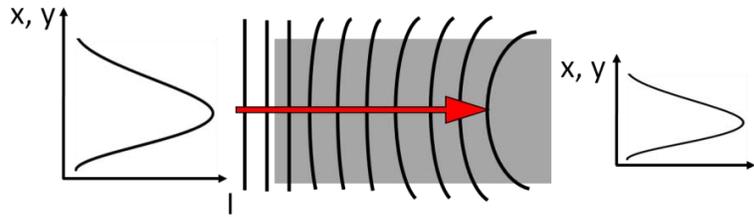


Figura A1.6. Efecto Kerr para ondas electromagnéticas que interactúan dentro del cristal de Ti:Zafiro

La fase temporal del pulso se puede modular debido a la dependencia de k_0 respecto al índice de refracción según la ecuación $k_0(n) = \frac{\omega_0}{c}(n_0 + n_2 I(t))$, donde c es la velocidad de la luz. Si se sustituye la Ecuación A1.9 y derivando respecto a la fase se obtiene una relación para la frecuencia del pulso que depende de la intensidad instantánea:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0 n_2 z}{c} \frac{dI(t)}{dt} \quad \text{Ecuación A1.10}$$

El término $dI(t)/dt$ es el que describe las diferentes componentes espectrales que son generadas por el efecto Kerr a la derecha e izquierda de la frecuencia central ω_0 . Operacionalmente en el oscilador el amarre de modos se consigue por el esquema de ranura blanda con la cavidad diseñada de manera que se incluya la lente adicional que se genera por el efecto Kerr. El cristal de Ti:Zafiro se ubica dentro de dos espejos cóncavos (Figuras A1.7 y A1.5) y es irradiado por un haz de bombeo continuo de suficiente intensidad para generar una situación de autoenfoco Kerr previa al amarre de modos. Cuando el láser inicia su funcionamiento los diversos modos longitudinales presentan fases aleatorias, y la emisión es dominada por un solo modo longitudinal, es la situación de “haz baja intensidad” de la Figura A1.7.

Conforme la emisión estimulada aumenta la intensidad también lo hace, y como el enfoque de los espejos está dentro del cristal se llega a una situación de alta intensidad (Figura A1.6) que puede inducir el efecto de autoenfoco Kerr. La apertura en el esquema de ranura blanda no es un dispositivo físico como el de la Figura A1.7, sino que es el mismo cristal que por medio del autoenfoco Kerr se encarga de que algunos modos cercanos a la

frecuencia central ω_0 sean los que se amplifiquen en procesos de ida y vuelta dentro de la cavidad.

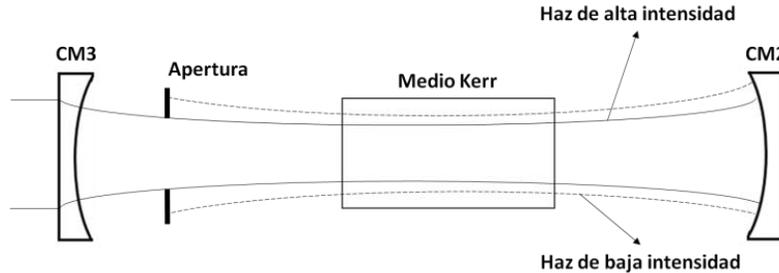


Figura A1.7. Oscilador de ranura blanda donde se muestra el efecto Kerr a altas intensidades, con lo cual se automodula la fase de la emisión estimulada y se consigue que el láser sea pulsado. El medio Kerr es el cristal de Titanio:zafiro. CM2 y 3 son los espejos cóncavos que hacen parte de la cavidad. La apertura esta puesta de manera pedagógica para significar que no todos los modos sobreviven en la cavidad.

Para conseguir que el láser empiece a emitir radiación pulsada se requiere una perturbación de la cavidad, que consiste en mover ligeramente un espejo o un prisma dentro del camino óptico del haz, con lo cual se consigue la automodulación de la fase gracias al efecto Kerr que ocurre dentro del cristal de Ti:zafiro.

A2.2. GDD y dispersión temporal de pulsos ultracortos

Los componentes espectrales de los pulsos láser ultracortos del oscilador experimentan dispersión temporal cuando atraviesan cualquier material durante su camino óptico. Esta dispersión es debida a que las diversas frecuencias que componen el pulso experimentan un índice de refracción diferente en cada componente óptico, haciendo que se retrasen. Para corregir este efecto se usa el método de la dispersión de retardo de grupo GDD (por sus siglas en inglés Group Delay Dispersion), donde se tiene en cuenta que el campo eléctrico $E(t)$ de un pulso limitado por transformación es la suma de muchos modos longitudinales que se pueden expresar como la integral:

$$E(t) = \int E(\omega) \exp[i(\omega t + \varphi(\omega))] d\omega \quad \text{Ecuación A1.11}$$

Donde $\varphi(\omega)$ es la fase de cada componente espectral. Un desarrollo en series de potencial de Taylor permite expresar la fase espectral en función de la frecuencia central ω_0 , según la Ecuación A1.12:

$$\varphi(\omega) = \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6}(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad \text{Ecuación A1.12}$$

Donde los símbolos φ'_{ω_0} , φ''_{ω_0} , φ'''_{ω_0} son la primera, segunda y tercer derivadas de la fase espectral evaluadas en la frecuencia central ω_0 . Al sustituir $\Delta\omega_p = \omega - \omega_0$ en la Ecuación A1.12 y en la ecuación A1.11, la ecuación del campo eléctrico se puede reescribir como:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp \left[i \left((\omega_0 + \Delta\omega_p)t + \varphi(\omega_0) + \varphi'_{\omega_0} \Delta\omega_p + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} (\Delta\omega_p)^2 + \frac{\varphi'''_{\omega_0}}{6} (\Delta\omega_p)^3 + \dots \right) \right] d\omega \quad \text{Ecuación A1.13}$$

El término $\exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))]$ puede factorizarse y sacarse de la integral. Los términos φ''_{ω_0} , φ'''_{ω_0} y las derivadas de orden superior pueden eliminarse para reescribir la ecuación del campo eléctrico que representa un pulso limitado por transformación como:

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] * \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp[i\Delta\omega_p(t + \varphi'_{\omega_0})] d\omega \quad \text{Ecuación A1.14}$$

Ahora al redefinir el origen temporal del pulso como $(t + \varphi'_{\omega_0})$ tenemos:

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| \quad \text{Ecuación A1.15}$$

En la ecuación anterior el valor absoluto de la primera derivada $|\varphi'_{\omega_0}|$ es denominado como el retraso de grupo τ_g . Si un pulso recorre un material óptico de una distancia L la fase espectral $\varphi(\omega)$ se debe expresar como $\varphi(\omega) = -k(\omega)L$, de manera que el retraso de grupo τ_g en función de $k(\omega)$ se determinar cómo:

$$\tau_g = |\varphi'_{\omega_0}| = k'_{\omega_0} L = \frac{dk(\omega_0)}{d\omega} L \quad \text{Ecuación A1.16}$$

Ahora la velocidad de grupo V_g se define como:

$$V_g = (k'_{\omega_0}(\omega))^{-1} = \frac{c}{\eta(\omega_0)} \left(1 + \frac{\omega}{\eta(\omega)} \frac{d\eta(\omega_0)}{d\omega} \right) \quad \text{Ecuación A1.17}$$

Si se incluye la segunda derivada en $E(t)$ de la ecuación 4, esta se puede expresar como:

$$E(t) = \exp[i(\omega_0 t + \varphi(\omega_0))] * \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) \exp \left[i \Delta\omega_p \left(t + \varphi'_{\omega_0} + \frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p \right) \right] d\omega \quad \text{Ecuación A1.18}$$

En la Ecuación A1.18 se observa que cada componente espectral tiene un retraso que depende de su frecuencia debido al término $\frac{\varphi''_{\omega_0}}{2} \Delta\omega_p$. La segunda derivada φ''_{ω_0} de la fase espectral $\varphi(\omega_0)$ se conoce como dispersión de retardo de grupo GDD. Considerando que el pulso presenta componentes espectrales de mayor y menor frecuencia que podemos etiquetar como ω_2 y ω_1 respectivamente, la dispersión que ocurre naturalmente cuando el pulso atraviesa cualquier componente óptico le imprime dispersión de retardo de grupo positiva (GDD^+), porque la componente de menor frecuencia recorre mayor distancia. Las unidades de GDD son de tiempo al cuadrado (fs^2 o ps^2). Esto significa que las componentes de mayor frecuencia ω_2 se retrasarán temporalmente respecto a las de menor frecuencia, como se muestra en la siguiente Figura A1.8.

Si el valor de φ''_{ω_0} es significativo el pulso se expande a una duración temporal muy grande, y puede llegar a una situación donde deje de ser limitado por transformación. La dispersión GDD^+ es importante cuando los pulsos son menores a 100 fs. La dispersión de retardo de grupo negativa (GDD^-) se emplea para que las componentes espectrales del pulso de menor frecuencia recorran una menor distancia, de manera que se recuperen las propiedades temporales del pulso. En el oscilador se usan un par de prismas (P1 y P2 de la Figura A1.5) que imprimen GDD^- con el fin de comprimir el pulso y recuperar su duración temporal. En

seguida se mostrará cómo se usan las GDD positivas y negativas para trabajar con los pulsos en el sistema de amplificación.

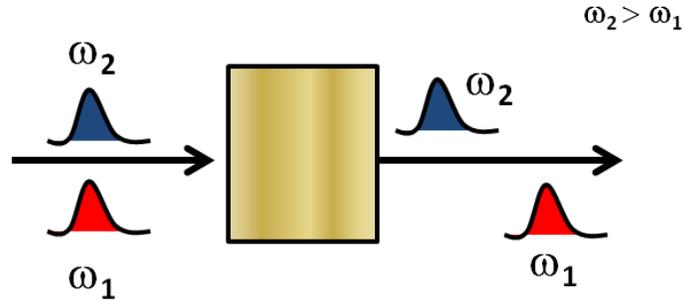


Figura A1.8: Retraso temporal de la componente de mayor frecuencia ω_2 respecto a ω_1 para cuando un pulso pasa por cualquier material ópticamente activo.

A.2.3. Amplificador regenerativo

El amplificador regenerativo es un sistema que permite aumentar la energía e intensidad instantánea de los pulsos ultracortos en un factor de aproximadamente 10^5 . Este equipo está dividido en tres secciones, a saber un expensor temporal del pulso, un amplificador de la energía del pulso y un compresor temporal de los pulsos, dispuesto en un arreglo óptico como se muestra esquemáticamente en la Figura A1.9.

El expensor de pulsos contiene un arreglo óptico compuesto por rejillas de difracción, lentes (o un espejo cóncavo) y espejos reflectantes, que permite alargar temporalmente el pulso evitando que la alta intensidad instantánea del pulso dañe los elementos ópticos del sistema láser. Se dice que el pulso es expandido cuando pasa de la escala de femtosegundos a cientos de picosegundos, gracias al efecto de dispersión positiva (GDD^+) que genera el arreglo antiparalelo de las dos rejillas y el telescopio en medio de éstas, como se observa en la Figura A1.9. Los pulsos que entran al expensor conservan la misma frecuencia de repetición y la misma energía por pulso, pero salen de este hacia el amplificador con una duración de 300 ps. La dispersión de retardo de grupo puede ser cuantificada experimentalmente en el arreglo óptico, por medio de la siguiente ecuación:

$$GDD = \frac{8\pi^2 c}{\omega_0 d^2 \cos^2 \beta} (2f - 2s) \quad \text{Ecuación A1.19}$$

Con ω_0 como la frecuencia angular central del pulso, c la velocidad de la luz, d es el periodo de la rejilla en metros, β es el ángulo de difracción para la longitud de onda central, f es la distancia focal del telescopio y s es la distancia entre las lentes y la rejillas de difracción.

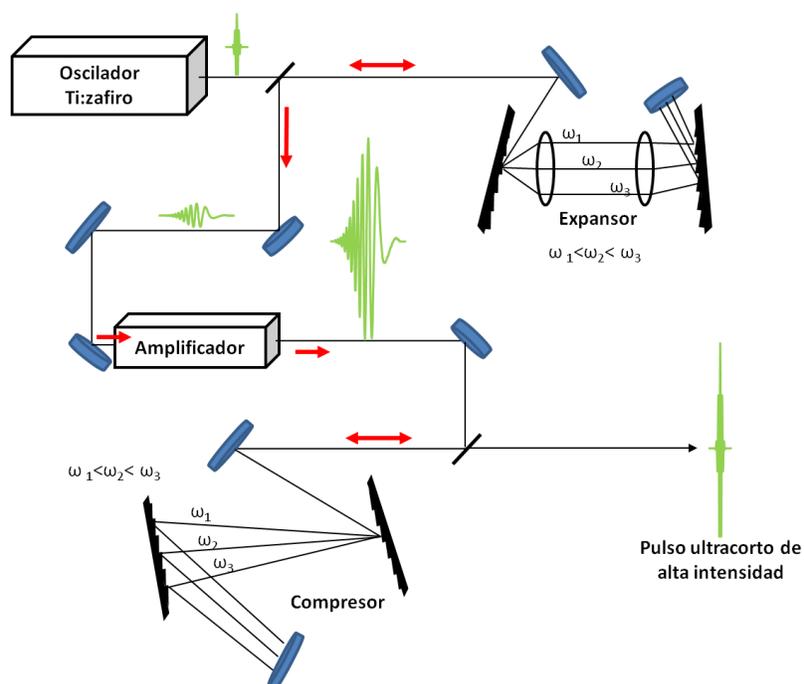


Figura A1.9. Esquema del amplificador regenerativo usado en esta tesis. Se muestran las tres secciones correspondientes al expansor, amplificador y compresor de los pulsos.

Para aumentar la energía del pulso se usa el amplificador. Cada uno de los pulsos que viene del oscilador tiene una energía de algunos nJ, los cuales deben ser amplificados para tener pulsos de energía adecuada para desarrollar diversos experimentos espectroscópicos con resolución temporal. La Figura A1.10 muestra el sistema de amplificación para los pulsos ultracortos usado en esta tesis, el cual incluye un cristal de Ti:zafiro, un par de dispositivos optoelectrónicos denominados celdas pockels, un plato de retardo de onda de $\lambda/4$, un polarizador por reflexión y varios espejos.

El funcionamiento del amplificador es como sigue: El cristal es bombeado con el segundo armónico de un láser de Nd:YAG en 527 nm, de 5 W de potencia y con pulsos de 150 ns,

con el fin de conseguir la inversión de la población necesaria para la emisión estimulada. De todos los pulsos que provienen del oscilador solamente se selecciona uno para ser amplificado. El pulso semilla entra al amplificador cuando es reflejado por una de las caras del cristal de Ti:zafiro hacía el espejo E1 gracias al arreglo en ángulo de Brewster. Cuando a la celda pockels CP1 se le aplica un voltaje adecuado ésta actúa como un retardador de ondas de $\lambda/4$, de manera que junto con el plato de retardo de onda de $\lambda/4$ tiene un efecto total de no cambiar la polarización horizontal del pulso semilla ($4 \times \lambda/4 = \lambda$). En esta situación el pulso se dirige al cristal donde es amplificado por emisión estimulada, y además es refractado hasta que sale por la otra cara del cristal rumbo hacia el polarizador, la celda pockels CP2 y el espejo E2. Con la celda Pockels CP2 apagada la polarización del pulso se conserva y el polarizador no tiene efecto sobre esta. En esta situación el pulso semilla queda atrapado en la cavidad del amplificador entre los espejos E1 y E2 de manera que al pasar varias veces por el medio de amplificación (cristal de ti:zafiro) se aumenta su energía muchas veces por emisión estimulada.

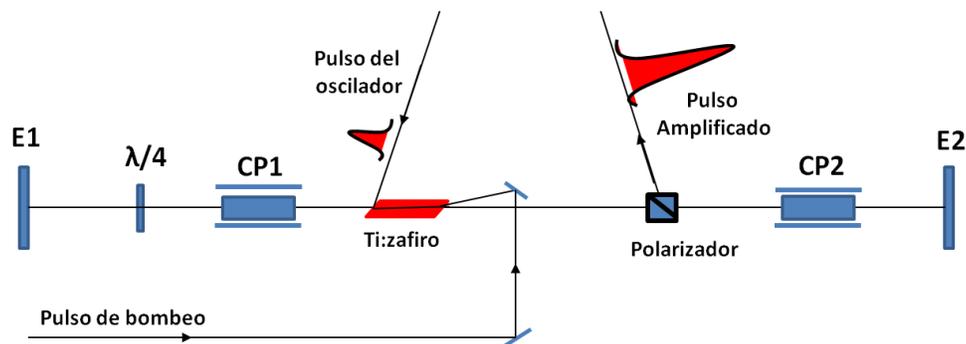


Figura A1.10. Esquema del arreglo óptico del amplificador de pulsos ultracortos usado en esta investigación.

Cuando se apaga la celda pockels CP1 el pulso que viene desde el cristal cambia su polarización a 90° por efecto de pasar dos veces por el plato de retardo de $\lambda/4$ gracias a la reflexión en E1. Siguiendo su trayectoria de retorno hacia el cristal el pulso semilla interacciona con éste amplificándose por última vez, pasa por el polarizador y con la celda pockels CP2 encendida (actuando como retardador de onda de $\lambda/4$) cambia su polarización a 90° ($\lambda/4 + \lambda/4 = \lambda/2$, porque pasa dos veces por CP2) con lo que de retorno al polarizador después de reflejarse en E2 sale de la cavidad. En el amplificador el número de pasos

requeridos para aumentar la energía del pulso semilla es función del tiempo de ida y regreso dentro de la cavidad (espejos E1 y E2). La energía de haz semilla sigue la forma del pulso de bombeo de manera que justo en el máximo de intensidad de este es que se tiene la mayor ganancia en la amplificación, lo cual se consigue aproximadamente a los 20 pasos. Cuando se alcanza un aumento en energía de un millón de veces, este pulso se deja salir de la cavidad y se envía hacia el compresor.

Por medio del arreglo óptico del compresor que se muestra en la Figura A1.9, es posible recuperar la duración temporal del pulso que ha sido amplificado en energía. Las rejillas de difracción que están en disposición paralela hacen posible que las componentes espectrales de menor frecuencia ω_1 del pulso, recorran distancias menores implicando que el pulso se comprime porque se le aplica GDD⁻. Debido a esto se considera que este proceso es el inverso al usado en el expansor temporal de pulsos. Operacionalmente la GDD negativa del arreglo óptico del compresor se puede calcular con la expresión:

$$GDD = \frac{-8\pi^2 c}{\omega_0^3 d^2} \times \frac{1}{\left\{1 - \left[\text{sen}\alpha - \left(\frac{\lambda_0}{d}\right)\right]^2\right\}^{3/2}} \times Lg \quad \text{Ecuación A1.20}$$

Con ω_0 como la frecuencia angular central del pulso, c la velocidad de la luz, d es el periodo de la rejilla en metros, α es el ángulo de incidencia del pulso respecto a la normal de las rejillas, Lg es la distancia entre las rejillas de difracción y λ_0 es la longitud de onda central del pulso láser.

A.3. Referencias

- (1) Rullière, C. *Femtosecond Láser Pulses: Principles and Experiments*; Springer: New York, 2003.
- (2) Abramczyk, H. *Introduction to Láser Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- (3) Diels, J.-C.; Rudolph, W. *Ultrashort Láser Pulse Phenomena*; Elsevier, Academic Press: San Diego, 2006.

ANEXO 2: COEFICIENTES DE ABSORTIVIDAD MOLAR (ϵ) Y DESPLAZAMIENTOS DE STOKES PARA LAS CIANINAS DE ESTE ESTUDIO

Tabla A2.1. Coeficientes de absorptividad molar (ϵ) de cianinas en etanol

Cianina	$\epsilon \cdot 10^3$ [$M^{-1}cm^{-1}$]	λ_{max} [nm]
2QC1	54 ¹	527
2QC3	130 ¹	606
2QC5	230 ²	715
4QC1	89 ²	596
4QC3	258 ¹⁻²	712
4QC5	236 ²	821
TC3	126 ¹⁻²	562
TC5	223 ²	655
TC7	210 ²	766
Cl-TC7	194 ³	798
IR780	274 ⁴	780
IR-ANT	248 ^a	770

^aDeterminado experimentalmente en esta investigación.

Tabla A2.2. Desplazamientos de Stokes para el estado S_1 de las cianinas investigadas*

Cianina	[eV]	[cm^{-1}]
2QC1	0.186	1500
2QC3	0.165	1330
2QC5	0.026	210
4QC1	0.082	660
4QC3	0.016	130
4QC5	0.014	110
TC3	0.040	320
TC5	0.040	320
TC7	0.038	310
Cl-TC7	0.039	315
IR780	0.040	325
IR-ANT	0.037	300

*En etanol

Referencias

- (1) Tredwell, C. J.; Keary, C. M. Picosecond time resolved fluorescence lifetimes of the polymethine and related dyes. *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 307-316
- (2) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient absorption of symmetrical carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1998**, *114*, 1-21
- (3) Makin, S. M.; Boiko, I. I.; Shavrygina, O. A. Synthesis and investigation of Tricarbocyanines Containing Five and Six membered Rings in the Chromophore. *Russ. J. Org. Chem.* **1977**, *13*, 2440-2443
- (4) Chapman, G.; Henary, M.; Patonay, G. The Effect of Varying Short-Chain Alkyl Substitution on the Molar Absorptivity and Quantum Yield of Cyanine Dyes. *Anal. Chem. Insights.* **2011**, *6*, 29-36

ANEXO 3: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS CIANINAS Cl-TC7 Y EL SISTEMA MOLECULAR IR-ANT

En este anexo se muestran los resultados correspondientes a la síntesis y caracterización de las cianinas Cl-TC7 y IR-ANT. Las cianinas se sintetizaron con la colaboración del Dr. Jesús Rodríguez Romero (IR-ANT) y el Mtro. Rafael López Arteaga (Cl-TC7). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) fueron adquiridos en un equipo Bruker-Avance 300 MHz. Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro FT-IR tensor 27 Bruker. Los equipos para adquirir los espectros de masas fueron un espectrómetro Jeol-The AccuTOF JMS-T100LC (FAB⁺) y un espectrómetro Jeol-The MStation JMS-700 (DART). Para los espectros de UV-Vis y de fluorescencia se usaron equipos Cary-50 y Cary-eclipse (Varian), respectivamente.

A3.1. Cloroheptametincianina Cl-TC7¹⁻²

La cianina simétrica Cl-TC7 se sintetizó por condensación entre las moléculas **1** y **2** cuyas estructuras se muestran en la Figura A3.1.

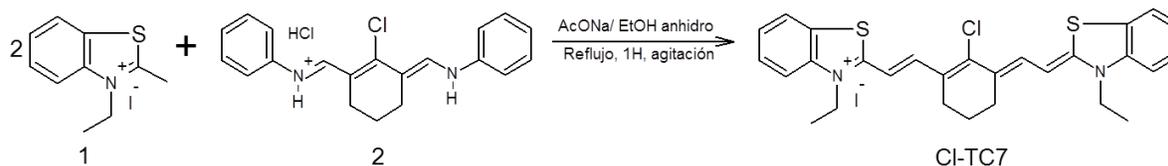


Figura A3.1. Ruta de síntesis para la preparación de la molécula Cl-TC7.

El procedimiento empleado fue el siguiente: se disolvieron 359 mg (1 mmol) de la molécula N-[(3-(anilinmetileno)-2-cloro-1-ciclohexen-1-il]anilina monohidroclorada (**2**) en 15 mL de etanol previamente secado por métodos estándar. A esta solución se le adicionó 344 mg de acetato de sodio anhidro y se agitó hasta disolverlo completamente. En seguida se adicionó lentamente 610 mg (2 mmol) de la especie yoduro de 3-etil-2-metilbenzotiazolil (**1**) dejándose reaccionar a reflujo por 1 hora. El curso de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina sobre placas de silufol-UV₂₅₄ de 0.25 mm de espesor. Al finalizar la reacción ésta se dejó enfriar, se refrigeró a -5 °C y se filtró. El crudo se lavó con

agua desionizada, etanol frío y con éter por varias veces, y luego se secó al vacío, pudiéndose aislar un precipitado. El producto se recristalizó en metanol, etanol y mezcla de disolvente diclorometanol/éter, obteniéndose un polvo fino de color verde. Este procedimiento se repitió tres veces, obteniéndose un rendimiento promedio del 70.3 %. El producto se guardó en la obscuridad en atmósfera de argón. La caracterización de la cianina Cl-TC7 se realizó por técnicas espectroscópicas de RMN y UV-Vis, y por punto de fusión. Para las tres reacciones se obtuvieron resultados comparables con los reportados en la literatura. La Fórmula molecular de ésta cianina es $C_{28}H_{28}ClN_2S_2$, y su peso molecular es de 618.41 g/mol. Los resultados se muestran en la Tabla A3.1 y en los demás párrafos.

Tabla A3.1. Puntos de fusión y rendimientos de reacción para la cianina Cl-TC7

Reacción	% Rendimiento	Punto de fusión* [°C]	**Lit. °C
1	66.7	264-269	
2	75.8	268-270	
3	68.3	267-270	270
Promedio	70.3	266-270	

*Los puntos de fusión fueron determinados en un equipo para puntos de fusión FISHER-JOHNS (Fisher Scientific company) y no están corregidos. **Referencia [2].

Los resultados de RMN para la molécula Cl-TC7 fueron: 1H RMN¹ (300 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ 8.1 (d, 2H), 7.73-7.71 (d, 2H), 7.70-7.65 (d, 2H), 7.55-7.53 (d, 2H), 7.47-7.43 (d, $J=9$ Hz, 1H), 6.48-6.44 (d, 2H), 4.58-4.56 (m, 4H) 2.80-2.79 (d, 4H), 1.39-1.32 (t, 6H) ppm. Por el espectro de absorción se comprobó la existencia de la banda entre 750 y 900 nm en la región infrarroja, la cual es típica para cianinas simétricas altamente conjugadas de siete carbonos metínicos, con un máximo en 799 nm (lit. 800 nm).² EM FAB⁺ m/z 491. $[M]^+$ calculado para $C_{28}H_{28}ClN_2S_2$ m/z 491.1382, encontrado 491.1390, (error +1.5 ppm), ión molecular sin contabilizar el yoduro.

A3.2. Sistema molecular IR-ANT³⁻⁵

El procedimiento general para la preparación de la nueva molécula IR-ANT siguió la ruta de síntesis de cinco etapas mostrada en la Figura A3.2. La primera etapa consistió en la síntesis del compuesto 2-yodoantraceno (**2**)³ mediante la reacción de halogenación del compuesto 2-aminoantraceno (**1**) a través de la formación de la sal de diazonio

correspondiente, utilizando NaNO_2/HCl y agregando posteriormente KI. La segunda etapa fue la reacción entre el etiniltrimetilsilano (Me_3SiCCH) y el compuesto **2**, mediante una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, que permitió obtener el compuesto 2-(antracén-2-il)etinil (**3**).

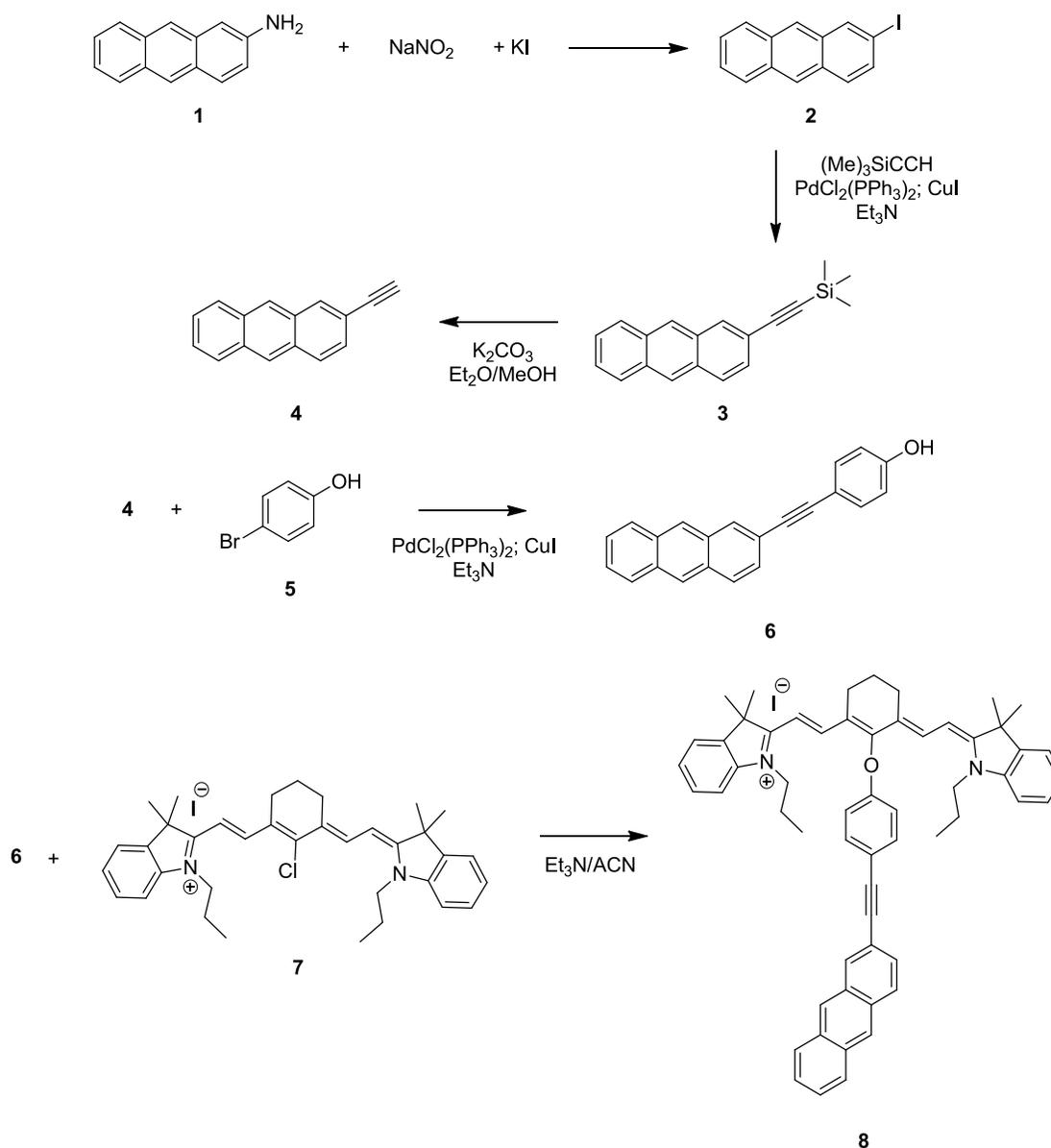


Figura A3.2. Ruta de síntesis para la preparación de la molécula IR-ANT (**8**).

En la tercera etapa el compuesto **3** se hizo reaccionar con K_2CO_3 utilizando una mezcla 50:50 de disolventes metanol/éter etílico, para la desprotección del trimetilsilano y así

sintetizar el compuesto 2-etinilantraceno (**4**). En una cuarta etapa se llevó a cabo la formación del derivado de antraceno **6** (para referirse a este compuesto en todo el texto de la tesis también se usa la clave ANT) mediante la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre el compuesto **4** y el 4-bromofenol (**5**). Finalmente, el compuesto **8** (IR-ANT) se obtuvo mediante la reacción de O-alkilación entre el compuesto **6** y la cianina IR780 (**7**), utilizando trietilamina (Et_3N) como base y acetonitrilo como disolvente. Todos los reactivos y disolventes usados en la síntesis del sistema IR-ANT se adquirieron en la compañía Sigma-Aldrich. La cianina IR780 fue recristalizada desde metanol y todos los demás reactivos se usaron sin purificación posterior. Los disolventes fueron secados y purificados según procedimientos reportados en la literatura.

Cada uno de los productos de las diferentes etapas de la reacción se aislaron y se caracterizaron por RMN ^1H , ^{13}C y bidimensionales (COSY, HSQC and HMBC), espectrometría de masas (FAB^+ y DART), espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental. Para los compuestos **3** y **4** los resultados fueron congruentes con los reportados en la literatura.⁵ El procedimiento detallado de cada etapa de reacción así como la caracterización de cada producto se muestran a continuación.

*2-Yodoantraceno (2):*⁶

A una suspensión de 5.0 g (25.87 mmol) del compuesto 2-aminoantraceno en 100 mL de agua, se le adicionó 2.17 g (59.51 mmol) de ácido clorhídrico. La mezcla se enfrió a una temperatura entre 0 y 5 °C, y luego se le adicionó 1.84 g de NaNO_2 (26.66 mmol), agitando durante 20 minutos. Se generó una suspensión de color rojo a la cual se le agregó 4.64 g de KI (27.95 mmol). La disolución fue agitada durante otros 20 minutos y se llevó a la temperatura del laboratorio. En seguida, la reacción fue calentada hasta reflujo, dejándose reaccionar por 1 hora. Al final de la reacción la fase orgánica se extrajo con 100 mL de acetato de etilo y se lavó con agua (3•100 mL). La mezcla orgánica resultante fue secada Na_2SO_4 anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida. El producto crudo se purificó por columna cromatográfica empacada con silica gel y eluida con hexano. Se obtuvo 1.12 g del compuesto **2** con aspecto de un sólido de color amarillo. El rendimiento de reacción fue del 14%. p.f. = sublima. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.42 (s, 1H), 8.37

(s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.0–7.98 (m, 2H), 7.72 (d, $J=9$ Hz, 1H), 7.65 (dd, $J=9$ Hz $J=3$ Hz, 1H), 7.51–7.46 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 137.1, 133.8, 133.1, 132.2, 129.8, 128.39, 128.36, 126.7, 126.1, 126.0, 125.4, 91.3 ppm. Dos señales de ^{13}C faltantes. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3048 (C-H_{Ar}), 891, 869, 799, 733, 471 (C-I). EM-IE m/z 304. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{I}$, C 55.29; H 2.98; I 41.73. Determinado: C 55.35; H 2.99; I 41.66.

(2-(antracen-2-il)etnil)trimetilsilano (3):⁵

Se preparó una disolución (en atmósfera de N_2) de 1.95 g (6.41 mmol) del compuesto **2**, 0.27 g (0.384 mmol) del catalizador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y 0.011 g (0.446 mmol) de CuI en 31 mL de trietilamina (Et_3N) previamente secada. En seguida, se adicionó 2.52 g (25.65 mmol) de etniltrimetilsilano (Me_3SiCCH) y se agitó por 2 horas a manteniendo la temperatura entre 0 y 5 °C. La reacción fue llevada a 80 °C durante toda la noche. La terminación de la reacción se verificó por medio de placas cromatográficas de silufol-UV₂₅₄. El disolvente fue retirado a presión reducida. El producto crudo se purificó por columna cromatográfica empacada con silica gel y eluida con hexano. Se obtuvo 1.54 g del compuesto **3** con aspecto de un sólido de color amarillo pálido. El rendimiento de reacción fue del 88%. p.f. = 170–171 °C. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.36 (s, 2H), 8.19 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.02–7.96 (m, 2H), 7.92 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.51–7.45 (m, 3H), 0.33 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 132.7, 132.3, 132.2, 131.0, 130.8, 128.4, 128.3 (2CH), 127.8, 126.5, 126.3, 126.0, 125.9, 119.9, 105.8, 95.3, 0.2 ppm. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3052 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ tensión), 2955 and 2898 (CH_3 tensión), 2148 ($\text{C}\equiv\text{C}$ tensión), 1247 (Si-CH_3 bending), 833 (Si-C tensión). EM-IE m/z 274. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Si}$, C 83.15; H 6.61; Si 10.23. Determinado: C 81.44; H 6.46; Si 12.1.

2-etnilantraceno (4):⁵

1.542 g (5.62 mmol) del compuesto **3** y 0.776 g (5.62 mmol) de K_2CO_3 fueron suspendidos en 40 mL de una mezcla 1:1 de disolventes éter/metanol. La reacción se dejó en agitación constante y a la temperatura del laboratorio durante toda la noche. La terminación de la reacción se verificó por ^1H RMN. El disolvente fue retirado a presión reducida y el sólido obtenido se disolvió en diclorometano para luego filtrarse. Se obtuvo 1.00 g del compuesto **4** con aspecto de un sólido de color amarillo pálido. El producto se purificó por columna

cromatográfica empacada con silica gel eluyendo con hexano. El rendimiento de reacción fue del 88%. p.f. = 166–169 °C. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.38 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 8.02–7.98 (m, 2H), 7.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.52–7.46 (m, 3H), 3.22 (s, 1H) ppm. ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 133.0, 132.4, 132.2, 130.9 (2C), 128.5, 128.4, 128.3, 127.7, 126.6, 126.4, 126.1, 125.9, 118.9, 84.4 ($-\text{C}\equiv$), 78.0 ($\equiv\text{CH}$) ppm. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3288 (H-C \equiv), 3055 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ tensión), 2098 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). EM-DART m/z [M+1] 203, [2M+1] 405, [3M+1] 607. Anal. Elem. Calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$, C 94.41; H 5.59. Determinando: C 93.01; H 5.05.

4-(2-(antracen-2-il)etinizil)fenol (6):

Se pesaron 0.71 g (3.51 mmol) del compuesto **4**, 0.607 g (3.51 mmol) de 4-bromofenol, 0.1478 g (0.21 mmol) del catalizador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y 0.048 g (0.245 mmol) de CuI y se disolvieron en 10 mL de trietilamina (Et_3N) seca y en atmosfera inerte (argón). La disolución se agitó vigorosamente por 2 horas y se calentó hasta una temperatura de 40 °C dejándola reaccionar durante toda la noche. La terminación de la reacción se verificó por medio de placas cromatográficas de silufol-UV₂₅₄. El producto **6** resultó inestable al exponerlo a la luz y a temperaturas mayores a 45 °C. Debido a esto el crudo se manipuló en la oscuridad y a la temperatura del laboratorio. El producto crudo se usó sin alguna purificación posterior en la siguiente etapa de reacción. Una pequeña porción del producto crudo se purificó por medio de placas cromatográficas eluyendo con una mezcla 6:4 de hexano/acetona. Éste se usó para obtener los espectros UV-Vis y de fluorescencia y para obtener los coeficientes de absorción molar (ϵ) y los rendimientos de fluorescencia (Φ_f). Se obtuvo 0,1 g del compuesto **6** con aspecto de un sólido de color amarillo pálido. El rendimiento de reacción fue del 10%. p.f. = descomponen. ^1H RMN (500 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{DMSO}$): δ 9.39 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.02–7.98 (m, 2H), 7.96 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H), 7.51–7.47 (m, 3H), 7.43 (d, 2H), 6.86 (d, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{DMSO}$): δ 157.6, 132.7, 131.6, 131.5, 130.65, 130.62, 130.0, 127.8, 127.73, 127.71, 127.3, 125.7, 125.6, 125.4, 123.2, 120.1, 115.4, 113.1, 90.6, 87.7 ppm. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$) 3435 (O-H tensión), 1119 (C-O tensión). EM-IE m/z 294.

IR-ANT (8), Yoduro de 2-[2-[4-(2-(antracén-2-il)etnil)fenoxi]-3-[(1,3-dihidro-3,3-dimetil-1-propil-2H-indol-2-ilideno)etiliden]-1-ciclohexen-1-il]etenil]-3,3-dimetil-1-propilindolinio:

Se pesaron 0.113 g (0.17 mmol) de la cianina IR-780 y 0.05 g (0.17 mmol) del compuesto **6** y se disolvieron en 10 mL de acetonitrilo HPLC. En seguida se adicionó 0.1 mL de trietilamina (Et₃N, 0.0726 g, 0.756 mmol). La reacción se calentó hasta una temperatura de 40 °C y se dejó durante toda la noche. La reacción se monitoreó por medio de placas cromatográficas de silufol-UV₂₅₄. Después de purificar el crudo por medio de columna cromatográfica empacada con sílica gel y eluyendo con un gradiente de diclorometano/acetona, se obtuvo una película de color verde. Ésta se recrystalizó en una mezcla 1:1 de acetona/hexano, obteniéndose 0.088 g de un sólido brillante de color rojizo. El rendimiento de reacción fue del 56%. p.f. = 173–175 °C. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.37 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.00–7.97 (m, 2H), 7.95 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 14.2 Hz, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.50–7.45 (m, 3H), 7.33 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.26–7.24 (m, 2H), 7.17 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H) 7.11–7.08 (m, 4H), 6.14 (d, *J* = 14.2 Hz, 2H), 4.11 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.79 (t, *J* = 6.1, 4H), 2.11–2.05 (m, 2H), 1.93–1.83 (m, 4H), 1.37 (s, 12H), 1.05 (t, *J* = 7.4) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 172.1 (C=N), 163.3 (C–O), 159.7 (C–O), 142.4, 141.7, 141.1, 134.0, 132.3, 132.2, 131.9, 131.2, 130.7, 128.8, 128.5, 128.34, 128.31, 127.5, 126.4 (2C), 126.0, 125.95, 125.2, 122.5, 122.2, 119.9, 117.6, 115.0, 110.9, 100.7, 89.9, 89.6, 49.1, 46.4, 28.1, 24.9, 21.2, 21.0, 11.8 ppm. IR (ν_{max}/cm⁻¹) 3050 (C_{Ar}–H tensión), 2958, 2923, 2869 (CH₂CH₃ tensión), 1562, 1512, 1482, 1427, 1368, 1255, 1168, 1097, 1050, 742. FAB⁺–MS 797. EMHR-FAB⁺ m/z calculada para C₅₈H₅₇N₂O [M]⁺ 797.4471, encontrado 797.4473 (error +0.2 ppm).

Para las moléculas IR-ANT (**8**) y ANT (**6**) se cuantificaron sus coeficientes de absorción molar en metanol obteniéndose magnitudes de 248,367 M⁻¹cm⁻¹ (770 nm) 54,848 M⁻¹cm⁻¹ (310 nm), respectivamente.

A3.3. Referencias

(1) Li, M.; Pacey, G. E. Spectrophotometric Determination of Trace Water in Organic Solvents with a Near Infrared Absorbing Dye. *Talanta*. 1997, 44, 1949-1958

-
-
- (2) Makin, S. M.; Boiko, I. I.; Shavrygina, O. A. Synthesis and Investigation of Tricarbocyanines Containing Five and Six Membered Rings in the Chromophore. *Russ. J. Org. Chem.* 1977, *13*, 2440-2443
- (3) House, H. O.; Koepsell, D.; Jaeger, W. Derivatives of 1,8-Diphenylanthracene. *J. Org. Chem.* 1973, *38*, 1167-1173
- (4) Narayanan, N.; Patonay, G. A New Method for the Synthesis of Heptamethine Cyanine Dyes: Synthesis of New Near-Infrared Fluorescent Labels. *J. Org. Chem.* 1995, *60*, 2391-2395
- (5) Kim, Y. J.; Back, J. Y.; Kim, S.-O.; Jeon, C.-W.; Park, C. E.; Kim, Y.-H. Efficient Diketopyrrolopyrrole-Based Small-Molecule Bulk-Heterojunction Solar Cells with Different Electron-Donating End-Groups. *Chem. Asian J.* 2014, *9*, 2505-2513
- (6) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, Springer, 2000

ANEXO 4: NOMBRES IUPAC PARA LAS CIANINAS INVESTIGADAS EN ESTA TESIS

Clave cianina	Nombres IUPAC de las cianinas de este estudio (en inglés)
2QC1	1-Ethyl-2-[(1-ethyl-2(1H)-quinolinylidene)methyl]quinolinium iodide
2QC3	1-Ethyl-2-[3-(1-ethyl-2(1H)-quinolylidene)prop-1-enyl]quinolinium iodide
2QC5	1-Ethyl-2-[5-(1-ethyl-2(1H)-quinolylidene)penta-1,3-dienyl]quinolinium iodide
4QC1	1-Ethyl-4-[(1-ethyl-4(1H)-quinolinylidene)methyl]quinolinium iodide
4QC3	1-Ethyl-4-[3-(1-ethyl-4(1H)-quinolylidene)prop-1-enyl]quinolinium iodide
4QC5	1-Ethyl-4-[5-(1-ethyl-4(1H)-quinolylidene)penta-1,3-dienyl]quinolinium iodide
TC3	3-Ethyl-2-(3-[3-ethyl-2(3H)benzothiazolylidene]-1-propenyl)benzothiazolium iodide
TC5	3-Ethyl-2-[5-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene)-1,3-pentadienyl]benzothiazolium iodide
TC7	3-Ethyl-2-[7-(3-ethyl-2-benzothiazolylidene)-1,3,5-heptatrienyl]benzothiazolium iodide
CI-TC7	2-(2-(2-Chloro-3-[2-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-ylidene)ethylidene]cyclohex-1-enyl) (vinyl)-3-ethylbenzothiazol-3-ium iodide
IR780	2-[2-[2-Chloro-3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-propyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propylindolium iodide
IR-ANT	2-[2-[4-(2-(anthracen-2-yl)ethynyl)phenoxy]-3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-propyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propylindolium iodide

ANEXO 5: RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS PARA LAS HEPTAMETINCIANINAS IR780 Y CI-TC7

A5.1. Resultados para el decaimiento del estado electrónico excitado superior S_2 de la cianina IR780

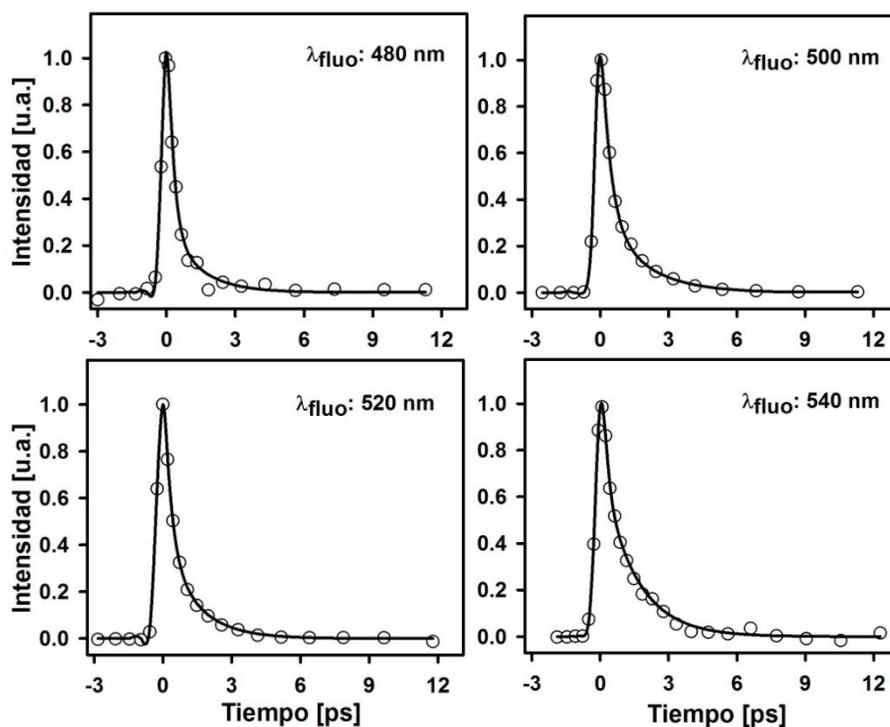


Figura A5.1. Trazas de decaimiento para el estado excitado S_2 de la cianina IR780 a diferentes longitudes de onda de detección, indicadas como λ_{fluo} .

Tabla A5.1. Parámetros obtenidos para el decaimiento del estado excitado S_2 de la cianina IR780^a

λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2
480	<0.2(0.24)	0.85	1.33±0.3	0.15
500	<0.2(0.27)	0.80	1.37±0.3	0.20
520	<0.2(0.32)	0.75	1.36±0.1	0.25
540	<0.2(0.16)	0.67	1.46±0.2	0.33

^a λ de excitación 400 nm. Los τ entre paréntesis corresponden a los datos obtenidos en el ajuste de las trazas de decaimiento, los cuales se aproximan a la IRF instrumental de ~200 fs.

A5.2. Espectros de absorción y emisión en etanol para las cianinas IR780 y CI-TC7

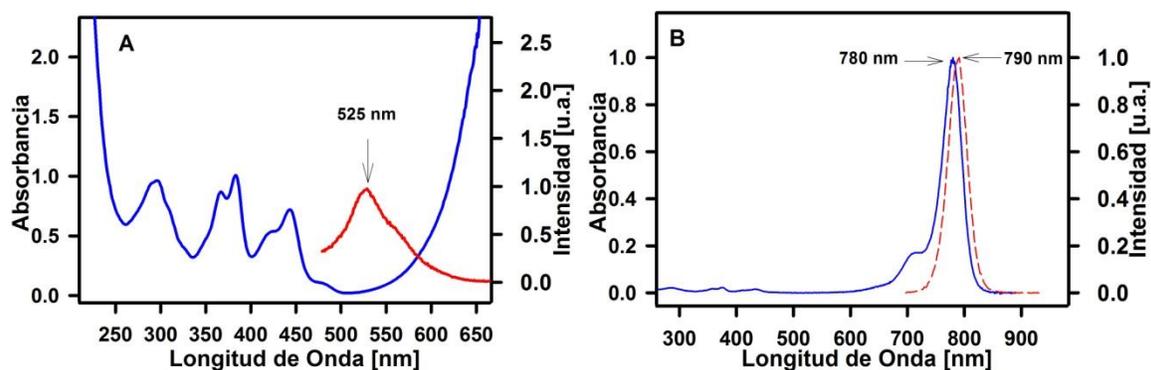


Figura A5.2. Espectros de absorción (en azul) y emisión (en rojo) de la cianina IR780 para: A) los estados superiores S_n ($\lambda_{exc} = 390$ nm) y B) el estado S_1 ($\lambda_{exc} = 690$ nm).

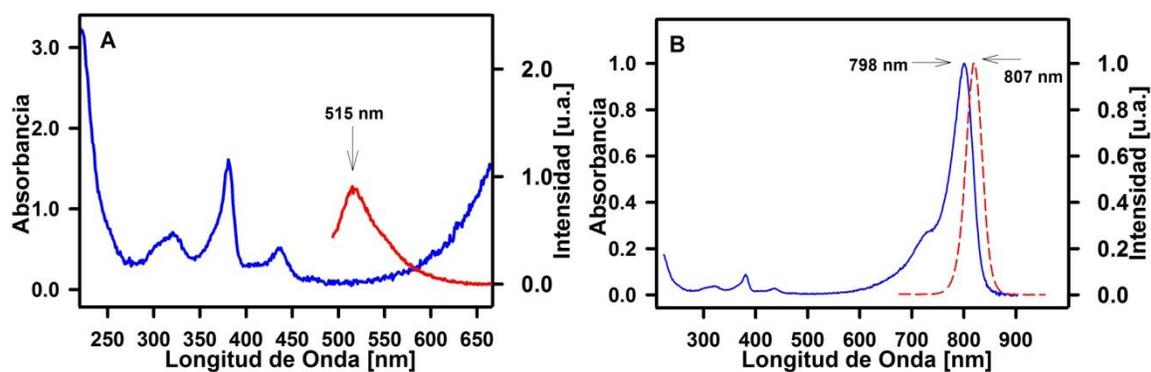


Figura A5.3. Espectros de absorción (en azul) y emisión (en rojo) de la cianina CI-TC7 para: A) los estados superiores S_n ($\lambda_{exc} = 430$ nm) y B) el estado S_1 ($\lambda_{exc} = 665$ nm).

ANEXO 6: HEPTAMETINCIANINAS QUE PRESENTAN PROCESOS 2PA

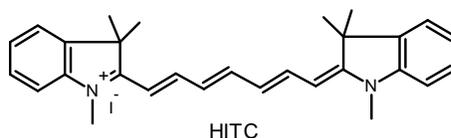


Figura A.6.1. Estructura molecular de la heptametincianina HITC. Nombre IUPAC: 2-[7-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-ylidene)-1,3,5-heptatrienyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium iodide.

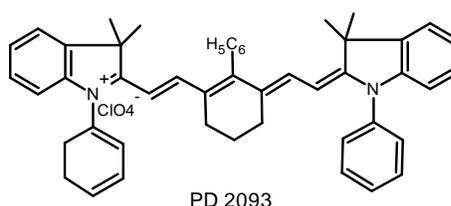


Figura A.6.2. Estructura molecular de la heptametincianina PD 2093. Nombre IUPAC: 2-[2-[3-[(dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-2H-indol-2-ylidene) ethylidene]-2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3,3-dimethyl-1-phenyl-3H-indolinium perchlorate.

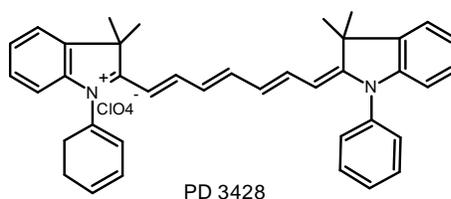


Figura A.6.3. Estructura molecular de la heptametincianina PD 3428. Nombre IUPAC: 2-[7-(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-2H-indol-2-ylidene)-1,3,5-heptatrienyl]-3,3-dimethyl-1-phenyl-3H-indolinium perchlorate.

ANEXO 7: CÁLCULO DE LOS PORCENTAJES DE FOTOTRANSFORMACIÓN DEL SISTEMA IR-ANT

Para el cálculo de la concentración de moléculas IR-ANT disociadas en los experimentos de fototransformación por procesos bifotónicos (por pulsos laser de 850 nm) mostrados en la sección 4.8 del Capítulo 4 (Resultados y discusión), se usó la relación derivada a partir del cálculo del rendimiento de fluorescencia:

$$A_{FT} = \frac{A_{ANT} \cdot \int F_{FT} \cdot \phi_f^{ANT}}{\int F_{ANT} \cdot \phi_f^{FT}} \quad \text{Ecuación A6.1}$$

Donde A_{FT} es la absorbancia de las moléculas fototransformadas, A_{ANT} corresponde a la absorbancia de la molécula ANT (compuesto 6 usado como precursor para la síntesis del sistema IR-ANT) cuya magnitud es de 0.037 ($\lambda_{exc} = 310$ nm). $\int F_{FT}$ y $\int F_{ANT}$ ($\int F_{ANT} = 59,746$) son las áreas bajo la curva de los espectros de fluorescencia del fotoproducto y de la molécula ANT excitando a 310 nm, respectivamente. ϕ_f^{FT} y ϕ_f^{ANT} son los rendimientos de fluorescencia del fotoproducto y de la molécula ANT respectivamente. Si se asume que el único fotoproducto es la molécula ANT, entonces los rendimientos de fluorescencia en la ecuación A6.1 serán iguales $\phi_f^{ANT} = \phi_f^{FT}$, y la ecuación queda simplificada a:

$$A_{FT} = \frac{A_{ANT} \cdot \int F_{FT}}{\int F_{ANT}} \quad \text{Ecuación A6.2}$$

Para los siguientes cálculos se usará la concentración inicial de moléculas del sistema IR-ANT con una magnitud de $3.22 \cdot 10^{-6}$ M. El volumen de cada muestra fue de $2 \cdot 10^{-3}$ L. Las absorptividades molares (ϵ) de las moléculas ANT y IR-ANT son de 54,848 y 248,367 $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Los resultados de este anexo corresponden a los datos de la Figura 4.27 (A y B) para las disoluciones sin irradiar e irradiadas.

Moléculas fotodisociadas por procesos 2PA: Del espectro de fluorescencia del fotoproducto obtenido después de irradiar con 5 mW de potencia promedio y por 90 minutos a la molécula IR-ANT disuelta en metanol, se calculó el área bajo la curva

obteniéndose que $\int F_{FT} = 10,576$. Con este dato se puede calcular la absorbancia A_{FT} de la siguiente forma:

$$A_{FT} = \frac{0.037 \cdot 10,576}{59,746} = 6.55 \cdot 10^{-3}$$

La concentración de moléculas del fotoproducto (a 90 minutos de irradiación) asumiendo que éste corresponde únicamente a la molécula ANT, está dada por:

$$[ANT]^{FT} = \frac{6.55 \cdot 10^{-3}}{54,848 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 1.19 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Para la cantidad inicial de moles de la especie IR-ANT en el volumen de $2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ calculadas desde la relación $[IRANT] = [ANT]^{inic} = 3.22 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, el resultado de la fototransformación FT (a 90 minutos de irradiación) corresponde aproximadamente a 3.7%.

$$\%FT = \frac{1.19 \cdot 10^{-7} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{3.22 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 100 = 3.69\%$$

Moléculas fotodisociadas en disolución y sin irradiación: Para el cálculo de las moléculas fototransformadas sin irradiar se procede de la misma forma como se mostró antes. Del espectro de fluorescencia del fotoproducto a los 90 minutos en disolución sin irradiar y en oscuridad, el área bajo la curva se calcula como $\int F_{FT} = (95.61 - 94.24) = 1.37$. Con este dato se calculan A_{FT} , $[ANT]^{FT}$ y el %FT:

$$A_{FT} = \frac{0.037 \cdot 1.37}{59,746} = 8.48 \cdot 10^{-7}$$

$$[ANT]^{FT} = \frac{8.48 \cdot 10^{-7}}{54,848 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 1.54 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

$$\%FT = \frac{1.54 \cdot 10^{-11} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{3.22 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 100 = 0.0005\%$$

Para cuando han transcurrido 1380 minutos en disolución sin irradiar y en oscuridad, los cálculos correspondientes para A_{FT} , $[ANT]^{FT}$ y %FT, con $\int F_{FT} = (105.51 - 94.24) = 11.27$ son:

$$A_{FT} = \frac{0.037 \cdot 11.27}{59,746} = 6.98 \cdot 10^{-6}$$

$$[ANT]^{FT} = \frac{6.98 \cdot 10^{-6}}{54,848 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm}} = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

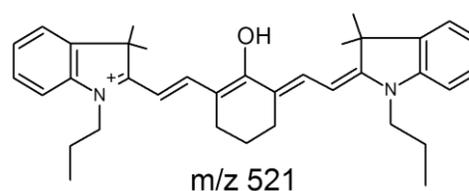
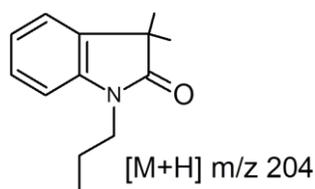
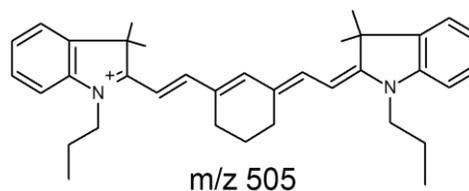
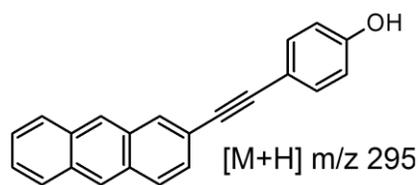
$$\%FT = \frac{1.27 \cdot 10^{-10} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}}{3.22 \cdot 10^{-6} \text{ M} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ L}} \cdot 100 = 0.0039\%$$

ANEXO 8: ESPECTROS DE MASAS PARA EL FOTOPRODUCTO Y EL SISTEMA MOLECULAR IR-ANT SIN IRRADIAR

A continuación se muestran los espectros de masas obtenidos por las técnicas DART y FAB⁺ para dos muestras sin irradiar y después de irradiar con pulsos de 850 nm, para el sistema molecular IR-ANT. En el siguiente orden se muestran los espectros de masas:

- 1) Resultado de alta resolución por DART para el fotoproducto ANT (6) después de irradiar al sistema IR-ANT.
- 2) Espectro de DART del fotoproducto ANT (6) después de irradiar al sistema IR-ANT.
- 3) Espectro de DART sin irradiar al sistema IR-ANT.
- 4) Espectro de DART del fotoproducto del fragmento cianina.
- 5) Espectro de FAB⁺ después de irradiar al sistema IR-ANT.
- 6) Espectro de FAB⁺ sin irradiar al sistema IR-ANT.

Estructuras de los iones moleculares ($[M^+]$ y $[M-H]^+$) más importantes que se identificaron:



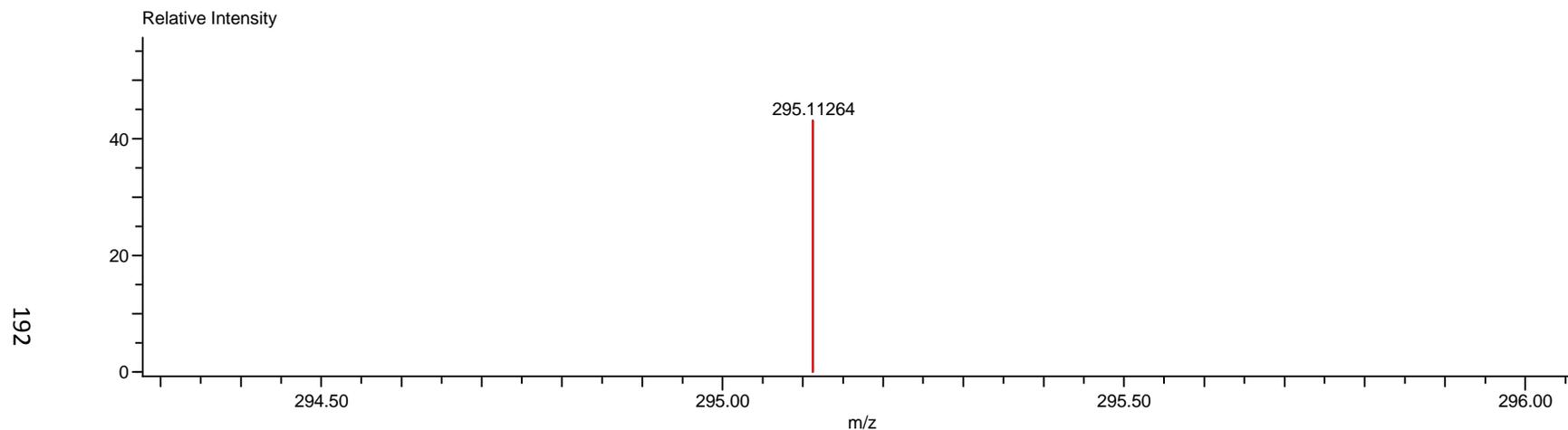
Data:1278 BB3-2
Sample Name:Dr Peon Jorge
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 2.1...

Acquired:4/22/2015 12:25:24 PM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:Cal_Peg_600
Created:4/23/2015 4:27:16 PM
Created by:AccuTOF

Charge number:1
Element:¹²C:0 .. 60, ¹H:0 .. 120, ¹⁶O:0 .. 6

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 35.0 (Fraction:.5)

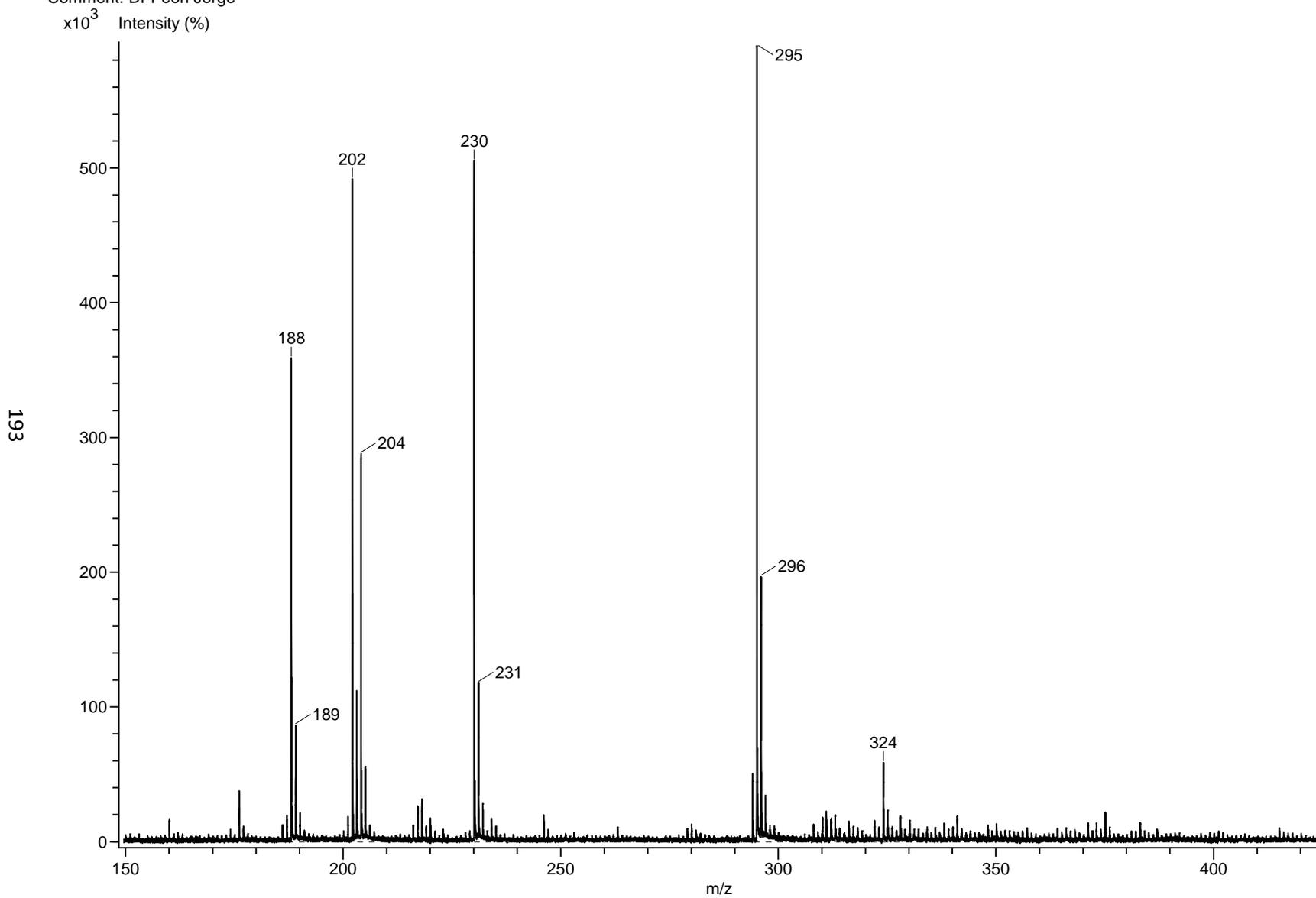


Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
295.11264	31693.63	295.11229	0.35	¹² C ₂₂ ¹ H ₁₅ ¹⁶ O ₁	15.5

Experiment Title: -
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.50..1.60)
Comment: Dr Peon Jorge

Acq. Data Name: 854 BB2

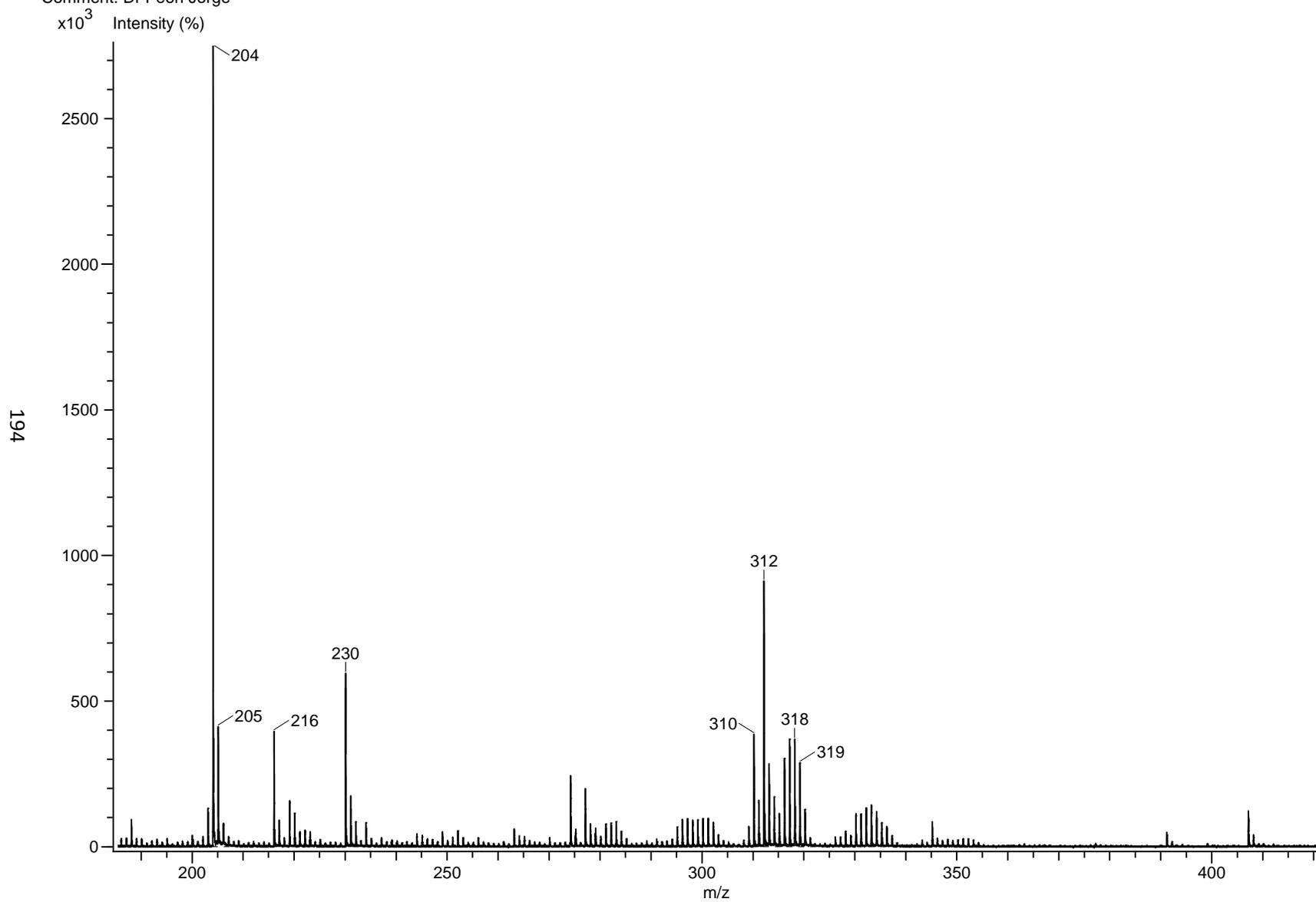
Experiment Date/Time: 3/10/2015 12:13:10 PM



Experiment Title: -
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:1.21..1.24)
Comment: Dr Peon Jorge

Acq. Data Name: 853 AA1

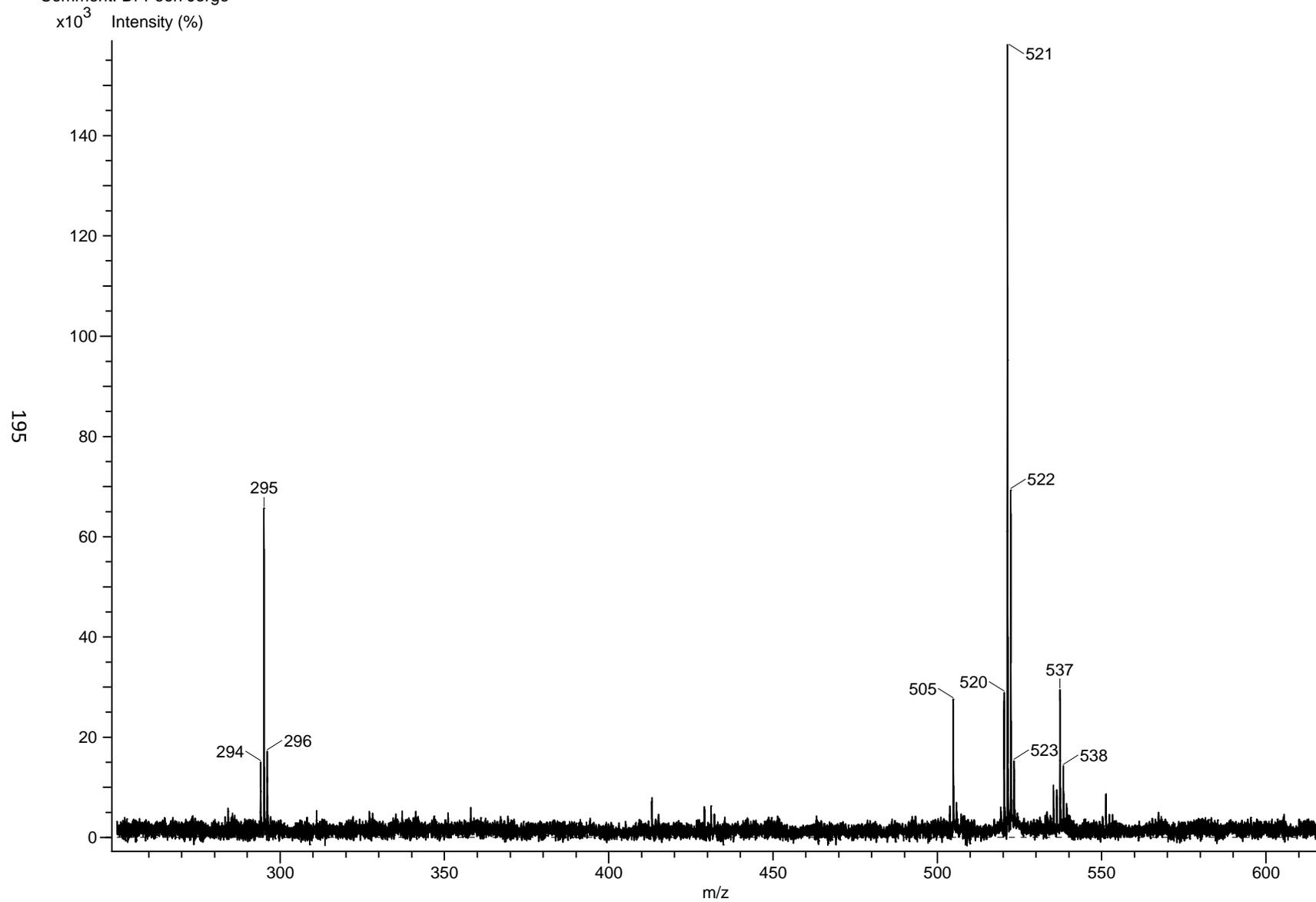
Experiment Date/Time: 3/10/2015 12:10:10 PM



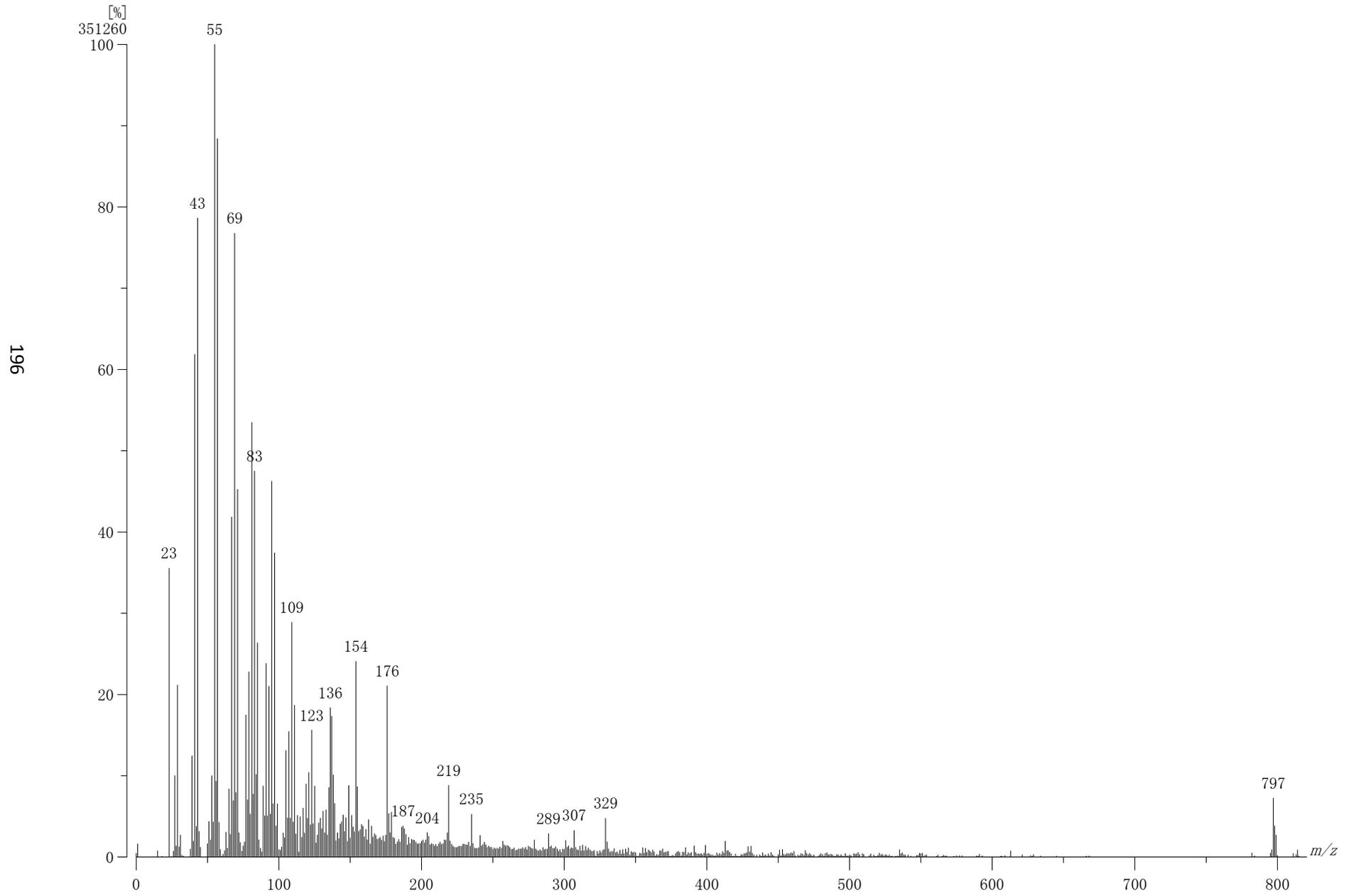
Experiment Title: -
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:3.07..3.13)
Comment: Dr Peon Jorge

Acq. Data Name: 527 C3MN

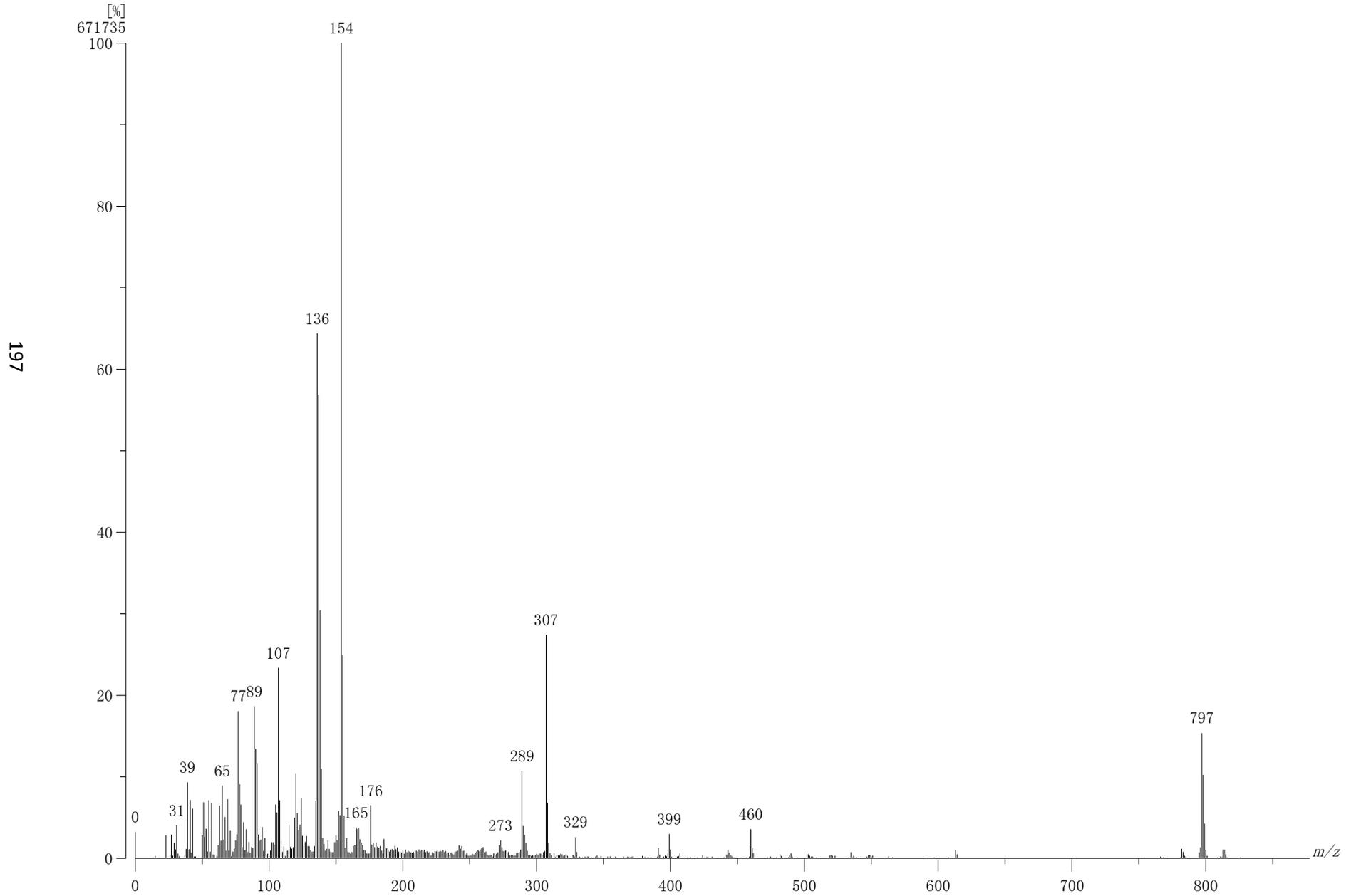
Experiment Date/Time: 2/12/2015 4:36:32 PM



[Mass Spectrum]
Data : Dr Jorge Peon112 Date : 28-Nov-2014 13:13
Instrument : MStation
Sample : FD 600
Note :
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.00 min Scan# : (1.7) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 55 Int. : 33.50 (351260)
Output m/z range : 0 to 821 Cut Level : 0.00 %



[Mass Spectrum]
Data : dr Jorge Peon113 Date : 28-Nov-2014 13:21
Instrument : MStation
Sample : Jesus 1
Note :
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 0.00 min Scan# : (1.6) Temp : 3276.7 deg.C
BP : m/z 154 Int. : 64.06 (671735)
Output m/z range : 0 to 877 Cut Level : 0.00 %



ANEXO 9: ARTÍCULOS PUBLICADOS

Artículos publicados como primer autor:

“Dynamics of the Higher Excited States of Cyanine Dyes. An ultrafast Fluorescence Study”. Cesar A. Guarín, Juan P. Villabona-Monsalve, López-Arteaga Rafael and Jorge Peon. *The journal of Physical Chemistry B*. **2013**, 117 (24), 7352-7362.

Artículos publicados como coautor:

“The Influence of Push-Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics”. Rafael López Arteaga, Anne Stephansen, Cesar A. Guarín, Theis Solling, and Jorge Peón. *The journal of Physical Chemistry B*. **2013**, 117 (34), 9947–9955.

“Dynamics of the Formation of a Charge Transfer State in 1,2-bis(9-anthryl)acetylene in Polar Solvents: Symmetry Reduction with the Participation of an Intramolecular Torsional Coordinate”. Luís Gutiérrez-Arzaluz, Cesar A. Guarín, William Rodríguez-Córdoba, and Jorge Peón. *Journal of Physical Chemistry B*. **2013**, 117 (40), 12175- 12183.

“Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through their Axial Ligands”. William Rodríguez-Córdoba, Raquel Noria-Moreno, César A. Guarín and Jorge Peon. *Journal of the American Chemical Society*. **2011**, 133 (13), 4698-4701.

Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study

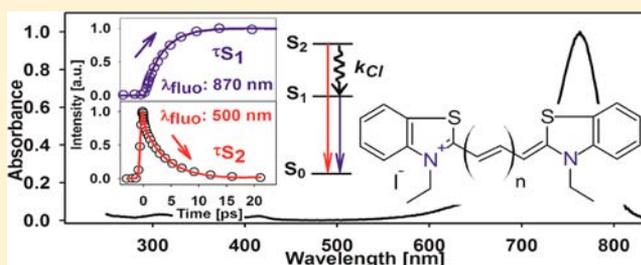
Cesar A. Guarin, Juan. P. Villabona-Monsalve, Rafael López-Arteaga, and Jorge Peon*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México

Supporting Information

ABSTRACT: The electronic relaxation dynamics of the second singlet excited states of several cyanine dyes was studied through the femtosecond fluorescence up-conversion technique. Our interest in these molecules comes from the potential applications of systems with upper excited singlet states with a long lifetime, which can include electron and energy transfer from the higher lying singlets after one- or two-photon absorption. We studied three series of cyanines with 4-quinolyl, 2-quinolyl, or benzothiazolyl type end groups, each with varying sp^2 carbon conjugation lengths in the methinic bridge.

The dynamics after electronic excitation to singlet states above the fluorescent state vary significantly as a function of cyanine structure and conjugation length. In particular, for the 4-quinolyl series the cyanine with an intermediate conjugation length (three methinic carbons) has the slowest S_2 decays with lifetimes of 5.4 ps in ethanol and 6.6 ps in ethylene glycol. On the other hand, we observed that the 2-quinolyl family has S_2 decay times in the subpicosecond range independent of the conjugation length between the end groups. The slowest internal conversion was observed for the benzothiazolyl type cyanine with five methinic carbons, with an S_2 lifetime of 17.3 ps in ethanol. For the planar cyanines of this study we observed for the first time a clear systematic trend in the S_2 decay times which closely follow the energy gap law. It was also demonstrated that a slow S_2 decay is as well observed upon excitation through degenerate two-photon absorption with near-IR pulses. The present study isolates the most important variables for the design of cyanines with long S_2 lifetimes.



INTRODUCTION

Cyanines are polymethinic dyes with a positive charge delocalized through a chain of sp^2 carbons with amino end groups. Because of their extended conjugation, these systems have found multiple applications including optical storage and processing,¹ imaging of biological samples,^{2–4} light-energy conversion,^{5,6} nonlinear optics,⁷ optical limiting,⁸ sensitization,⁹ etc. The electronic structure of cyanines is determined by an odd number of conjugated p_z orbitals and an even number of π electrons associated with them.^{10,11} The resulting nodal structure of the π and π^* orbitals in these systems makes the first singlet excited state be significantly stabilized in comparison with the S_2 state. Spectroscopically, the electronic structure of these dyes produces an intense S_0-S_1 transition in the visible or near-IR region and much less intense S_0-S_n ($n \geq 2$) transitions in the near-UV region.¹¹

Since the S_2-S_1 energy gap in some cyanines can be as large as 1 eV, the coupling between these states is significantly reduced in comparison with typical chromophores.¹² Besides the energy relations, it has been pointed out that due to their size, a kind of structural inertia in these molecules redounds in slow structural relaxation which may imply that the energy surface of the upper states is explored slowly after excitation.¹³ The slow S_2-S_1 internal conversion observed in certain cyanine dyes^{14–16} can be explained by the above-mentioned features;

however, to this date no direct and accurate measurement of the higher lying singlet lifetimes or a systematic study about the factors that govern the upper state dynamics in different cyanines has been made.

In this contribution we report on direct measurements of the lifetimes of the second excited singlet states of three cyanine families each with varying conjugation lengths. We studied these series in order to determine the structural features that contribute to a slow internal conversion from S_2 . We focused on the photophysics of cyanines with the following end groups: 4-quinolyl, 2-quinolyl, and benzothiazolyl. The structures of these cyanines are summarized in Scheme 1 together with the abbreviations used herein and in previous studies.

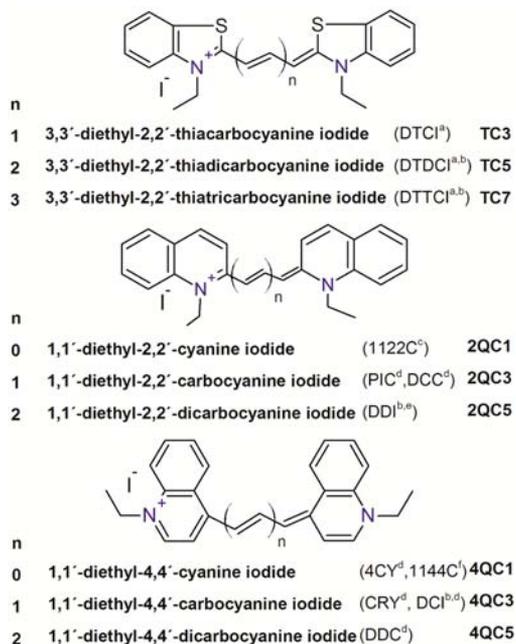
Molecules with a long-lived upper excited state could have significant applications since the energy available through the population of the upper singlets can be significantly larger than that of the S_1 state (around 3 eV for the S_2 state in certain cyanines against 1.5–2 eV for the S_1 state). This has been proven to redound in interesting electron transfer schemes in different molecular systems.^{13,17–20} Also, the long S_2 lifetimes

Received: January 9, 2013

Revised: May 14, 2013

Published: May 22, 2013

Scheme 1. Molecular Structure and Abbreviations for the Cyanines of This Study (Abbreviations Used in Previous Publications Are Indicated in Parentheses)



^aReference 45. ^bReference 16. ^cReference 43. ^dReference 55. ^eReference 41. ^fReference 37.

in certain cyanines are related to applications like optical limiting.^{16,21,22}

Cyanine dyes have an additional aspect that makes them interesting in regards to their upper states: Because of the symmetry relations between their ground, first excited, and upper excited states, it has been shown extensively that these compounds have considerably large two-photon absorption cross sections for near-IR wavelengths (for example, for C_{2v} symmetry, $S_0: A_1, S_1: B_1, S_2: A_1$ for a near-resonant two-photon process with an intermediate state).^{23–26} These symmetry relations go in addition to an intense one-photon allowed first transition with a sharp onset in the near-IR which augments their nonlinear absorption for photons near the S_1 edge.^{24,26–28} Such ease to form the upper electronic states through two-photon absorption, together with the relatively long lifetime of these states, opens the possibility of interesting applications in which the cyanines may transfer energy from their upper states to other chromophores after two-photon excitation of the cyanine. Such a concept of a two-photon photosensitizer or antenna requires as a first step the kind of characterization of the present studies to understand and predict which type of cyanines may have a long-lived S_2 state.

The experiments presented herein determine the dynamics of the upper states by exciting the compounds in the UV region (266 or 400 nm), which correspond to direct excitations to the second singlet S_2 or higher lying singlets S_n ($n > 2$). We followed the upper state dynamics by time-resolving the transient spontaneous emission from the second singlet excited states using the femtosecond fluorescence up-conversion technique. Additionally, we monitored the population growth of the first singlet excited state (forming from internal conversion) by resolving the emission from the S_1 fluorescent state. These experiments were able to observe for the first time in a direct way the one to one kinetics of the S_2 – S_1 internal

conversion. Our results also show for the first time clear differences about the upper state relaxation times of the different cyanine series and the dependence on their conjugated skeleton size. As we show, the S_2 lifetimes can vary by more than 2 orders of magnitude depending on the system size and the kind of end groups. In order to determine the feasibility of producing a long-lived upper state through two-photon excitation, we also include experiments that form the upper singlets by degenerate two photon excitation in the near-IR (800 nm), demonstrating that the long-lived S_2 states may also be formed by nonlinear excitation.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. The cyanines in Scheme 1 were purchased from Aldrich and were used after extensive recrystallization from methanol and the solvent mixture dichloromethane–ether, until large high-purity crystal samples were obtained. After the purification stage, the samples were kept in dark conditions before the laser studies. HPLC quality solvents from Aldrich were used.

Synthesis of 2-(2-(2-Chloro-3-[2-(3-ethyl-3H-benzothiazol-2-ylidene)ethylidene]cyclohex-1-enyl)(vinyl)-3-ethylbenzothiazol-3-ium iodide (Cl-TC7). This dye (Cl-TC7) was synthesized from a solution of 1.6 g of 3-ethyl-2-methylbenzothiazolium iodide, 0.75 g of N -[(3-(anilino-methylene)-2-chloro-1-cyclohexen-1-yl)methylene]aniline monohydrochloride, and 0.47 g of sodium acetate in 100 mL of absolute ethanol. The mixture was heated under reflux for 20 min. After cooling overnight at -5 °C, the resulting crystals were washed with water, cold ethanol, and diethyl ether.²⁹ Green crystals were obtained after recrystallization from methanol. Yield 70%; mp 269 °C; λ_{\max} (ethanol) = 798.5 nm. The NMR spectra was compared with the one reported by Li et al.³⁰

Optical Spectroscopy. The steady state absorption spectra were acquired in a Cary-50 (Varian) spectrophotometer, and for the emission spectra, a Cary Eclipse (Varian) fluorimeter was used. The emission and excitation spectra were corrected for the instrumental response. All experiments were performed at room temperature (20 ± 1 °C) under aerated conditions. For the emission measurements from the upper states, the absorption at the excitation wavelength was kept below 0.05, except for the 2QC series, 4QC1, and TC3 for which higher concentrations were necessary in order to observe the emission from the higher lying states. For these cyanines, the absorbance at the excitation wavelength was of 0.15.

The femtosecond fluorescence up-conversion setup has been described previously.^{31–34} It is based on a regeneratively amplified, 1 kHz Ti:sapphire laser centered at 800 nm, producing a 0.7 W pulse train of 150 fs in duration. The second or third harmonic was used for excitation and was obtained by sum frequency mixing in 0.5 mm β -BBO crystals. The samples were studied in 1 mm flow cells, and the fluorescence was collected with a pair of parabolic mirrors and refocused to the up-conversion β -BBO crystal where it was crossed with ~ 1 mW of the 800 nm fundamental beam split previously. The sum frequency signal was collected with a CaF_2 lens and focused into a double 10 cm monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube. The excitation beam was modulated at 1/3 of the laser repetition rate with a phase-locked chopper, so that the up-conversion signal could be detected with a lock-in amplifier (Stanford Research Systems). The polarization of the excitation pulses was adjusted with wave

plates for magic angle conditions with respect to the up-conversion crystal (type I sum frequency process, detecting the vertical component of the fluorescence intensity). The instrument response functions (IRF) for the up-conversion experiments were determined to be Gaussian with a full width at half-maximum of 450 fs for 400 nm excitation and 500 fs for 266 nm excitation.^{31–33} From the inspection of exponential functions convoluted with these instrumental response functions and considering the signal-to-noise ratio of our experiments, the shortest lifetimes that can be measured with this setup have time constants of $\sim 40\%$ of the respective IRF. Some of the emission decay times in this contribution are reported as being below this instrumental limit. For all up-conversion experiments, solvent-only traces were taken back-to-back and with identical alignment to the solution measurements to ensure the absence of signals near $t = 0$ due to scattering from the solvent.

RESULTS AND DISCUSSION

Steady State Spectroscopy. Figures 1–3 show the steady state absorption and emission spectra of the molecules of

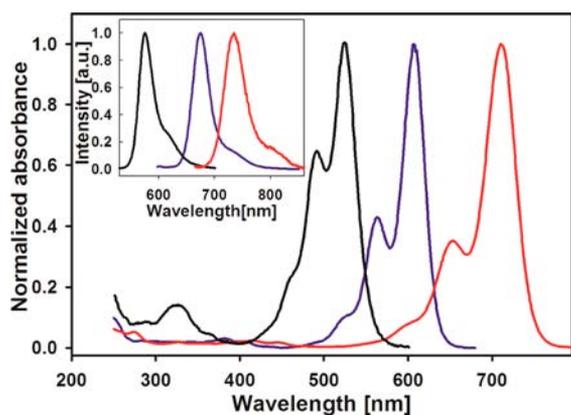


Figure 1. Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines 2QC1 (black), 2QC3 (blue), and 2QC5 (red) in ethanol solution.

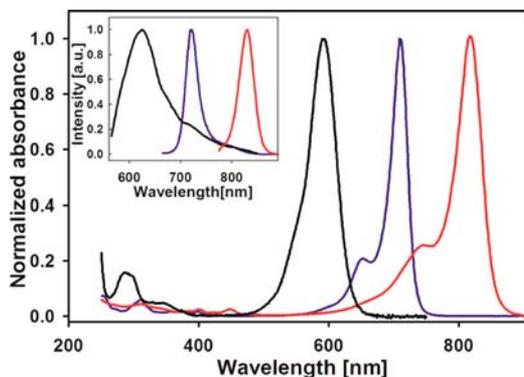


Figure 2. Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines 4QC1 (black), 4QC3 (blue), and 4QC5 (red) ethanol solution.

Scheme 1 in ethanol solution. For the three cyanine series, it can be seen that the first and higher transitions undergo systematic shifts when the conjugation length is changed. However, the S_0 – S_1 absorptions undergo somewhat different shifts as the polymethinic length is increased in comparison

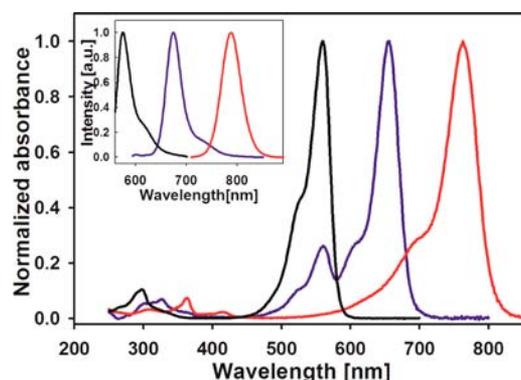


Figure 3. Absorption (main graph) and emission (inset) spectra of cyanines TC3 (black), TC5 (blue), and TC7 (red) in ethanol solution.

with the transitions at higher energies. This redounds changes in the S_2 – S_1 gap as the polymethinic chain increases. The quantification and dynamical effects of this observation are presented in a latter paragraph.

Figure 4 shows emission spectra in the visible range, in the region between the first and second absorption transitions for

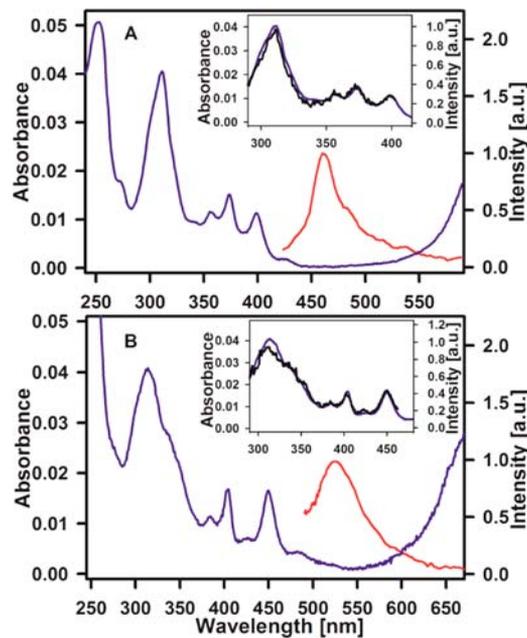


Figure 4. Corrected emission spectra from the S_2 state (red), absorption (blue), and corrected excitation spectra (black, insets) for 4QC3 (A, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 460$ nm) and 4QC5 (B, $\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 540$ nm).

4QC3 and 4QC5. As can be seen, a clear emission is detected with peaks at 460 nm for 4QC3 and 523 nm for 4QC5. The respective emission spectra for 4QC1, TC3, and the 2QC series are included in the Supporting Information. From the position of the emission bands in Figure 4 and the excitation spectra (see below), such fluorescence signals can be readily assigned to the radiative decay of the S_2 states of the respective cyanines.^{14,16} Similarly, for the benzothiazolyl type cyanines (TC series), the fluorescence spectra in the 400–600 nm region show clear emission peaks with maxima at 429 nm for TC5 and 494 nm for TC7 as shown in Figure 5. As in the case of the 2QC series, for the shortest cyanine TC3, weak S_2

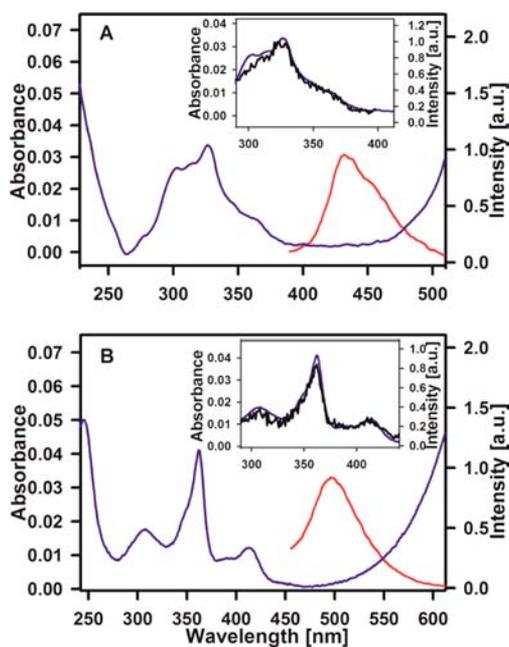


Figure 5. Corrected emission spectra from the S_2 state (red), absorption (blue), and corrected excitation spectra (black, insets) for TC5 (A, $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 450$ nm) and TC7 (B, $\lambda_{\text{exc}} = 365$ nm, $\lambda_{\text{det}} = 490$ nm).

emission is observed only with somewhat more concentrated solutions with an absorbance of 0.15 at the excitation wavelength (see Supporting Information). The quantum yields for the S_2 emissions of all cyanines were determined to be $\Phi_{\text{fluor}} < 10^{-3}$ from comparisons with the emissions of coumarin 153 and coumarin 343.

The excitation spectra with detection near the S_2 emission maxima for 4QC3, 4QC5, TC5, and TC7 are shown in the respective insets of Figures 4 and 5. As can be seen, the absorption features for the UV regions of the four molecules are reproduced, indicating that the emission does not come from an impurity. From the normalization of the excitation spectra to the absorption spectra at the respective longest wavelength vibroelectronic peaks (near the blue edge of the emissions, see insets), it is clear that the quantum yield for S_2 emission is nearly constant as the excitation wavelength was scanned through the band systems in the spectral regions depicted in the insets. This indicates that, considering that the multiple vibroelectronic absorption peaks on the blue side of the S_2 emission correspond to a series of different electronic states S_n ($n \geq 2$), the quantum yield for the formation of the transient emissive S_2 state is above $\sim 90\%$, implying a regular highly efficient S_n – S_2 internal conversion. This is further studied through femtosecond experiments with different excitation wavelengths shown below.

Time-Resolved Fluorescence. Femtosecond fluorescence up-conversion traces for the nine cyanines of Scheme 1 are included in Figures 6–8, and the results of their analysis are summarized in Table 1. The main graphs in these figures correspond to the time-resolution of the spontaneous emission from the S_2 states. Figure 6 shows the data for the 2QC series. For the 2QC3 and 2QC5 cyanines, an excitation wavelength of 400 nm was used, while 266 nm excitation was necessary to excite the upper singlets in 2QC1. As can be seen, using the up-conversion technique, ultrafast decaying transients in the S_2 emission region were well resolved despite the weak emissions

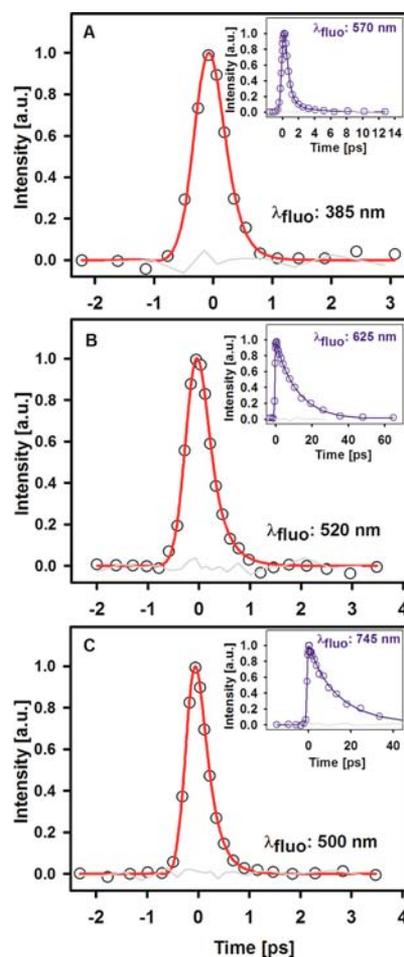


Figure 6. Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the S_2 emission for 2QC1 (A, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm), 2QC3 (B, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm), and 2QC5 (C, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm). Insets: time-resolved fluorescence from the S_1 state (blue). The detection wavelengths (λ_{fluo}) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

in the steady state spectra. For this series, independent of the polymethinic chain length, the full decay of this state takes place within 1 ps, and the traces were described as a single-exponential decay with a time constant of $\tau < 0.2$ ps convoluted with our IRF ($\tau < 0.3$ ps for 2QC3). The insets of Figure 6 show the time-resolved emission from the “fluorescent” first singlet excited states of the 2QC cyanines. Consistent with the ultrafast S_2 decays, the S_1 emissions show an instrument limited rise ($\tau_{\text{rise}} < 0.3$ ps), followed by a single- or double-exponential decay. The S_1 decays in these and other cyanines have been extensively studied by several groups.^{35–45} The relatively short fluorescent state lifetimes in these systems is due to rapid fluctuations in the polymethinic chain leading to efficient isomerizations and/or internal conversion to the electronic ground state with the intermediacy of S_1 – S_0 conical intersections.^{35,36,38,42,43,46} Since the focus of this study are the S_2 dynamics, the S_1 time-resolved emission traces were acquired to verify the consistency of the kinetics of the population of the S_1 fluorescent state as the S_2 emission is depleted. In all cases, the S_1 lifetimes are consistent with the respective previous studies,^{35,36,38,42,43,46} while the S_2 decays are reported herein for the first time with femtosecond resolution.

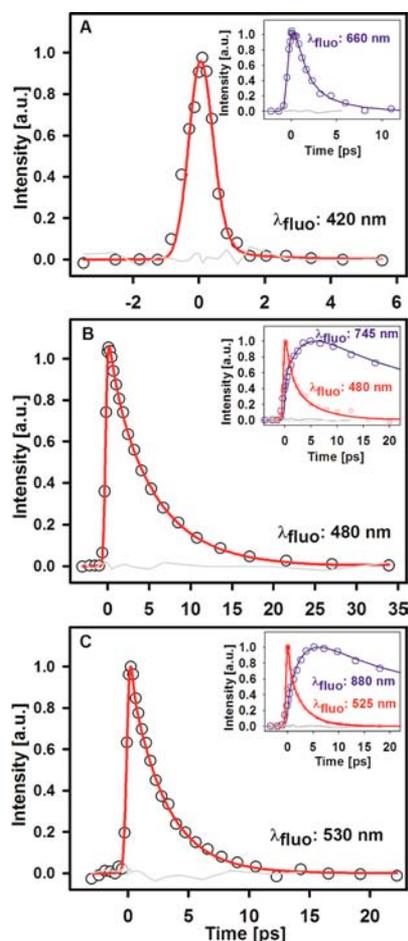


Figure 7. Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the S_2 emission for 4QC1 (A, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm), 4QC3 (B, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm), and 4QC5 (C, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm). Insets: time-resolved fluorescence from the S_1 state (blue) and from the S_2 state for 4QC3 (B) and 4QC5 (C) with 266 nm excitation (red). The detection wavelengths (λ_{fluo}) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

The up-conversion results for the 4QC series are included in Figure 7. As can be seen, for this series there are important differences in comparison with the 2QC series, and there are also important changes in the dynamics as the polymethinic chain length is increased: the S_2 emission trace of the shortest cyanine, 4QC1, is similar to the respective results of the 2QC series. That is, there is an ultrafast decay of the emission signal in the visible region with an S_2 lifetime of $\tau < 0.4$ ps (detected at 420 nm, between the first and second absorption bands). Correspondingly, we observed an instrument limited rise of the S_1 fluorescence (660 nm), followed by its decay with a time constant of $\tau = 1.8$ ps.

For the 4QC3 cyanine, the S_2 fluorescence signal shows a much slower decay (see Figure 7B). This signal was followed at 480 nm and shows a biexponential decay with time constants of $\tau_1 = 1.0$ ps and $\tau_2 = 5.4$ ps. Such slow internal conversion and the steady state detection of the S_2 emission are clear exceptions to Kasha's rule.¹² The slow (picoseconds) decay of the S_2 state was also observed when the system was excited to an upper state S_n with 266 nm light instead of 400 nm light. This is shown in the red trace in the inset of Figure 7B. In this case, we observed a double-exponential decay with time constants of $\tau_1 = 0.9$ and $\tau_2 = 5.3$ ps. The similar time scales

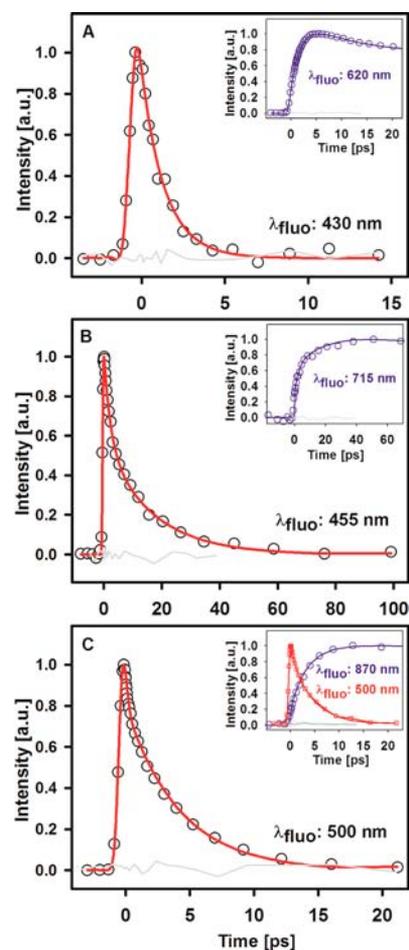


Figure 8. Femtosecond fluorescence up-conversion results with detection of the S_2 emission for TC3 (A, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm), TC5 (B, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm), and TC7 (C, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm). Insets: time-resolved fluorescence from the S_1 state (blue) and from the S_2 state for TC7 (C) with 266 nm excitation (red). The detection wavelengths (λ_{fluo}) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

to the 400 nm excitation show that even when different upper states are formed, the molecules nearly instantaneously form the second excited state where the population is retained for several picoseconds, giving rise to spontaneous emission signals from this state before it undergoes further internal conversion. It should be noted that the amplitude of τ_1 changes from 0.2 to 0.46 when changing the excitation wavelength from 400 to 266 nm. We consider that this is an indication that the first time constant is related to the early evolution of the system in the S_2 potential energy surface and that when the excitation energy is increased by 1.56 eV, this results in the formation of a population of molecules formed from internal conversion from the higher lying states (S_n , $n > 2$). Apparently, this results in a larger fraction of the systems evolving through a faster channel most likely related to the relaxation within the S_2 state (~ 1 ps). Overall, the biexponential nature of the emission decays in this zone is probably due to spectral modulations associated with the electronic and vibrational relaxation, and possibly, also from the fact that a fraction of the population may relax faster into the S_1 state—possibly a sign of structural inhomogeneity in the cyanine population. In any case, these experiments show that for 4QC3 there is a transient S_2 population following the

Table 1. Parameters for the Decay of the S₂ and S₁ States for the Cyanines of Scheme 1 in Ethanol Solutions

cyanine	state detected	λ_{doo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2	τ_3 [ps]	a_3
2QC1	S ₂ ^a	385	<0.2	1				
2QC1	S ₁ ^a	570	0.6 ± 0.02	0.96	5.1 ± 0.3	0.04		
2QC3	S ₂ ^b	520	<0.3	1				
2QC3	S ₁ ^a	625			11.9 ± 0.2	1		
2QC5	S ₂ ^b	500	<0.2	1				
2QC5	S ₁ ^a	745			14.3 ± 0.6	1		
4QC1	S ₂ ^a	420	<0.4	1				
4QC1	S ₁ ^a	660	<0.4	-0.42	1.8 ± 0.1	0.58		
4QC3	S ₂ ^b	480	1.0 ± 0.05	0.20	5.4 ± 0.3	0.80		
4QC3	S ₂ ^a	480	0.9 ± 0.3	0.46	5.3 ± 0.5	0.54		
4QC3	S ₁ ^a	745	2.8 ± 0.2	-0.50	7.5 ± 0.9	0.26	57 ± 1	0.24
4QC5	S ₂ ^b	530	0.5 ± 0.04	0.84	2.9 ± 0.1	0.16		
4QC5	S ₂ ^a	525	<0.4	0.53	3.1 ± 0.1	0.47		
4QC5	S ₁ ^a	880	3.0 ± 0.3	-0.50	10.0 ± 1.0	0.29	106 ± 8	0.21
TC3	S ₂ ^a	430			1.5 ± 0.07	1		
TC3	S ₁ ^a	620			2.2 ± 0.04	-0.49	155 ± 3	0.51
TC5	S ₂ ^a	455	1.9 ± 0.06	0.49	17.3 ± 0.1	0.51		
TC5	S ₁ ^a	715	2.0 ± 0.4	-0.26	17.2 ± 3.0	-0.24	562 ± 15	0.50
TC7	S ₂ ^b	500	<0.3	0.53	4.3 ± 0.1	0.47		
TC7	S ₂ ^a	500	0.8 ± 0.1	0.22	4.6 ± 0.2	0.78		
TC7	S ₁ ^a	870	<0.2	-0.15	3.4 ± 0.2	-0.38	845 ± 18	0.47

^aExcitation wavelength (λ_{exc}): 266 nm. ^b $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm.

formation of the upper states with a lifetime of several picoseconds.

The time-resolved S₁ emission of 4QC3 at 745 nm is also included in the inset of Figure 7B (blue), where a clear slow rise is observed consistent with a slow accumulation of the S₁ population. The first excited singlet fluorescence rise and decay were described with multiexponential terms with $\tau_1 = 2.8$ ps (rise), $\tau_2 = 7.5$ ps (decay), and $\tau_3 = 57$ ps (decay, lifetime). We notice that the 2.8 ps growth is not identical to the 5.4 ps decay observed for the S₂ emission. This could be due to the fact that the S₁ state also undergoes rapid vibrational relaxation, or it may correspond to a kind of average between the 1 and 5.4 ps components observed for the S₂ emission. In any case, some spectral evolution is expected as the S₁ state is populated by internal conversion. Such spectral evolution can also be related to the relaxation of the solvent shells around the electron density distribution of the fluorescent state (ethanol, with solvent relaxation components in the range from subpicoseconds to more than 10 ps). All these relaxation events are likely to produce modulations in the intensity of the S₁ emission at the detection wavelength. It is clear however that the accumulation of the S₁ population is not instantaneous given its formation due to internal conversion from a somewhat long-lived S₂ state.

The 4QC5 molecule shows the same general of behavior as 4QC3; however, the overall time for the S₂–S₁ conversion is slightly faster, having time constants of $\tau_1 = 0.5$ ps and $\tau_2 = 2.9$ ps for the second excited singlet decay. For 4QC5 the S₁ signal accumulation is again consistent with a slow population growth as shown in the inset of Figure 7C. The excitation with 266 nm light is again included in the inset with similar observations as in the 4QC3 molecule. In summary, for the 4QC series, the slowest S₂–S₁ conversion was observed for the medium size cyanine 4QC3 with a somewhat faster process for 4QC5 and ultrafast decay for the shortest cyanine 4QC1.

The up-conversion results for the TC family are shown in Figure 8. Again, in congruence with the observations for the

4QC series, the fastest dynamics are seen for the shortest cyanine TC3 which has a fast 1.5 ps single-exponential S₂ decay and a 2.2 ps growth of the S₁ state as shown in the inset of Figure 8A. The TC cyanine of intermediate size: TC5 actually shows by far the slowest S₂ decay of all the cyanines, with time constants of $\tau_1 = 1.9$ ps and $\tau_2 = 17.3$ ps. The corresponding slow S₁ accumulation was also verified and is included in the inset of Figure 8B. The 17.3 ps we observed for the second component is consistent with a previous report on the lifetime of the S₂ state of this cyanine, determined through transient absorption with picoseconds resolution.¹⁶ Similarly to the 4QC series, the longest cyanine (here TC7) shows S₂ decays in an intermediate time scale in comparison with TC3 (fastest) and TC5 (slowest). This is summarized in Table 1.

The overall tendencies of the S₂ states in the three cyanine series can be easily understood according to the following considerations: the structures of two shortest quinoyl cyanines 2QC1 and 4QC1 have been studied by X-ray crystallography. These compounds have been shown to be highly distorted from planarity due to steric hindrance between the aromatic end groups.^{44,47–50} It has been established previously that such distortion from planarity makes these systems have fast and efficient photoisomerization channels upon electronic excitation.^{37–39,42,43,51–54} More specifically, it has been shown that the nonplanar geometries of 2QC1 and 4QC1 allow a fast and predicted evolution in the potential energy surfaces toward conical intersections which drives the loss of population of the S₁ states. It is easy to translate this behavior to the S₂ dynamics observed herein for 2QC1 and 4QC1: their nonplanar geometries are associated with rapid evolution in the S₂ surface, moving to geometries with a large S₂–S₁ coupling and thereby defining short S₂ lifetimes.

The rest of the cyanines of this study are planar according to previous studies.^{24,35,44,47,49,55–57} The planar cyanines, 2QC3–5, 4QC3–5, and the TC series actually show a clear systematic trend in relation to their S₂ lifetimes as elaborated next: the energy gap between the first and second singlet excited states

can be estimated for most of these compounds using the steady state emission observed from the S_2 state. The S_2-S_1 gap was thus determined as the difference between the energy of the S_2 emission and that of the regular S_1 fluorescence (notice that the absorption spectra are significantly crowded with vibroelectronic peaks in this region, making it uncertain to establish the S_2 energy from these spectra). The ordering of the planar cyanines of our study with respect to their energy gap (S_2-S_1) is the following in order of decreasing gap: TC5, 4QC3, TC7, Cl-TC7, 4QC5, TC3, 2QC3, and 2QC5 (see below).

The log of the S_2 decay rates are plotted as a function of the S_2-S_1 energy gaps for these cyanines in Figure 9. As can be

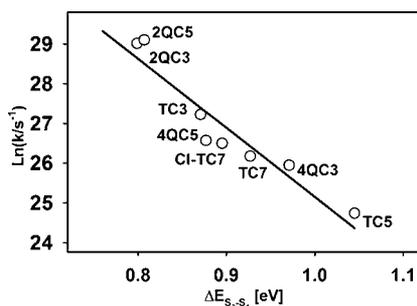


Figure 9. Experimental S_2-S_1 internal conversion rate constants (logarithmic scale) as a function of the S_2-S_1 energy gap for the cyanines of this study. The continuous line shows the linear trend for the data with a correlation coefficient of $r = 0.95$.

seen, a nice linear trend is observed with a correlation coefficient of $r = 0.95$, consistent with the second excited singlet having lifetimes governed by the energy gap law with respect to the S_1 state.^{58,59}

$$k_{IC} = C \exp\left(-\gamma \frac{\Delta E_{2-1}}{h\omega_m}\right)$$

where C is a pre-exponential factor that measures the electronic coupling matrix element, ΔE_{2-1} is the energy difference between the S_2 and the S_1 states, $h\omega_m$ is the energy of the vibrational mode in the acceptor state, and γ is related to the degree of displacement of the potential energy surfaces between the two states. From the large similarity of the cyanine's bridges and previously studied polyenic molecules, the relevant acceptor mode can be postulated to be the $C=C$ stretching mode.⁵⁹ It should be noticed that the trend shown in Figure 9 involves different types of cyanines with different conjugation sizes and different end groups. To our knowledge, this is the first time the energy gap law is recognized for the S_2-S_1 internal conversion in cyanines. Such observation should serve as the primary variable in the design of cyanines with long S_2 lifetimes, which, as mentioned previously, are of interest in energy or electron transfer applications.^{13,17,19,60,61}

We have additionally tested how an increase of the viscosity of the solvent media may affect the S_2 lifetimes. In order to keep a similar hydrogen bonding environment to the ethanol solvent (viscosity: 1.2 mPa·s), we made up-conversion measurements in ethylene glycol at room temperature (viscosity: 16 mPa·s). The results are summarized in Figure 10 and Table 2. As can be seen, in the more viscous ethylene glycol solutions, the S_2 decays show clear but not major differences in comparison with the ethanol solutions. In particular, for the 4QC3 cyanine, the time constants go from

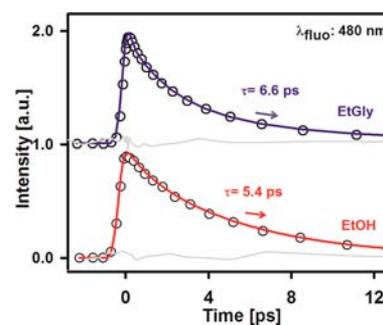


Figure 10. Time-resolved fluorescence results for 4QC3 in different solvents (ethylene glycol (EtGly) and ethanol (EtOH)). The detection wavelength (λ_{fluo}) is indicated. The gray lines are the solvent-only signal detected at this λ_{fluo} .

Table 2. Parameters for the Decay of the S_2 State for Diverse Cyanines in Ethylene Glycol Solutions

cyanine	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2
TC5 ^a	435	2.1 ± 0.1	0.52	17.5 ± 0.9	0.48
TC7 ^b	500	<0.3	0.52	5.0 ± 0.3	0.48
4QC3 ^b	480	1.6 ± 0.07	0.84	6.6 ± 0.3	0.16
2QC3 ^b	500	<0.2	1		

^a $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm. ^b $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm.

1.0 and 5.4 ps in ethanol to 1.6 and 6.6 ps in ethylene glycol, while for TC5, they go from 1.9 and 17.3 ps in ethanol to 2.1 and 17.5 ps in ethylene glycol. Results for TC7 and 2QC3 in ethylene glycol are also included in Table 2.

The overall change in the S_2 decays (considering the longer component in the decay) is between 1% and 22%, showing some effect of the viscosity in the S_2 lifetimes. This effect is thus related to a reduction of the rate of geometry changes in the S_2 surface after excitation.^{14,26} While the solvent viscosity certainly has an effect on the S_2 lifetimes, from the clear verification of the energy gap law in Figure 9, it is clear that the S_2-S_1 energy gaps are much clearer predictors of the S_2 lifetimes.

Since the objective of our study was to determine which kind of cyanines may have long S_2 lifetimes, for electron and energy transfer from S_2 applications, we have measured the S_2 decays of the heptamethine cyanine chlorinated at the meso position shown in Figure 11 (Cl-TC7). This compound is interesting from two points of view. First, it contains a labile chloride in the meso position, from which the cyanine can be easily functionalized to include electron and/or energy acceptors in future molecular designs for one- and two-photon sensitization.^{13,17,60} In the second place, Cl-TC7 contains a rigidized middle section thanks to the six-membered cycle that joins carbons 3' and 5', limiting their relative mobility. The steady state and fluorescence up-conversion results for this compound are included in Figure 11. The time constants for the biexponential decay were determined to be <0.4 and 3.1 ps. These times are comparable and even slightly faster than those of the analogous compound TC7 which does not possess the middle cyclic system. Given the similarities between the dynamics of these two compounds, it can be concluded that the S_2 decays are not strongly influenced by the geometry restrictions imparted at the central region in the Cl-TC7 cyanine. On the other hand, the S_2 lifetime in this compound follows the aforementioned energy gap law in Figure 9 and remains in the picoseconds regime; a time scale large enough for energy or electron transfer events to donor molecules which

Table 3. Parameters for the Decay of the S_2 and S_1 States of Cl-TC7 in Ethanol Solutions

state detected	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2	τ_3 [ps]	a_3
S_2^b	500	<0.4	0.74	3.1 ± 0.2	0.26		
S_2^a	530	<0.3	0.58	3.1 ± 0.4	0.42		
S_1^b	870	2.7 ± 0.02	-0.50	6.0 ± 0.2	0.28	720 ± 20	0.22

^a $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm. ^b $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm.

Table 4. Parameters for the Fluorescence Decay of the S_2 State upon Two-Photon Excitation at 800 nm for Three Cyanines in Ethanol Solutions

cyanine	λ_{fluo} [nm]	τ_1 [ps]	a_1	τ_2 [ps]	a_2
2QC3	460	<0.3	1		
4QC3	480	1.0 ± 0.07	0.85	5.1 ± 0.9	0.15
TC5	435	0.6 ± 0.06	0.71	15.6 ± 2	0.29

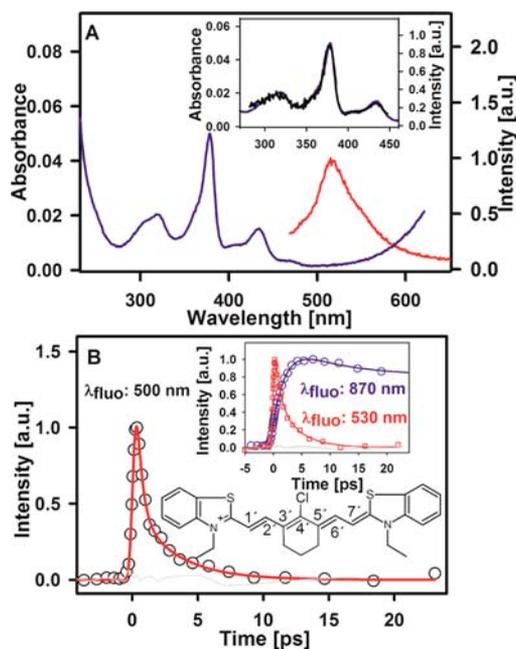


Figure 11. (A) Absorption (blue), corrected emission (red, $\lambda_{\text{exc}} = 375$ nm), and excitation (black, inset, $\lambda_{\text{det}} = 530$ nm) spectra of the S_2 state of Cl-TC7 (structure shown). (B) Detection of the S_2 state emission with femtosecond fluorescence up-conversion (red, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm). Inset: time-resolved fluorescence from the S_1 (blue) and from the S_2 (red) states ($\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm). The detection wavelengths (λ_{fluo}) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

can be bonded at a very near distance as substituents at the meso position.

Finally, we have performed several experiments where the cyanines were excited by degenerate two-photon absorption with 800 nm pulses. The results for 2QC5, 4QC3, and TC5 are included in Figure 12. The excitation of these molecules with two photons is an efficient process since, as has been established previously,^{23,25,26,62–67} the excited states in the respective energy region have large cross sections for this nonlinear excitation. Such is granted by the symmetry relations of the states, taking the first singlet as an intermediate out of resonance transition with a sharp onset, ideal for the 800 nm two-photon excitation (see refs 22–28 and 62–67 for detailed descriptions of the nonlinear optical properties of cyanines and related compounds). For cyanines 4QC3 and TC5, we have measured the two-photon absorption cross sections according

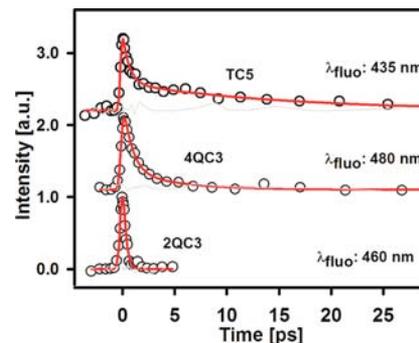


Figure 12. Time-resolved fluorescence S_2 emission from two-photon excitation at 800 nm for 2QC3, 4QC3, and TC5. The detection wavelengths (λ_{fluo}) are indicated. The gray lines are the solvent-only scans.

to the method in the Supporting Information. The resulting values for 800 nm excitation are 321 GM for TC5 and 187 GM for 4QC3, confirming that these compounds have significant two-photon cross sections at the excitation wavelength.

The up-conversion experiments in Figure 12 are among the first ones to time-resolve emission with femtosecond resolution after two-photon excitation and the first ones to detect upper state emissions after two-photon excitation.²⁶ Because of the difficulty of these experiments and the position of the S_1 absorptions, here we only studied the two cyanines with the slowest S_2 decays plus 2QC3 as a representative member of the 2Q series. As can be seen, the S_2 dynamics from compounds 2QC3, 4QC3, and TC5 in these experiments are similar to those obtained with direct single-photon excitation with 400 or 266 nm light. The time constants for the 4QC3 system are 1.0 and 5.1 ps. For 2QC3 the S_2 lifetime remained below 0.3 ps, and for TC5 the time constants are 0.6 and 15.6 ps. The experiments of Figure 12 demonstrate the feasibility of forming a relatively long-lived (picoseconds) upper excited state with the absorption of two photons at 800 nm, potentially allowing for electron or energy transfer events from S_2 after the nonlinear excitation.

CONCLUSIONS

We present the first detailed characterization of the dynamics of the upper excited states in cyanines with femtosecond resolution. It was observed that the shortest cyanines 2QC1 and 4QC1 have ultrafast (<0.4 ps) S_2 lifetimes, with a correspondingly fast population of their S_1 states. For these short cyanines, the rapid dynamics are associated with the fact that their ground state geometry is nonplanar due to steric hindrance between the end groups.^{47,48,50} This distortion predisposes the systems to rapid decays in the upper states given that the resulting wave packet evolves directly to regions of high S_2 – S_1 coupling.⁴⁴

On the other hand, the rest of the cyanines of our study are planar and, for the three series 2QC, 4QC, and TC, the energy gap rule is strictly followed. From the S_2 – S_1 gaps, it results that

for the 4QC and TC cyanines the medium size molecules (4QC3 and TC5) have the longest S_2 lifetimes within their series. Particularly, TC5, the cyanine with the largest gap, is the one with the overall slowest S_2 decay of all the compounds of this study, with a lifetime component of 17.3 ps in ethanol.

The influence of the solvent viscosity was tested through comparisons between ethanol and ethylene glycol solutions. Although differences among these two solvents are observed, the upper state lifetimes do not show dramatic changes upon the increment of viscosity from 1.2 mPa·s in ethanol to 16 mPa·s in ethylene glycol. Though certainly there is an influence of viscosity, the above-mentioned trend which follows the energy gap rule implies that it is the relative energies of S_2 and S_1 energies what most closely determines the upper state dynamics. Additionally, we verified that the S_2 states can have lifetimes in the picoseconds region, independently of whether near direct S_2 excitation is made (400 nm), an upper singlet state is formed (S_n with $n > 2$ formation with 266 nm light), or degenerate two-photon excitation is made with 800 nm femtosecond pulses.

The present characterization isolates for the first time several of the variables that determine the lifetime of the upper singlets in symmetric cyanines. Transfer of energy and/or electrons from such upper states has been considered of potential relevance in photosensitization and photovoltaic applications. Our experiments set the design variables for such systems, pointing to the energy gap law as the most relevant factor determining the upper state dynamics for the planar cyanines, while for the nonplanar ones, the S_2 states undergo ultrafast internal conversion to the first singlet excited state.

S_2 lifetimes of many picoseconds may allow for efficient processes from these states before relaxation to the first excited state takes place, thereby opening the possibility of using the near 1 eV electronic energy difference between these two states.

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

S_2 emission spectra for 2QC1, 2QC3, 2QC5, 4QC1, and TC3 in ethanol solutions, experimental data for the energy gap and S_2 – S_1 internal conversion rate, experimental procedures for the determination of the two-photon absorption coefficients of TC5 and 4QC3, up-conversion results at additional wavelengths, and full refs 23, 28, and 67. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail jpeon@servidor.unam.mx (J.P.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

For financial support we thank CONACyT Grant 178541 and PAPIIT-UNAM Grant IN 204211.

■ REFERENCES

- (1) Özhaliç-Ünal, H.; Pow, C. L.; Marks, S. A.; Jesper, L. D.; Silva, G. L.; Shank, N. I.; Jones, E. W.; Burnette, J. M.; Berget, P. B.; Armitage, B. A. A Rainbow of Fluoromolecules: A Promiscuous scFv Protein Binds to and Activates a Diverse Set of Fluorogenic Cyanine Dyes. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12620–12621.
- (2) Luby-Phelps, K.; Mujumdar, S.; Mujumdar, R. B.; Ernst, L. A.; Galbraith, W.; Waggoner, A. S. A Novel Fluorescence Ratiometric

Method Confirms the Low Solvent Viscosity of the Cytoplasm. *Biophys. J.* **1993**, *65*, 236–242.

- (3) Wainwright, M.; Kristiansen, J. E. Quinoline and Cyanine Dyes—Putative Anti-MRSA Drugs. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2003**, *22*, 479–486.

- (4) Luo, S.; Zhang, E.; Su, Y.; Cheng, T.; Shi, C. A Review of NIR Dyes in Cancer Targeting and Imaging. *Biomaterials* **2011**, *32*, 7127–7138.

- (5) Zhan, W.-h.; Wu, W.-j.; Hua, J.-l.; Jing, Y.-h.; Meng, F.-s.; Tian, H. Photovoltaic Properties of New Cyanine-Naphthalimide Dyads Synthesized by 'Click' Chemistry. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2461–2465.

- (6) Castro, F. A.; Faes, A.; Geiger, T.; Graeff, C. F. O.; Nagel, M.; Nüesch, F.; Hany, R. On the Use of cyanine Dyes as Low-bandgap Materials in Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *Synth. Met.* **2006**, *156*, 973–978.

- (7) Sun, R.; Yan, B.-L.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-f.; Li, N.-J.; Wu, X.-Z.; Song, Y.-L.; Lu, J.-M. Third-Order Nonlinear Optical Properties of Unsymmetric Pentamethine Cyanine Dyes Possessing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 189–195.

- (8) Zheng, Q.; He, G. S.; Prasad, P. N. A Novel Near IR Two-Photon Absorbing Chromophore: Optical Limiting and Stabilization Performances at an Optical Communication Wavelength. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 250–255.

- (9) Bazylińska, U.; Pietkiewicz, J.; Saczko, J.; Nattich-Rak, M.; Rossowska, J.; Garbiec, A.; Wilk, K. A. Nanoemulsion-Templated Multilayer Nanocapsules for Cyanine-Type Photosensitizer Delivery to Human Breast Carcinoma Cells. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2012**, *47*, 406–420.

- (10) Bouit, P.-A.; Aronica, C.; Toupet, L. C.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O. Continuous Symmetry Breaking Induced by Ion Pairing Effect in Heptamethine Cyanine Dyes: Beyond the Cyanine Limit. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4328–4335.

- (11) Fabian, J.; Hartmann, H. *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*, AAA ed.; Springer-Verlag: New York, 1980.

- (12) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.

- (13) Bouit, P.-A.; Spaenig, F.; Kuzmanich, G.; Krokos, E.; Oelsner, C.; Garcia-Garibay, M. A.; Delgado, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. Efficient Utilization of Higher-Lying Excited States to Trigger Charge-Transfer Events. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 9638–9645.

- (14) Kasatani, K.; Sato, H. Viscosity-Dependent Decay Dynamics of the S_2 State of Cyanine Dyes with 3, 5, and 7 Methine Units by Picosecond Fluorescence Lifetime Measurements. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3455–3460.

- (15) Rěhák, V.; Novák, A.; Titz, M. $S_2 \rightarrow S_0$ Fluorescence of Cryptocyanine Solutions. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 39–42.

- (16) Oulianov, D. A.; Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Optical Limiting and Picosecond Relaxation of Carbocyanines Upper Electronic States. *Opt. Commun.* **2002**, *205*, 427–436.

- (17) Kesti, T.; Tkachenko, N.; Yamada, H.; Imahori, H.; Fukuzumi, S.; Lemmetyinen, H. C70vs. C60 in Zinc Porphyrin-Fullerene Dyads: Prolonged Charge Separation and Ultrafast Energy Transfer from the Second Excited Singlet State of Porphyrin. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 251–258.

- (18) Mataga, N.; Chosrowjan, H.; Shibata, Y.; Yoshida, N.; Osuka, A.; Kikuzawa, T.; Okada, T. First Unequivocal Observation of the Whole Bell-Shaped Energy Gap Law in Intramolecular Charge Separation from S_2 Excited State of Directly Linked Porphyrin–Imide Dyads and Its Solvent-Polarity Dependencies. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12422–12423.

- (19) LeGourriérec, D.; Andersson, M.; Davidsson, J.; Mukhtar, E.; Sun, L.; Hammarström, L. Photoinduced Electron Transfer from a Higher Excited State of a Porphyrin in a Zinc Porphyrin–Ruthenium(II) Tris-bipyridine Dyad. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 557–559.

- (20) Petersson, J.; Eklund, M.; Davidsson, J.; Hammarström, L. Variation of Excitation Energy Influences the Product Distribution of a Two-Step Electron Transfer: S_2 vs S_1 Electron Transfer in a

Zn(II)porphyrin–Viologen Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7940–7941.

(21) Gaikwad, P. On the Optical Limiting and Z-Scan of Hexamethylindotricarbocyanine Perchlorate Dye. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1559–1563.

(22) Bouit, P.-A.; Wetzel, G.; Berginc, G.; Loiseaux, B.; Toupet, L.; Feneyrou, P.; Bretonnière, Y.; Kamada, K.; Maury, O.; Andraud, C. Near IR Nonlinear Absorbing Chromophores with Optical Limiting Properties at Telecommunication Wavelengths. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5325–5335.

(23) Padilha, L. A.; Webster, S.; Przhonska, O. V.; Hu, H.; Peceli, D.; Rosch, J. L.; Bondar, M. V.; Gerasov, A. O.; Kovtun, Y. P.; Shandura, M. P.; et al. Nonlinear Absorption in a Series of Donor-p-Acceptor Cyanines with Different Conjugation Lengths. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7503–7513.

(24) Fu, J.; Padilha, L. A.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Przhonska, O. V.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Experimental and Theoretical Approaches to Understanding Two-Photon Absorption Spectra in Polymethine and Squaraine Molecules. *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, *24*, 67–76.

(25) Przhonska, O.; Webster, S.; Padilha, L.; Hu, H.; Kachkovski, A.; Hagan, D.; Stryland, E. Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations. In *Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I*; Demchenko, A. P., Ed.; Springer: Berlin, 2010; pp 105–147.

(26) Kasatani, K.; Kawasaki, M.; Sato, H. Short-Wavelength Fluorescence Caused by Sequential Two-Photon Excitation of Some Cyanine Dyes: Effect of Solvent Viscosity on the Quantum Yields. *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 461–469.

(27) Przhonska, O. V.; Lim, J. H.; Hagan, D. J.; Van, S. E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L. Nonlinear Light Absorption of Polymethine Dyes in Liquid and Solid Media. *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, *15*, 802–809.

(28) Hu, H.; Fishman, D. A.; Gerasov, A. O.; Przhonska, O. V.; Webster, S.; Padilha, L. A.; Peceli, D.; Shandura, M.; Kovtun, Y. P.; Kachkovski, A. D.; et al. Two-Photon Absorption Spectrum of a Single Crystal Cyanine-Like Dye. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1222–1228.

(29) Pais, I. R.; Nunes, M. J.; Reis, L. V.; Santos, P. F.; Almeida, P. The synthesis of Chloroheptamethinecyanine Dyes in the Absence of Water. *Dyes Pigm.* **2008**, *77*, 48–52.

(30) Li, M.; Pacey, G. E. Spectrophotometric Determination of Trace Water in Organic Solvents with a Near Infrared Absorbing Dye. *Talanta* **1997**, *44*, 1949–1958.

(31) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805–810.

(32) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO· Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.

(33) Rodríguez-Córdoba, W.; Noria, R.; Guarán, C. A.; Peon, J. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4698–4701.

(34) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.

(35) Park, J. AM1 Semiempirical Calculated Potential Energy Surfaces for the Isomerization of Symmetrical Carbocyanines. *Dyes Pigm.* **2000**, *46*, 155–161.

(36) Yartsev, A.; Alvarez, J.-L.; Åberg, U.; Sundström, V. Overdamped Wavepacket Motion Along a Barrierless Potential Energy Surface in Excited State Isomerization. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 281–289.

(37) Zhang, T.; Chen, C.; Gong, Q.; Yan, W.; Wang, S.; Yang, H.; Jian, H.; Xu, G. Time-Resolved Excited State Dynamics of a Cyanine Dye. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *298*, 236–240.

(38) Petrov, N. K.; Gulakov, M. N.; Alfimov, M. V.; Busse, G.; Frederichs, B.; Techert, S. Photophysical Properties of 3,3'-

Diethylthiacarbocyanine Iodide in Binary Mixtures. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6341–6344.

(39) Sahyun, M. R. V.; Serpone, N. Photophysics of Thiocarbocyanine Dyes: Relaxation Dynamics in a Homologous Series of Thiocarbocyanines. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9877–9883.

(40) Dietzek, B.; Yartsev, A.; Tarnovsky, A. N. Watching Ultrafast Barrierless Excited-State Isomerization of Pseudocyanine in Real Time. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4520–4526.

(41) Maruszewski, K.; Jasiorski, M.; Stręk, W. Spectroscopic Behavior of 1,1'-Diethyl-2,2'-Diodide in Ethanol/Water Solutions with High Ionic Strength. *J. Mol. Struct.* **2002**, *610*, 187–190.

(42) Sanchez-Galvez, A.; Hunt, P.; Robb, M. A.; Olivucci, M.; Vreven, T.; Schlegel, H. B. Ultrafast Radiationless Deactivation of Organic Dyes: Evidence for a Two-State Two-Mode Pathway in Polymethine Cyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2911–2924.

(43) Dietzek, B.; Christensson, N.; Pascher, T.; Pullerits, T.; Yartsev, A. Ultrafast Excited-State Isomerization Dynamics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Studied by Four-Wave Mixing Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5396–5404.

(44) Tredwell, C. J.; Keary, C. M. Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes. *Chem. Phys.* **1979**, *43*, 307–316.

(45) Marks, A. F.; Noah, A. K.; Sahyun, M. R. V. Bond-Length Alternation in Symmetrical Cyanine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *139*, 143–149.

(46) Sundström, V.; Gillbro, T. Viscosity Dependent Radiationless Relaxation Rate of Cyanine Dyes. A Picosecond Laser Spectroscopy Study. *Chem. Phys.* **1981**, *61*, 257–269.

(47) Brooker, L. G. S.; White, F. L.; Sprague, R. H.; Dent, S. G., Jr.; Van, Z. G. Steric Hindrance to Planarity in Dye Molecules. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 325–351.

(48) Yoshioka, H.; Nakatsu, K. Crystal Structures of Two Photographic Sensitizing Dyes, 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Bromide and 1,1'-Diethyl-4,4'-Cyanine Bromide. *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *11*, 255–258.

(49) Iwasaki, M.; Kita, M.; Ito, K.; Kohno, A.; Fukunishi, K. Intercalation Characteristics of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine and other Cationic Dyes in Synthetic Saponite: Orientation in the Interlayer. *Clays Clay Miner.* **2000**, *48*, 392–399.

(50) Marchetti, A. P.; Salzberg, C. D.; Walker, E. I. P. The Optical Properties of Crystalline 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Iodide. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4693–4698.

(51) Chapman, G.; Henary, M.; Patonay, G. The Effect of Varying Short-Chain Alkyl Substitution on the Molar Absorptivity and Quantum Yield of Cyanine Dyes. *Anal. Chem. Insights* **2011**, *6*, 29–36.

(52) Serpone, N.; Sahyun, M. R. V. Photophysics of Dithiacarbocyanine Dyes: Subnanosecond Relaxation Dynamics of a Dithia-2,2'-Carbocyanine Dye and its 9-Methyl-Substituted Meso Analog. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 734–737.

(53) Weigel, A.; Pfaffe, M.; Sajadi, M.; Mahrwald, R.; Improta, R.; Barone, V.; Polli, D.; Cerullo, G.; Ernsting, N. P.; Santoro, F. Barrierless Photoisomerisation of the “Simplest Cyanine”: Joining Computational and Femtosecond Optical Spectroscopies to Trace the Full Reaction Path. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13350–13364.

(54) Vladimirova, K. G.; Freidzon, A. Y.; Bagatur-yants, A. A.; Zakharova, G. V.; Chibisov, A. K.; Alfimov, M. V. Modeling the Structure, Absorption Spectra, and Cis-Trans Isomerization of Thiocarbocyanine Dyes. *High Energy Chem.* **2008**, *42*, 275–282.

(55) Meyer, Y. H.; Pittman, M.; Plaza, P. Transient Absorption of Symmetrical Carbocyanines. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *114*, 1–21.

(56) Shi, Q.-Q.; Sun, R.; Ge, J.-F.; Xu, Q.-F.; Li, N.-J.; Lu, J.-M. A Comparative Study of Symmetrical and Unsymmetrical Trimethine Cyanine Dyes Bearing Benzoxazolyl and Benzothiazolyl Groups. *Dyes Pigm.* **2012**, *93*, 1506–1511.

(57) Emerson, E. S.; Conlin, M. A.; Rosenoff, A. E.; Norland, K. S.; Rodriguez, H.; Chin, D.; Bird, G. R. The Geometrical Structure and Absorption Spectrum of a Cyanine Dye Aggregate. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2396–2403.

(58) Mimuro, M.; Akimoto, S.; Takaichi, S.; Yamazaki, I. Effect of Molecular Structures and Solvents on the Excited State Dynamics of the S_2 State of Carotenoids Analyzed by the Femtosecond Up-Conversion Method. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1452–1453.

(59) Akimoto, S.; Yamazaki, I.; Takaichi, S.; Mimuro, M. Excitation Relaxation Dynamics of Linear Carotenoids. *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 797–799.

(60) Macpherson, A. N.; Arellano, J. B.; Fraser, N. J.; Cogdell, R. J.; Gillbro, T. Efficient Energy Transfer from the Carotenoid S_2 State in a Photosynthetic Light-Harvesting Complex. *Biophys. J.* **2001**, *80*, 923–930.

(61) Mataga, N.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Osuka, A.; Yoshida, N. Ultrafast Charge Transfer and Radiationless Relaxations from Higher Excited State (S_2) of Directly Linked Zn-Porphyrin (ZP)-Acceptor Dyads: Investigations into Fundamental Problems of Exciplex Chemistry. *Chem. Phys.* **2003**, *295*, 215–228.

(62) Sissa, C.; Jahani, P. M.; Soos, Z. G.; Painelli, A. Essential State Model for Two-Photon Absorption Spectra of Polymethine Dyes. *ChemPhysChem.* **2012**, *13*, 2795–2800, S2795/2791–S2795/2795.

(63) Fuyuki, M.; Furuta, K.; Wada, A. Control of Reaction Efficiency by Two-Color Two-Pulse Excitation: Photoisomerization of Indocyanine Green in Condensed Phase. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 45–50.

(64) Kim, C. H.; Joo, T. Ultrafast Time-Resolved Fluorescence by Two Photon Absorption Excitation. *Opt. Express* **2008**, *16*, 20742–20747.

(65) Webster, S.; Fu, J.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Comparison of Nonlinear Absorption in Three Similar Dyes: Polymethine, Squaraine and Tetraone. *Chem. Phys.* **2008**, *348*, 143–151.

(66) Lepkowicz, R. S.; Przhonska, O. V.; Hales, J. M.; Fu, J.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Bondar, M. V.; Slominsky, Y. L.; Kachkovski, A. D. Nature of the Electronic Transitions in Thiocarbocyanines with a Long Polymethine Chain. *Chem. Phys.* **2004**, *305*, 259–270.

(67) Webster, S.; Peceli, D.; Hu, H.; Padilha, L. A.; Przhonska, O. V.; Masunov, A. E.; Gerasov, A. O.; Kachkovski, A. D.; Slominsky, Y. L.; Tolmachev, A. I.; et al. Near-Unity Quantum Yields for Intersystem Crossing and Singlet Oxygen Generation in Polymethine-Like Molecules: Design and Experimental Realization. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2354–2360.

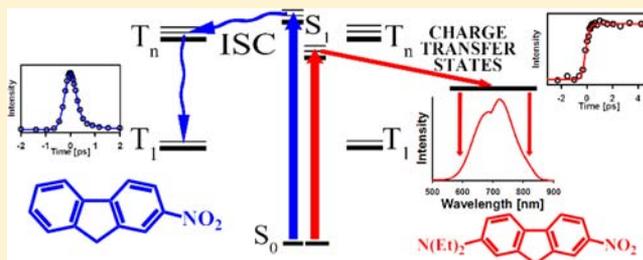
The Influence of Push–Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics

Rafael López-Arteaga,[†] Anne B. Stephansen,[‡] Cesar A. Guarín,[†] Theis I. Sølling,[‡] and Jorge Peon^{*,†}[†]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México[‡]Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen Ø, Denmark

Supporting Information

ABSTRACT: The photochemistry of nitro-substituted polyaromatic compounds is generally determined by the rapid decay of its S_1 state and the rapid population of its triplet manifold. Previous studies have shown that such an efficient channel is due to a strong coupling of the fluorescent state with specific upper receiver states in the triplet manifold. Here we examine variations in this mechanism through the comparison of the photophysics of 2-nitrofluorene with that of 2-diethylamino-7-nitrofluorene. The only difference between these two molecules is the presence of a diethylamino

group in a push–pull configuration for the latter compound. The femtosecond-resolved experiments presented herein indicate that 2-nitrofluorene shows ultrafast intersystem crossing which depopulates the S_1 emissive state within less than a picosecond. On the other hand, the amino substituted nitrofluorene shows a marked shift in its S_1 energy redounding in the loss of coupling with the receiver triplet state, and therefore a much longer lifetime of 100 ps in cyclohexane. In polar solvents, the diethylamino substituted compound actually shows double peaked fluorescence due to the formation of charge transfer states. Evaluation of the Stokes shifts in different solvents indicates that both bands correspond to intramolecular charge transfer states in equilibrium which are formed in an ultrafast time scale from the original locally excited (LE) state. The present study addresses the interplay between electron-donating and nitro substituents, showing that the addition of the electron-donating amino group is able to change the coupling with the triplet states due to a stabilization of the first excited singlet state and the rapid formation of charge transfer states in polar solvents. We include calculations at the TD-DFT level of theory with the PBE0 and B3LYP functionals which nicely predict the observed difference between the two compounds, showing how the specific $S(\pi-\pi^*)-T(n-\pi^*)$ coupling normally prevalent in nitroaromatics is lost in the push–pull compound.



INTRODUCTION

Nitrated polyaromatic compounds (NPAHs) are atmospheric pollutants with specific health related effects.^{1–5} The photochemistry of these molecules (commonly adsorbed in aerosols and other particles) has been shown to determine the extent of their accumulation in the environment.^{6–9} NPAHs are actually quite particular in their photophysics, as they have been shown to undergo the most rapid singlet to triplet transitions measured for organic compounds.^{10–12} Their highly efficient intersystem crossing (ISC) implies that, for these compounds, diffusive bimolecular reactions of several types can take place for their triplet states, which in many cases determines their photodegradation pathways.^{2,13,14} Further, in many cases, the ultrafast ISC effectively competes kinetically with the photo-induced dissociation of nitric oxide which is considered to be an alternative reactive pathway for the S_1 state.^{9,15,16}

Recent experiments with femtosecond resolution have indicated that the rapid spin state change in nitroaromatics appears to be due to the energy coincidence between the S_1 state (of $\pi-\pi^*$ character in NPAHs) with particular upper triplet states with an $n-\pi^*$ configuration.^{10,11,15–17} The

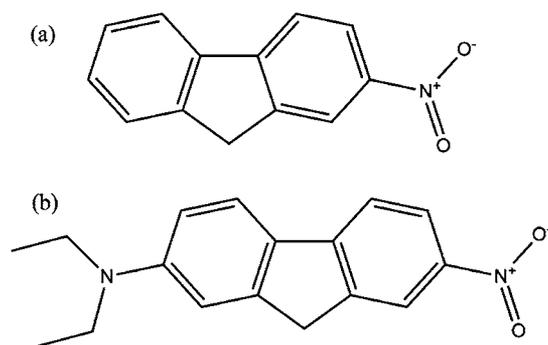
resulting spin–orbit coupling in these systems redounds in ISC times as short as a few hundred femtoseconds in practically all polycyclic nitroaromatics with only a few exceptions.⁹ At this point in this line of research, it is interesting to put the concept of the requirement of *specific* upper triplets for such fast ISC to a meticulous test by performing systematic modifications in the nitrated polyaromatics in order to change the photophysics in a predictable way by altering the state's ordering. This contribution presents a study of the contrasting photophysics exhibited by 2-nitrofluorene (2-NF parent compound) and a modified form of this molecule in which a diethylamino group is attached to the fluorene chromophore at the opposite extreme of the polyaromatic framework in a push–pull disposition. The push–pull compound 2-diethylamino-7-nitrofluorene (DEANF) and 2-NF are shown in Scheme 1. Our interest in the comparison of these two molecules comes from computational work, also included, which shows that, while 2-

Received: April 12, 2013

Revised: August 1, 2013

Published: August 1, 2013

Scheme 1. Structures of (a) 2-Nitrofluorene (2-NF) and (b) 2-Diethylamino-7-nitrofluorene (DEANF)



NF should behave like a typical NPAH (having an available upper ($n-\pi^*$) triplet state to couple to the ($\pi-\pi^*$) S_1 state), the state ordering in DEANF is predicted to be altered by the stabilization of the S_1 state. Measurement of the lifetimes of their fluorescent states therefore speaks directly about the role of the upper triplet states on the excited state dynamics. Furthermore, the study of the DEANF compound is of particular interest, since, as we have shown here, this system forms intramolecular charge transfer emissive states where the nitro group acts as an efficient electron acceptor group in an interplay between the two substituents, which determines the photophysics. Interestingly, as a result of these effects, the DEANF compound shows a double peaked fluorescence typical of certain charge transfer (CT) systems.^{18–22}

EXPERIMENTAL SECTION

2-NF, DEANF, coumarin 343, rhodamine B, *p*-terphenyl, and anthracene were purchased from Aldrich. 2-NF was purified by repeated crystallization from dichloromethane, while DEANF was mostly used as received due to its higher purity. Use of purified DEANF samples from recrystallization in dichloromethane produced consistent results. Solvents were in all cases of HPLC quality and purchased from Aldrich. For the steady-state measurements, we used a Varian Cary-50 spectrophotometer and a Varian Cary-Eclipse fluorimeter. The time-resolved measurements of the emission were made through the femtosecond up-conversion technique as described previously.^{11,16} Briefly, the pulse train from an amplified Ti:sapphire (1 kHz, 150 fs, 800 nm) laser was used. For excitation, the second and third harmonics of the fundamental beam were generated in β -BBO crystals and their polarization was adjusted before the sample to magic angle conditions with respect to the vertical direction. The remaining fundamental light was used as a gate pulse for the up-conversion scheme in another β -BBO crystal aligned to have its acceptance angle in the vertical direction (ordinary axis for the fluorescence component and the gate pulse). The samples were studied in a fast flow 1 mm path-length quartz cell. The sum-frequency mixing signal was sent to a double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube with the aid of a lock-in amplifier with a 0.333 kHz reference signal from a phase-adjusted chopper which modulated the pump pulses at one-third of the laser repetition rate. The instrument response function (IRF) for the time-resolved experiments was determined from the up-conversion of Raman signals of neat ethanol or by taking it as an adjustable parameter in nonlinear least-squares fits to the up-conversion of the fluorescence from

p-terphenyl and coumarin 343 samples. The IRF was observed to be approximately Gaussian with a 480 fs full width at half-maximum when the second harmonic was used for excitation and 550 fs for third harmonic excitation. Solvent-only scans were performed back to back with each measurement to ensure that the traces are not influenced by the up-conversion of Raman scattering or other artifacts like self-phase modulation of the pump beam in the quartz cell.

COMPUTATIONAL SECTION

In order to predict and understand how the state ordering in 2-NF versus that in DEANF determines the photophysical pathways, we made calculations at the DFT and TD-DFT levels of theory for these two molecules. The relative energies of particular interest were those of the first singlet excited state with respect to the triplet manifold.^{9,12,15} For all calculations, we used the Gaussian 09 program.²³ We tested different DFT functionals (PBE0,²⁴ B3LYP,²⁵ and CAM-B3LYP²⁶), and from comparisons between the experimentally observed and theoretically predicted transition energies for the first excited singlet state in several solvents, we concluded that the PBE0 and B3LYP functionals with the 6-311G++(d,p) basis set gave the best prediction of the S_0-S_1 absorption transitions. We took the solvent environment into account through the polarizable continuum model with standard settings of the program (nonequilibrium solvation for the vertical absorption from the electronic ground state). The CT states formed for DEANF in polar solvents (see below) are known to be poorly described by the TD-DFT methodology.^{26,27} Therefore, the study of the relaxed form of these states is left for a future communication using different computational methods. As will be seen, the present calculations are mainly focused on the contrasting photophysics of 2-NF and DEANF observed already in the nonpolar solvent cyclohexane, as well as in acetonitrile.

RESULTS AND DISCUSSION

Steady-State Spectroscopy. The steady-state spectra of the compounds of this study are shown in Figures 1 and 2. As

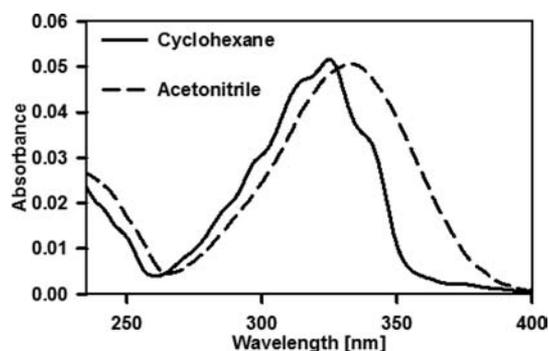


Figure 1. Absorption spectra of 2-NF in cyclohexane and acetonitrile.

can be seen, the 2-NF compound has its first optical transition centered at 325 nm in cyclohexane with only a minor shift when dissolved in acetonitrile to 333 nm (Figure 1). It should be noted that the nitro group changes the shape of the absorption spectrum in comparison to the parent polyaromatic fluorene whose first transition occurs at 299 nm and shows clearer vibrational structure in the first band.²⁸ Steady-state emission and excitation spectra from 2-NF in both solvents

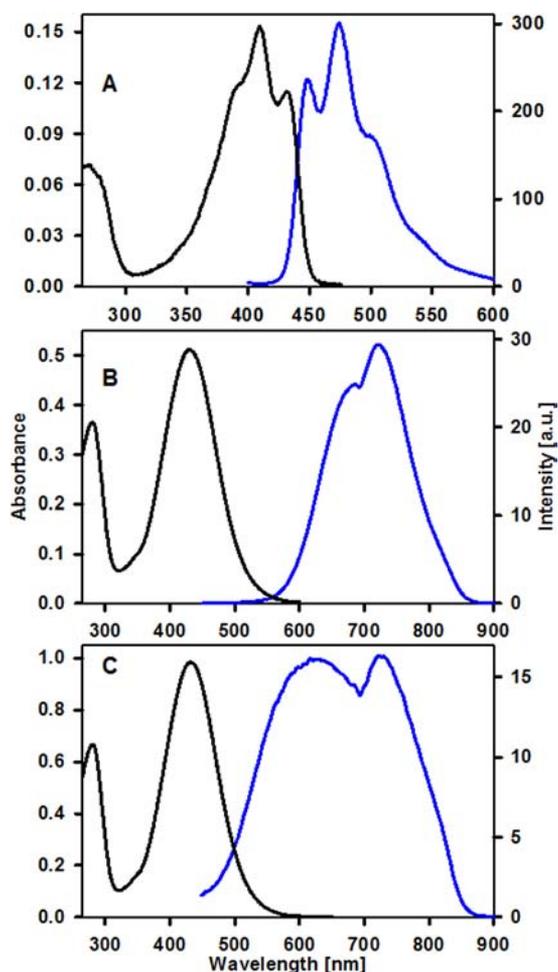


Figure 2. Absorption (black) and emission (blue) spectra of DEANF in (A) cyclohexane ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ nm), (B) acetonitrile ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm), and (C) methanol ($\lambda_{\text{exc}} = 380$ nm).

could not be accurately detected due to the very low emissivity of this compound. The fluorescence quantum yield in both solvents was thus estimated to be well below 10^{-4} from comparisons with equally absorbing solutions of anthracene ($\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm).

Different from 2-NF, the DEANF solutions show a first absorption transition centered at 408 nm in cyclohexane, 430 nm in acetonitrile, and 432 nm in methanol (see Figure 2). Such a shift upon diethylamino substitution already indicates an important stabilization of the first transition due to the presence of an electron donating substituent in a push–pull configuration with respect to the electron-withdrawing nitro group. More importantly, in both polar and nonpolar solvents, DEANF shows clear emission signals in steady-state measurements, as shown in Figure 2. This contrasts the absence of steady-state detectable emission from the 2-NF solutions. The DEANF emission in cyclohexane is a single band with some vibrational features and centered at 474 nm (Figure 2A). In this nonpolar solvent, the fluorescence quantum yield was determined to be 0.025 using coumarin 343 as a standard ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm). In the polar solvents acetonitrile and methanol, DEANF actually shows a double band or double peaked emission with maxima at 696 and 721 nm in acetonitrile and 625 and 723 nm in methanol. The spectra in Figures 2B and 2C are observed even in dilute solutions of a concentration

of 10^{-8} M without any reshaping, which indicates that the double maxima emissions are not the result of some kind of molecular association. Furthermore, from the excitation spectra detecting several different wavelengths across the emission spectrum, it was concluded that both bands come from the excitation of the DEANF molecule and not from impurities (see the Supporting Information). The quantum yields for emission in the polar solvents were determined to be 0.009 in acetonitrile and 0.001 in methanol using rhodamine B as a standard ($\lambda_{\text{exc}} = 410$ nm).

It should be noted that both emission peaks in the polar solvents are significantly Stokes shifted in comparison with the emission in the nonpolar cyclohexane (474 nm): for example, in acetonitrile, the shorter wavelength band (SWB) is centered at 696 nm with a Stokes shift of 8890 cm^{-1} , and the longer wavelength band (LWB) is centered at 721 nm with a Stokes shift of 9390 cm^{-1} . Notice further that the SWB position at 696 nm in acetonitrile does not coincide with the emission in cyclohexane at 474 nm, which implies that the SWB (and obviously also the LWB) cannot be associated to emission from a nonpolar locally excited state. Instead, *both* DEANF emission peaks in the polar solvents should be considered as arising from intramolecular charge transfer states from their behavior in polar solvents as is further elaborated next.

The changes in the spectral position as a function of solvent polarity for the first absorption band and the emission bands of DEANF are shown in Figures 3 (absorption) and S16 in the

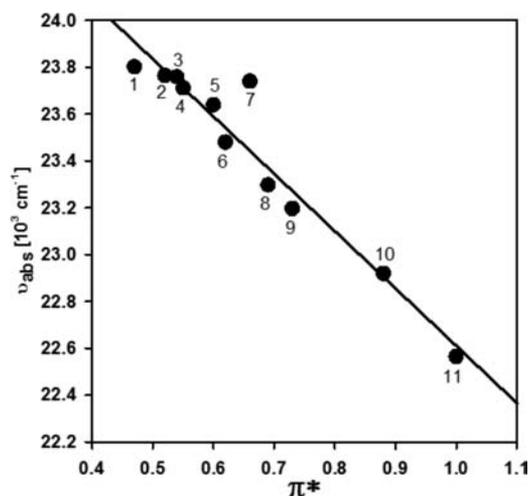


Figure 3. First spectral moment of the steady-state absorption spectra of DEANF as a function of the π^* solvent polarity parameter. Solvents: (1) buthanol, (2) propanol, (3) ethanol, (4) tetrahydrofuran, (5) methanol, (6) acetone, (7) acetonitrile, (8) chloroform, (9) dichloromethane, (10) dimethylformamide, and (11) dimethyl sulfoxide. $r = 0.96$.

Supporting Information (SWB and LWB emissions). In these plots, the solvent polarity was characterized through the π^* parameter.^{29–31} As can be seen, the first absorption band and the SWB undergo a systematic red shifting as the solvent polarity is increased, while the LWB shows a much less systematic trend. From the inspection of the fluorescence spectra, it is clear that the relative populations of the emissive states have important changes as the solvent polarity is increased. Therefore, we have evaluated the relative yields for the two emission bands, SWB and LWB, as a function of the solvent polarity. This was accomplished by decomposing the

double peaked fluorescence into two components (SWB and LWB components) through fits to double log-normal functions (see examples in the Supporting Information). The results are summarized in Figure 4 where we show the relative yield of the

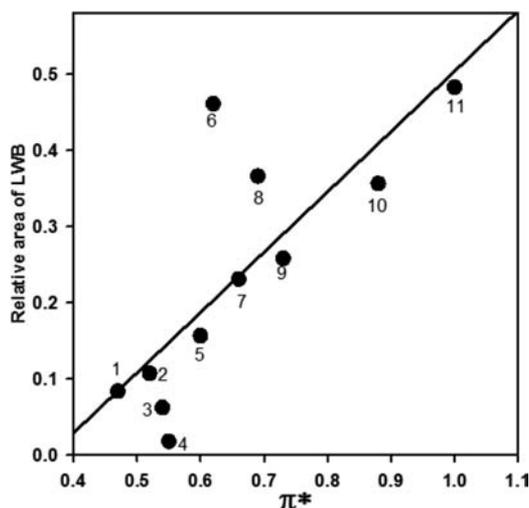


Figure 4. Relative yield of the LWB with respect to the total emission spectra of DEANF in solvents of different polarities versus the π^* solvent polarity parameter. The labels shown in the graph correspond to the same solvents as in Figure 3. $r = 0.78$.

LWB with respect to the total emission as a function of the π^* solvent polarity parameter. As can be seen, the proportion of the LWB component tends to increase with increasing polarity, indicating that the relative stability of the state giving rise to the LWB increases with solvent polarity. We attempted an estimation of the dipole moments of the ground and fluorescent states through the method of Kawski,³² where the Stokes shifts ($\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fluor}}$) and the sum of the absorption and emission band positions ($\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fluor}}$) are plotted against the solvent polarity functions $f(\epsilon, n)$ and $f(\epsilon, n) + 2g(\epsilon, n)$, respectively, as shown in Figures S17 (Supporting Information) and 5 (see details of the method in the Supporting Information).^{33–35} This analysis produced reasonable correlations for the SWB giving dipole moments of 6.9 D for the ground state and 12.1 D for the fluorescent state associated to this transition (SWB). On the contrary, the Kawski method does not produce a reasonable systematic trend for the LWB (see inset of Figure S17, Supporting Information), so that the Kawski analysis could not be performed for this state. However, the clear increase of the LWB component with increasing solvent polarity shown in Figure 4 indicates that the LWB state is necessarily also a highly polar state with CT character. The lack of a good correlation between the LWB Stokes shift and the $f(\epsilon, n)$ function mentioned above shows that this state is stabilized through specific solute–solvent interactions that cannot be described only by simple dipole–dipole interactions as is assumed in the Kawski model. This kind of behavior has been observed previously for other nitrated compounds.³⁶ Nevertheless and most importantly, the trends shown in Figures 3–5 and S16 and S17 (Supporting Information) indicate that *both* emission bands for DEANF in polar solvents correspond to emissive charge transfer states. The lifetime measurements below give further insights about the photophysical differences induced by the diethylamino group in comparison with the parent compound 2-NF.

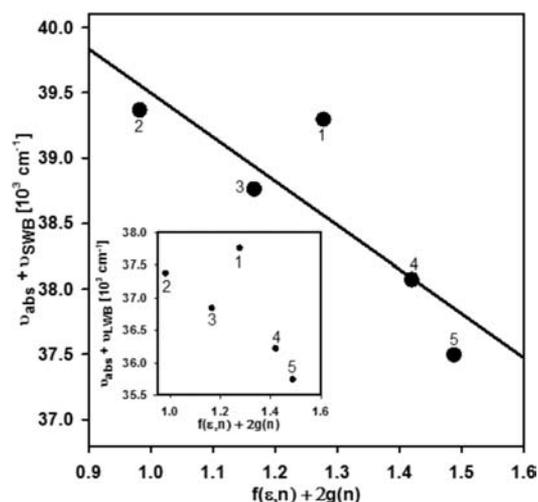


Figure 5. Plots of the sum of absorption and emission maxima $\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{SWB}}$ and $\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{LWB}}$ (inset) of the steady-state spectra of DEANF in a range of plotted solvents versus the $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ solvent polarity parameter. The labels shown in the graph correspond to (1) acetone, (2) chloroform, (3) dichloromethane, (4) dimethylformamide, and (5) dimethyl sulfoxide. The plotted values are the first spectral moments. $r = 0.85$.

Time-Resolved Fluorescence. Figure 6 shows the fluorescence up-conversion results for 2-NF in cyclohexane.

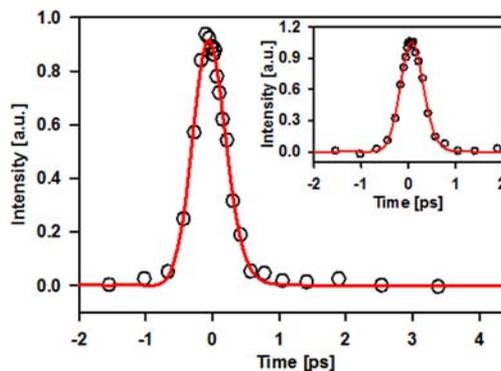


Figure 6. Fluorescence up-conversion measurements of 2-nitrofluorene in cyclohexane. The pump beam was set at 266 nm, and the emission was monitored at wavelengths of 425 and 415 nm (inset).

As can be seen, a very short-lived emission can be observed within the first picosecond. The fast decaying trace of Figure 6 is consistent with a single exponential decay with a time constant within our time resolution. From an analysis of the convoluted signal (Gaussian IRF convoluted with a single exponential), we established an upper limit for the decay of 200 fs.

Similarly, in acetonitrile, 2-NF has a fast decaying up-conversion trace, as shown in Figure 7. In this case, the signal follows a double exponential behavior with a first time constant of less than 200 fs (97%) and a small-amplitude second component which ranges from 670 fs at 440 nm to 740 fs at 425 nm (3%). Ultrafast double exponential decays in nitroaromatics have been observed previously in several cases including 9-nitroanthracene, 1-nitropyrene, 6-nitrochrysenes, and 3-nitrofluoranthene.^{9,11,16} This feature is consistent with relaxation of the initially excited state, where the S_1 depletion channel (ISC, see below) occurs both from the prerelaxed form

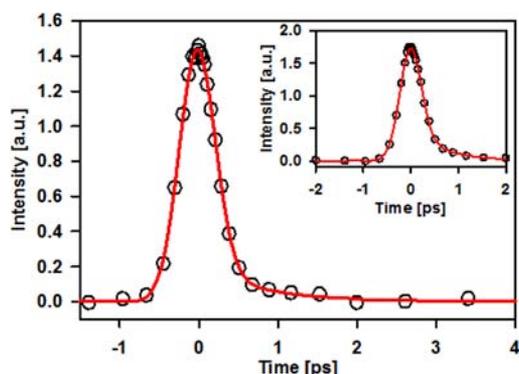


Figure 7. Fluorescence up-conversion measurements of 2-nitrofluorene in acetonitrile. The pump beam was set at 266 nm, and the emission was monitored at 425 and 440 nm (inset).

and also from the relaxed S_1 state, producing biexponential decays (for details of the two-exponential behavior and the kinetic equations, see refs 11 and 16).

Although this is the first femtosecond-resolved experiment on 2-NF, previous studies on this molecule with nanosecond and picosecond resolution have been made by Kobayashi et al.³⁷ Those experiments detected the presence of the first triplet state of 2-NF with transient absorption signals ($T_1 \rightarrow T_n$) in the range 400–650 nm and a maximum at 510–550 nm.³⁷ This transient was assigned as the T_1 state of 2-NF by Kobayashi et al. from quenching experiments with oxygen in the nanosecond regime. Also, the transient absorption experiments made by these authors showed that the first triplet was readily formed within the picosecond resolution of their measurements. Together with our up-conversion experiments which monitor the ultrafast decay of the S_1 state, it can be concluded that 2-NF undergoes an ultrafast singlet to triplet transition on the sub-picosecond time scale, resulting in the T_1 state after relaxation within the triplet manifold. As mentioned previously, such efficient ISC is considered to require coupling to an upper triplet state which, according to El-Sayed's rules, can mediate the population transfer between manifolds.^{10,11,15–17} The experiments on DEANF and the calculations section are hereby presented in order to test this mechanism through the study of a molecule similar to 2-NF but with a discrete variation which changes the relative energy of the S_1 state.

The up-conversion results of DEANF solutions in cyclohexane are shown in Figures 8 and 9. In contrast to the 2-NF case, the signals decay in a much slower overall time scale and include a long (lifetime) component of 100 ± 4 ps. Fits to biexponential functions also show an early component of 1.2 ± 0.1 ps which accounts for 10% of the total signal amplitude at 440 nm and 15% at 485 nm (besides the lifetime component of 100 ps with 90% of the signal amplitude at 440 nm and 85% at 485 nm). The presence of the 1.2 ps component is assigned to relaxation events occurring immediately after excitation, most likely dominated by vibrational relaxation. As mentioned, in cyclohexane, the steady-state emission shows a single band with a Stokes shift of only 3410 cm^{-1} . This is consistent with the prevalence of a locally excited (LE) emissive state for DEANF in this nonpolar solvent. The DEANF/cyclohexane spectral evolution is shown in Figure 9. As can be seen, no dynamical spectral shifting is observed, which is also consistent with the formation exclusively of a simple LE type emissive state in cyclohexane. Most relevant for the present contribution, the nearly 3 orders of magnitude longer lifetime of DEANF in

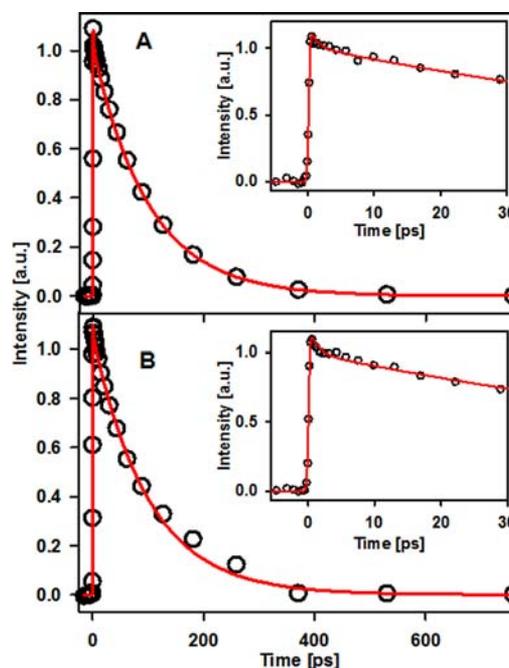


Figure 8. Examples of fluorescence up-conversion measurements of DEANF solutions in cyclohexane. The pump beam was set at 400 nm, and the emission was monitored at (A) 440 nm, 460 nm (inset) and (B) 525 nm, 485 nm (inset).

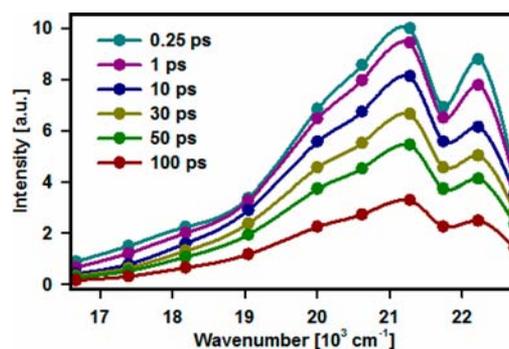


Figure 9. Emission spectrum evolution for DEANF in cyclohexane solution. The excitation wavelength was 400 nm.

comparison with 2-NF points to a drastic change in the available channels for S_1 . More specifically, this behavior is indicative of a lack of an appropriate receiver triplet state to facilitate ISC in DEANF at the energies below the S_1 state potential energy surface, which is in contrast to the 2-NF case. This will be described in more detail in the Computational Section in terms of the stabilization of the fluorescent state from the push–pull effect in the amino-substituted molecule.

The up-conversion results for DEANF in acetonitrile are shown in Figures 10 and 11. In this solvent, the solution again shows long-lived fluorescence signals in the spectral region where the steady-state emission was detected. Across the spectrum, the emission signals show a common long decay component in the range of 184 ± 15 ps which can be assigned to the lifetime of the emissive states (see below).

In the spectral region near the first absorption band of DEANF ($\lambda_{\text{fluor}} \leq 575 \text{ nm}$), the up-conversion signals show an early rapid decay with time constants below 200 fs, which is the limit of our time resolution. This spectral region matches the region where fluorescence from the DEANF/cyclohexane

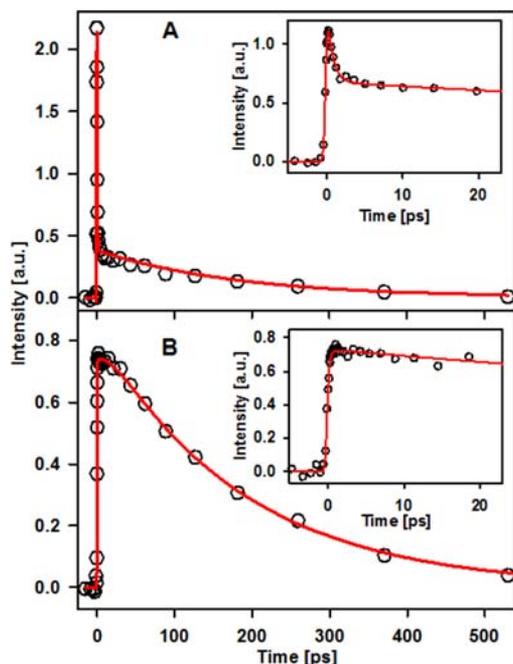


Figure 10. Examples of fluorescence up-conversion measurements of DEANF solutions in acetonitrile. The pump beam was set at 400 nm, and the emission was monitored at the wavelengths (A) 600 nm, 650 nm (inset) and (B) 725 nm, 745 nm (inset).

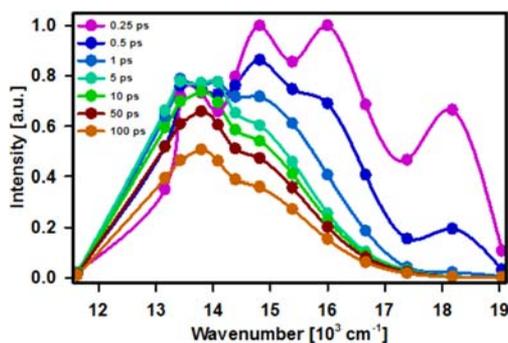
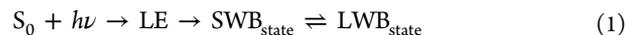


Figure 11. Emission spectrum evolution for DEANF in acetonitrile solution. The excitation wavelength was 400 nm.

solutions is observed and is assigned to emission from DEANF's LE state. Such a rapid decay component in this spectral region is indicative of a rapid equilibration into the highly polar, red-shifted CT states responsible for the steady-state emission. In the spectral region where the DEANF/acetonitrile steady-state emission was detected (600–850 nm), the traces show sub-picosecond decay components on the blue side of the double-maximum spectrum, and rising components on the red side besides the lifetime component which, as mentioned, is the same within experimental error across the emission spectrum. At 600 nm, the fast decaying component is 380 ± 60 fs (91%) and the long (lifetime) component is 184 ± 15 ps (9%). At 745 nm, near the long wavelength maximum, the rising component has a time constant of 350 ± 60 fs (17%) and is followed by the lifetime component (83%). The corresponding time-resolved spectra are included in Figure 11. As can be seen, the early features of these signals correspond to a fast spectral evolution associated with the decay of the LE emission and the formation and equilibration of the SWB state with the LWB, with time constants

comparable to the solvation times observed in acetonitrile (89 fs for the fast inertial component and 0.63 ps for the diffusive component).³⁰ Since we observe the same long decay component across the bands that make up the steady-state spectra, we note that this is consistent with a fast interconversion equilibrium between the SWB state and the LWB state. The early processes can be summarized as follows:



where the $\text{LE} \rightarrow \text{SWB}$ evolution is nearly instantaneous (<200 fs) and the $\text{SWB} \rightleftharpoons \text{LWB}$ equilibration is related to the fast decay at 600 nm and rise at 745 nm. The unimolecular interconversion between the SWB state and the LWB state is associated with the forward and reverse rate constants: $k_f(\text{SWB}_{\text{state}} \rightarrow \text{LWB}_{\text{state}})$ and $k_r(\text{LWB}_{\text{state}} \rightarrow \text{SWB}_{\text{state}})$. A simple kinetic model of the early equilibration process predicts an exponential decay term for the SWB state population with time constant $(k_f + k_r)^{-1}$ and a rising term for the LWB state with the same time constant³⁸ (notice that this assumes nearly instantaneous formation of the SWB state and describes the interconversion with time scales well below the lifetime of the states). Given that the 380 ± 60 fs decay and the 350 ± 60 fs rise are within experimental error of each other, the $(k_f + k_r)^{-1}$ parameter is assigned approximately as their average: 365 fs.

A model for the decay kinetics of a system in this kind of equilibrium has been developed in detail by Maroncelli et al.³⁹ Considering such a description and including now the full time range of the experiment, the time-resolved emission intensities from the SWB and LWB states correspond to a double exponential behavior in the cases where both k_f and k_r are much larger than the total decay constants of the SWB and LWB states. In such a case, the following approximate expressions can be considered to explain the biexponential nature of the DEANF/acetonitrile signals:³⁹

$$[\text{SWB}] \sim \frac{k_r}{k_f + k_r} (e^{-k_{\text{dec}}t} + e^{-k_{\text{fast}}t}) \quad (2)$$

$$[\text{LWB}] \sim \frac{k_f}{k_f + k_r} (e^{-k_{\text{dec}}t} - e^{-k_{\text{fast}}t}) \quad (3)$$

where

$$k_{\text{fast}} = k_f + k_r \quad (4)$$

and

$$k_{\text{dec}} = \frac{k_{\text{SWB}}k_f + k_{\text{LWB}}k_r}{k_f + k_r} \quad (5)$$

In these expressions, k_{SWB} is the decay rate of the SWB state and k_{LWB} is the decay rate of the LWB state (including both non-radiative and radiative decay processes). From the fits of the up-conversion traces at several wavelengths, the apparent values of k_{dec} and k_{fast} are, respectively, 5.4 ns^{-1} and 2.7 ps^{-1} .

A detailed description of the double fluorescence in DEANF and the presence of an excited state equilibrium in DEANF between the intramolecular charge transfer states will require studies in several solvents and solvent mixtures including methanol. Also, it should be noted that the best possible theoretical description of the structure of the intramolecular charge transfer states in liquid solution is still the subject of considerable debate.^{40–42} For DEANF, this will be the subject of an upcoming contribution from our groups, since the present one focuses on the drastic differences between the photo-

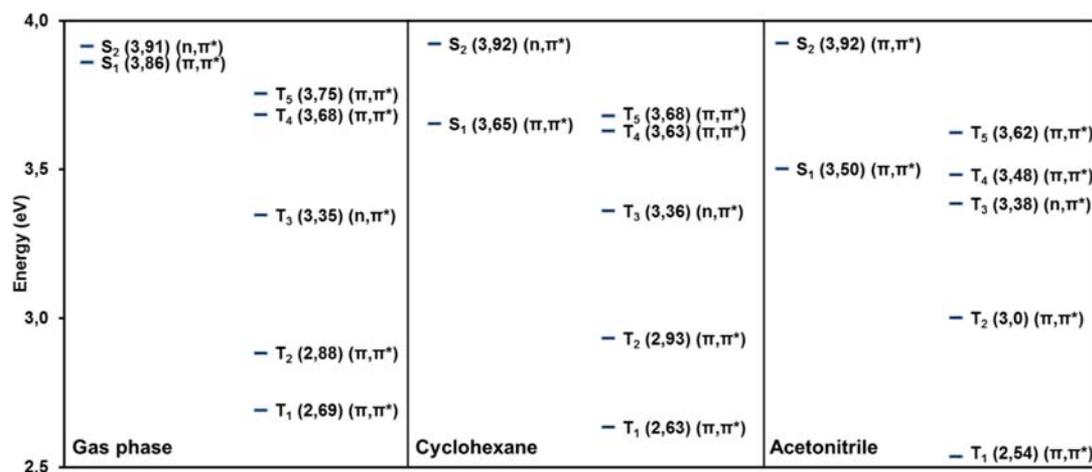


Figure 12. Calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of 2-NF using the PBE0/6-311+G(d,p)/PCM method.

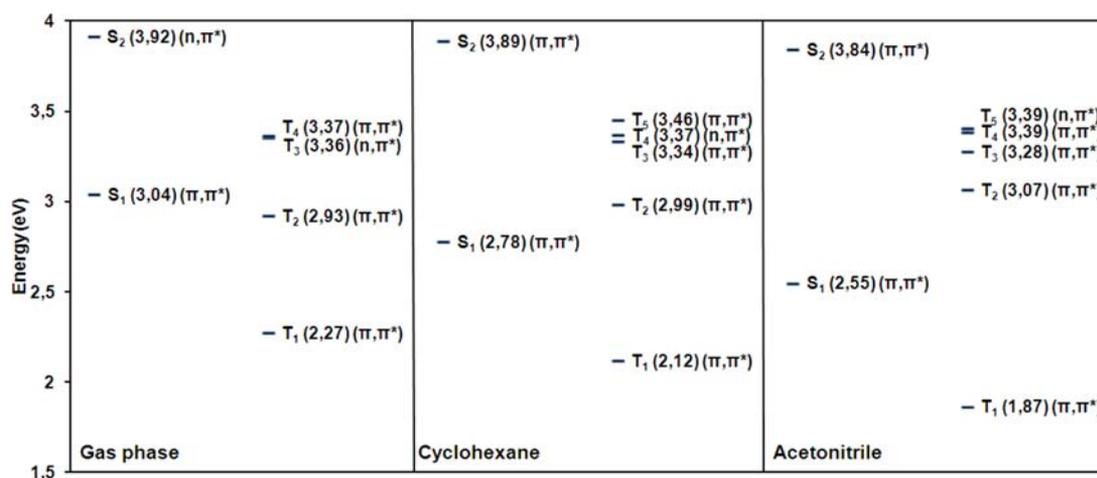


Figure 13. Calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of DEANF using the PBE0/6-311+G(d,p)/PCM method.

physics of 2-NF and DEANF both in nonpolar and polar solvents, and the relation with the singlet and triplet manifold energies. At this point, it is clear that the double emission in polar solvents is indicative of the equilibrium between two highly polar excited state conformations with an interconversion time on the order of the solvent response. Obvious candidates for such conformations include solvent-mediated changes in the orientation of the nitro group and/or the diethylamino group, that is, the formation of a twisted intramolecular charge transfer type state (TICT), and/or changes of the electron distributions within a somewhat planar conformation due to specific solvent–solute interactions.⁴²

Computational Results. Optimization of the ground state geometries of 2-NF and DEANF results in nearly planar conformations with the NO₂ triad lying on the same plane as both benzene rings of the fluorene moiety in all media (gas phase, cyclohexane, and acetonitrile). The amino group in DEANF (nitrogen and N–C bonds) also lies coplanar to the aromatic systems. Such planar ground state geometries are prevalent in all media, from gas phase to cyclohexane and acetonitrile solutions. Most relevant for the present contribution, at this geometry, 2-NF has an S₁ state with a clear π–π* character (HOMO–LUMO). Also, Figure 12 shows that the 2-NF compound has between six (PBE0 functional in the gas phase) and four (PBE0 functional in acetonitrile) triplet states

lower in energy than the first excited singlet state depending on the medium (these results are similar for the B3LYP functional and are included in the Supporting Information). Regardless of the applied functional and medium, one of the triplet states below the S₁ π–π* state energy is predicted to have pronounced (n–π*) character. On the other hand, as shown in Figure 13, the DEANF molecule has only one triplet state of (π–π*) character below the S₁ energy in both solvents and for both functionals (we notice that for the PBE0 functional in the gas phase, two π–π* triplets lie below the S₁ energy). In fact, for the push–pull molecule DEANF, the (n–π*) triplet states have significantly higher energies than the S₁ state. Evidently, the photophysics of 2-NF and DEANF are drastically different due to the possibility of spin–orbit coupling between 2-NF’s S₁ state with an (n–π*) triplet according to El-Sayed’s rules,⁴³ while, for DEANF, such a “receiver” triplet state is not available given the stabilization of the S₁ state relative to the triplet manifold due to the presence of the diethyl amino group in the push–pull disposition. The comparison between 2-NF and DEANF is a clear case study that points out how the photophysics of nitroaromatic compounds is highly dependent on this aspect and shows in a direct manner how the intrinsic photophysics can be changed in a drastic way through the stabilization of the first singlet excited state in relation to the triplet manifold. The present study complements previously

investigated push–pull analogues of nitronaphthalene where the stabilization of the S_1 state in nonpolar solvents is insufficient to change the state order, and thus, in those systems, ISC is still the main deactivation pathway in nonpolar environments.⁶

The theoretical description of the double peaked fluorescence for the relaxed DEANF molecule in the first singlet excited state in the polar solvents requires the use of more specialized methods that can deal with the prediction of different geometries for the intramolecular charge transfer states and take specific solvent–solute interactions into account, a theme we are currently working on. However, the present experiments already indicate that both bands are associated with charge transfer states with significant dipole moments. The increase in the relative intensity and yield of the LWB as the solvent polarity is increased indicates that the state responsible for this peak is stabilized to a larger degree in highly polar solvents in comparison with the state responsible for the SWB.

CONCLUSIONS

Although 2-NF and DEANF are similar within a single substituent, their photophysics are drastically different. While 2-NF undergoes an ultrafast decay of its first singlet excited state due to ISC, DEANF has much longer singlet excited state lifetimes in both polar and nonpolar solvent environments. This difference can be traced directly to a stabilization of the first excited singlet in the case of DEANF with respect to the triplet manifold due to the push–pull effect induced by the diethylamino group. Such stabilization breaks the possibility of efficient coupling to the triplet manifold which for 2-NF occurs through the participation of specific upper ($n-\pi^*$) triplet states, a channel widely present in polyaromatics with a single direct nitro substitution. The presence of the “receiver” triplet states below the S_1 energy in 2-NF can be predicted with theoretical calculations at the TD-DFT level of theory in both polar and nonpolar solvents. These methods also accurately describe the lack of appropriate triplet states for fast ISC in the case of the diethylamino substituted molecule. Solutions of DEANF in the polar solvents actually show fluorescence spectra with a double maximum, which indicates the presence of two kinds of emissive electronically excited states, a short wavelength emitting state, SWB, and a long wavelength emitting state, LWB, which undergo fast equilibration in time scales similar to the solvation time in acetonitrile.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Excitation spectra for DEANF, examples of the decomposition of the emission spectra of DEANF into two components, solvent polarity dependence parameters for the emission spectra of DEANF, details for the estimation of the ground and excited state dipole moments of DEANF, calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of 2-NF and DEANF using the B3LYP/6-311+G-(d,p)/PCM method, and full ref 23. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jpeon@servidor.unam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

For financial support, we thank CONACyT Grant 178541 and PAPIIT-UNAM Grant IN 204211. For computational resources, we thank DGTIC-UNAM.

REFERENCES

- (1) Cvrčková, O.; Ciganek, M. Photostability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) in Dichloromethane and Isooctane Solutions. *Polycyclic Aromat. Compd.* **2005**, *25*, 141–156.
- (2) García-Berrios, Z. I.; Arce, R. Photodegradation Mechanisms of 1-Nitropyrene, an Environmental Pollutant: The Effect of Organic Solvents, Water, Oxygen, Phenols, and Polycyclic Aromatics on the Destruction and Product Yields. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3652–3664.
- (3) Kamens, R. M.; Zhi-Hua, F.; Yao, Y.; Chen, D. A Methodology for Modeling the Formation and Decay of Nitro-PAH in the Atmosphere. *Chemosphere* **1994**, *28*, 1623–1632.
- (4) Kim, Y.-D.; Ko, Y.-J.; Kawamoto, T.; Kim, H. The Effects of 1-Nitropyrene on Oxidative DNA Damage and Expression of DNA Repair Enzymes. *J. Occup. Health* **2005**, *47*, 261–266.
- (5) Warner, S. D.; Farant, J.-P.; Butler, I. S. Photochemical Degradation of Selected Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solution and Adsorbed to Solid Particles. *Chemosphere* **2004**, *54*, 1207–1215.
- (6) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Excited-State Dynamics of Nitrated Push-Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498–13508.
- (7) Fan, Z.; Chen, D.; Birla, P.; Kamens, R. M. Modeling of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation and Decay in the Atmosphere. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 1171–1181.
- (8) Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J.; Zhang, J.; McDow, S. Photostability of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Combustion Soot Particles in Sunlight. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 1358–1364.
- (9) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S_1 Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782–9789.
- (10) Crespo-Hernández, C. E.; Burdzinski, G.; Arce, R. Environmental Photochemistry of Nitro-PAHs: Direct Observation of Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313–6319.
- (11) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femto-second Fluorescence Up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552–557.
- (12) Zugazagoitia, J. S.; Collado-Fregoso, E.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Relaxation in the Triplet Manifold of 1-Nitronaphthalene Observed by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805–810.
- (13) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Agreda, J. Photophysics and Photochemistry of 1-Nitropyrene. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294–10304.
- (14) Arce, R.; Pino, E. F.; Valle, C.; Negrón-Encarnación, I.; Morel, M. A Comparative Photophysical and Photochemical Study of Nitropyrene Isomers Occurring in the Environment. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 152–160.
- (15) Orozco-Gonzalez, Y.; Coutinho, K.; Peon, J.; Canuto, S. Theoretical Study of the Absorption and Nonradiative Deactivation of 1-Nitronaphthalene in the Low-Lying Singlet and Triplet Excited States Including Methanol and Ethanol Solvent Effects. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 054307.
- (16) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic

Compounds: Excited-State Dynamics and NO· Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.

(17) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.

(18) Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Mayer, P.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Ultrafast Intramolecular Charge Transfer with N-(4-Cyanophenyl)carbazole. Evidence for a LE Precursor and Dual LE + ICT Fluorescence. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12622–12638.

(19) Demeter, A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. A.; Zachariasse, K. A. Dual Fluorescence and Ultrafast Intramolecular Charge Transfer with 6-N,N-Dialkylaminopurines: A Two-State Model. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 1521–1537.

(20) Ito, A.; Ishizaka, S.; Kitamura, N. A Ratiometric TICT-Type Dual Fluorescent Sensor for an Amino Acid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6641–6649.

(21) Fujiwara, T.; Lee, J.-K.; Zgierski, M. Z.; Lim, E. C. Intramolecular Charge Transfer in the Excited State of 4-Dimethylaminobenzaldehyde and 4-Dimethylaminoacetophenone. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 78–82.

(22) Galievsky, V. A.; Druzhinin, S. I.; Demeter, A.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T.; Mayer, P.; Zachariasse, K. A. Presence and Absence of Excited State Intramolecular Charge Transfer with the Six Isomers of Dicyano-N,N-dimethylaniline and Dicyano-(N-methyl-N-isopropyl)aniline. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10823–10845.

(23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

(24) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof Exchange–Correlation Functional. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.

(25) Takezaki, M.; Hirota, N.; Terazima, M. Relaxation of Nitrobenzene from the Excited Singlet State. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4685.

(26) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–Correlation Functional Using the Coulomb–Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.

(27) Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. Excitation Energies in Density Functional Theory: An Evaluation and a Diagnostic Test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.

(28) Catalfo, A.; Serrentino, M. E.; Librando, V.; Perrini, G.; de Guidi, G. Spectroscopic Properties of Some Derivatives of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Appl. Spectrosc.* **2008**, *62*, 1233–1237.

(29) Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π^* , α , and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.

(30) Horng, M. L.; Gardecki, J. a.; Papazyán, a.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.

(31) Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R. The Empirical Treatment of Solvent–Solute Interactions: 15 Years of π^* . *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807–5816.

(32) Kowski, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 255–262.

(33) Husain, M. M.; Sindhu, R.; Tandon, H. C. Photophysical Properties and Estimation of Ground and Excited State Dipole Moments of 7-Diethylamino and 7-Diethylamino-4-methyl Coumarin Dyes from Absorption. *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 87–93.

(34) Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-Nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8335–8343.

(35) Sanningannavar, F. M. Analysis of Two Fluorescent Molecules Properties Using Solvatochromic Shift Method. *Life Sci.* **2012**, *2*, 139–149.

(36) Farztdinov, V. M.; Ernsting, N. P. Solvent Dependence of Structure and Electronic Properties in the Ground and First Excited Singlet State of 4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene (DANS) – Semi-empirical Calculations. *Chem. Phys.* **2002**, *277*, 257–270.

(37) Ohtani, H.; Kobayashi, T. Picosecond Spectroscopy Studies of the Intersystem Crossing of Aromatic Carbonyl and Nitro Compounds in Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 43–47.

(38) Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Complex Reactions. Chemical Kinetics and Dynamics*, 1st ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1989; p 23.

(39) Dahl, K.; Biswas, R.; Ito, N.; Maroncelli, M. Solvent Dependence of the Spectra and Kinetics of Excited-State Charge Transfer in Three (Alkylamino)benzonnitriles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1563–1585.

(40) Gustavsson, T.; Coto, P. B.; Serrano-Andrés, L.; Fujiwara, T.; Lim, E. C. Do Fluorescence and Transient Absorption Probe the Same Intramolecular Charge Transfer State of 4-(Dimethylamino)-benzonnitrile? *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 031101.

(41) Gustavsson, T.; Sharonov, A. Adenine, Deoxyadenosine and Deoxyadenosine 5'-Monophosphate Studied by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 49–54.

(42) Zachariasse, K. A.; Druzhinin, S. I.; Kovalenko, S. A.; Senyushkina, T. Intramolecular Charge Transfer of 4-(Dimethylamino)benzonnitrile Probed by Time-Resolved Fluorescence and Transient Absorption: No Evidence for Two ICT States and a $\pi\sigma$ Reaction Intermediate. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224313.

(43) El-Sayed, M. A. Spin–Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.

Dynamics of the Formation of a Charge Transfer State in 1,2-Bis(9-anthryl)acetylene in Polar Solvents: Symmetry Reduction with the Participation of an Intramolecular Torsional Coordinate

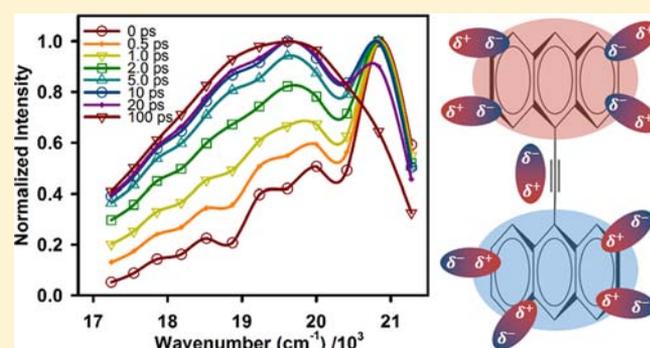
Luis Gutiérrez-Arzaluz,[†] Cesar A. Guarín,[†] William Rodríguez-Córdoba,^{†,‡} and Jorge Peon*[†]

[†]Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México

[‡]Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, A.A. 3840, Medellín, Colombia

S Supporting Information

ABSTRACT: We have studied 1,2-bis(9-anthryl)acetylene as a model compound for the characterization of the process of solvent-mediated symmetry reduction in an excited state. Thanks to the acetylenic bridge that joins the two anthracenic moieties, this system maintains minimal steric hindrance between the end chromophores in comparison with the classic 9,9'-bianthryl model compound. The acetylenic bridge also allows for significant electronic coupling across the molecule, which permits a redistribution of electron density after light absorption. Femtosecond resolved fluorescence measurements were used to determine the spectral evolution in acetonitrile and cyclohexane solutions. We observed that, for 1,2-bis(9-anthryl)acetylene, the formation of a charge transfer state occurs in a clear bimodal fashion with well separated time scales. Specifically, the evolution of the emission spectrum involves a first solvent-response mediated subpicosecond stage where the fluorescence changes from that typical of nonpolar solvents (locally excited) to an intermediate, partial charge transfer state. The second stage of the evolution into a full charge transfer state occurs with a much longer time constant of 37.3 ps. Since in this system the steric hindrance is minimized, this molecule can undergo much larger amplitude motions for the torsion between the two anthracenic moieties associated with the charge redistribution in comparison with the typical model compound 9,9'-bianthryl. Clearly, the larger range of motions of 1,2-bis(9-anthryl)acetylene gives the opportunity to study the electron transfer process with a good separation of the time scales for the formation of a partial charge transfer state, determined by the speed of solvent response, and the intramolecular changes associated with the formation of the fully equilibrated charge transfer state.



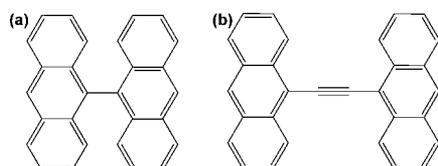
INTRODUCTION

Light induced separation of charges is one of the most fundamental processes in photochemistry and plays a central role in photosynthetic and photovoltaic applications.^{1–3} In the search for a fundamental understanding of this process, model symmetric systems like 9,9'-bianthryl (BA, see Scheme 1) have played a central role.^{4–13} In this kind of molecule, an initially formed electronically excited state (highly polarizable locally excited, nonpolar) can evolve toward a highly polar, charge

separated state where the solvent shells stabilize positive and negative charges localized respectively on the two anthracenic rings.^{9–11} This results in a bathochromic fluorescence shift due to the stabilization of the dipolar emissive state from the interaction with the polar solvent molecules.

The first time-resolved fluorescence experiments on BA suggested that the dynamics of the electron transfer reaction are governed mainly by solvation.^{7,8} More recent pump-probe studies have indicated that the excited state evolution occurs in two different stages, namely, locally excited (LE, nonpolar) → intermediate or partial charge transfer state (PCT) → fully relaxed charge transfer state (CT). The corresponding kinetic models for this process can include the possibility of the initial setup of an equilibrium between the LE and the intermediate PCT state.^{5,12–14} Such representation is based on BA's

Scheme 1. Structures of (a) 9,9'-Bianthryl (BA) and (b) 1,2-Bis(9-anthryl)acetylene (BisAA)



Received: April 18, 2013

Revised: September 6, 2013

Published: September 9, 2013

emission spectrum evolution,¹³ transient absorption,^{6,14} and anisotropy measurements.¹² More specifically, in the transient absorption experiments by Kovalenko et al.,¹⁴ it was observed that although the spectral evolution is consistent with a two stage model (with a rapid initial equilibrium involving the LE state), *both* the first rapid stage and the latter stage are solvent controlled. That study assigned the sub 60 fs step in acetonitrile to a high frequency solvent coordinate, and the latter stage (subpicosecond in acetonitrile) to further solvent relaxation (diffusive or dissipative motions of the acetonitrile solvent shells). Importantly, the transient absorption experiments of Kovalenko et al.¹⁴ on BA do not distinguish evidence for the participation of an intramolecular torsional motion around the anthracene–anthracene single bridging bond related to the formation of the CT state. The use of BA as a model for charge transfer processes, therefore, does not permit a clear study of the role of intramolecular rearrangements which may be crucial and more general in CT dynamics (see below).

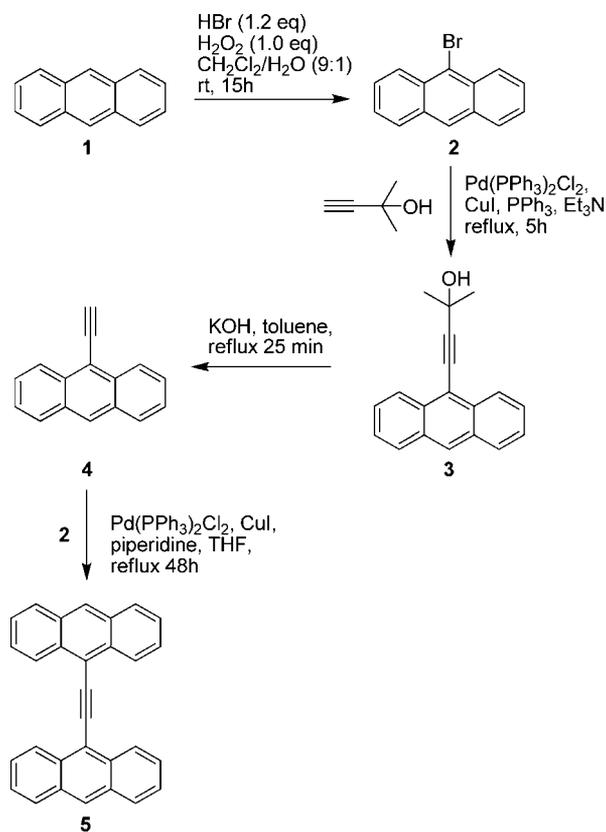
In this contribution we propose a new model compound for the study of the photoinduced symmetry reduction in polar solvents which can give much clearer information about the involvement of an intramolecular torsional coordinate. This compound, 1,2-bis(9-anthryl)acetylene (BisAA, see Scheme 1), maintains the fundamental properties of BA of a non-dipolar ground state due to the nuclear symmetry, and extended conjugation which allows for the charge transfer process. The BisAA molecule, however, has a much lower degree of restriction about its geometry in comparison with BA, where, due to the steric hindrance between the anthracenic units in BA (from the peri-hydrogens and their proximity), the ground state of this molecule has a perpendicular disposition between the two anthracenes (D_{2d} symmetry). In fact, from the hindrance, the electronically excited state of BA can evolve only within a minimal margin of conformations which by far cannot approach planar or near-planar geometries. This steric restriction in BA implies that any intramolecular geometric change is of minimal amplitude and therefore may occur (if at all) in time scales where the fast solvent motions are also occurring.

As mentioned, BisAA has a much more free range of motion for the inter-anthracene torsional coordinate, and also includes in the bridge an acetylenic triple bond which can accommodate these rotations.¹⁵ As we show through femtosecond fluorescence upconversion experiments, in this molecule we observed two well separated time scales for the formation of the CT state in acetonitrile. Since the slower stage is observed to occur in a widely different time scale from the fast one (most likely related to the solvent response), this system allows for the direct observation of the participation of an intramolecular torsional coordinate that can be included in advanced models for the charge transfer process.

EXPERIMENTAL SECTION

Methods and Materials. 1,2-Di(anthracen-9-yl)ethyne, also named 1,2-bis(9-anthryl)acetylene (BisAA (5)), was synthesized using the four steps presented in Scheme 2. Briefly, anthracene (1) was converted to 9-bromoanthracene (2) in the presence of aqueous hydrohalic acid and hydrogen peroxide following the bromination methodology reported by Vyas et al.¹⁶ Subsequently, reaction of 9-bromoanthracene with 2-methylbut-3-yn-2-ol in a standard Sonogashira coupling produced the corresponding 4-(anthracen-10-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (3),^{9,17–20} which was converted to the 9-ethynylantracene (4)^{18,19} by treatment with potassium hydroxide in

Scheme 2. Synthesis of 1,2-Di(anthracen-9-yl)ethyne or 1,2-Bis(9-anthryl)acetylene (5)



refluxing toluene. Finally, the resulting terminal acetylene (4) was coupled with 9-bromoanthracene formed in the same coupling procedure used before to obtain (3), to yield the desired 1,2-di(anthracen-9-yl)ethyne or 1,2-bis(9-anthryl)acetylene, BisAA (5),^{21–23} in 68% in the last reaction step. All physical properties and spectroscopic data agree with the values reported in the literature. More details about the synthetic procedures and characterization for each step are included in the Supporting Information.

Steady-state absorption spectra were acquired in a Cary 50 spectrometer, and fluorescence spectra were acquired in a Cary-Eclipse fluorimeter (Varian). Our fluorescence upconversion setup has been described in detail elsewhere.^{24–26} For excitation we used the second harmonic pulses from a regeneratively amplified Ti:sapphire laser with a 1 kHz repetition rate. The polarization of the pump-pulse was adjusted to magic angle conditions with respect to the detection axis (vertical) with a 400 nm half-wave plate, and then focused to the sample with a 30 cm focal length lens. The solutions were studied in a rapid flow quartz cell (2 mL/s) of 1 mm optical path length. The fluorescence from the sample was collected with a pair of parabolic mirrors and focused in a 0.5 mm β -BBO upconversion crystal where it was gated with pulses separated from the fundamental beam (800 nm) and time delayed. The polarization of the gate pulses was adjusted to the vertical direction (crystal's ordinary axis) with a half-wave plate. The resulting sum-frequency mixing signal was collected with a 5 cm diameter lens and focused into a double monochromator to be detected with a photomultiplier tube. The detector signal was passed through an oscilloscope and connected to a lock-in amplifier (Stanford Research Systems). The signal was

modulated to 1/3 of the laser repetition rate by a phase locked optical chopper (New Focus). The upconversion instrumental response function is mainly limited by the optical path length in the cell and was determined from upconversion of the solvent Raman signals to be Gaussian with a full width at half-maximum of 490 fs. In all cases, back-to-back scans with the solvent only were acquired to ensure that the signals are not contaminated by the upconversion of scattered light or other artifacts.

Computational Method. The ground state geometry of BisAA was optimized at the B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. The effects of the solvent were taken into account through the polarizable continuum model IEFPCM. The energies of different conformations with a varying dihedral angle between the anthracenic moieties were calculated in the electronic ground state. For this, the twist angle was set constant at different values and the rest of the degrees of freedom were optimized. The Gaussian 09 set of programs was used for all calculations.²⁷ It should be noticed that we only include calculations for the ground state in order to understand some details of its potential energy surface. From previous studies in BA, the respective calculations of the excited states of these symmetric model compounds in solution will require the use of highly specialized methods which include explicit solvent molecules and account for their polarizability.²⁸

RESULTS AND DISCUSSION

Figures 1 and 2 show the absorption and emission spectra of BisAA in cyclohexane and acetonitrile. As can be seen, the

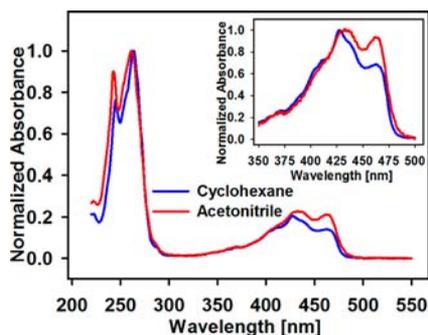


Figure 1. Absorption spectra of BisAA in cyclohexane and acetonitrile solutions. The inset shows details of the first absorption band.

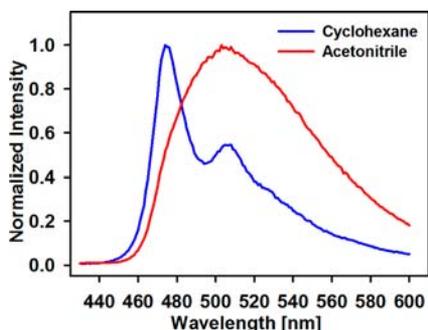


Figure 2. Emission of BisAA in cyclohexane and acetonitrile solutions. The excitation wavelength was 400 nm.

absorption spectra are not significantly altered in going from a nonpolar to a polar solvent. This is expected from a symmetric non-dipolar electronic ground state. The absorption spectrum of BisAA is similar to that of anthracene with the presence of a

low energy band at 441 nm and an intense band at 266 nm. Such similarity with the anthracene absorption spectrum is consistent with an anthracene-localized transition, similar to the case of BA.²⁸ The red shifting of the first absorption of BisAA in comparison with anthracene (356 nm) can be explained as an effect of a substitution on the short molecular axis of this chromophore which is the direction of the respective transition dipole moment. A localized transition is expected if the BisAA molecule does not retain a fully planar structure as observed in the crystal phase.^{21,29} Theoretical calculations at the density functional level of theory (see Figure 3) indicate that, in fact, in

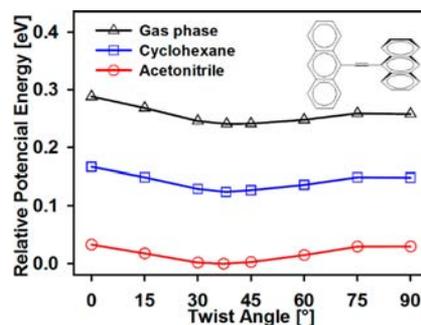


Figure 3. Potential energy of electronic ground state for BisAA as function of the twist angle between the anthryl groups in the gas phase, in cyclohexane and acetonitrile solutions. The level of theory was B3LYP/(IEFPCM)/6-311+G(d,p).

the ground state, BisAA does not correspond to a fully planar conformation in gas and solution phases, but that, instead, an angle between the two anthryl units of about 38° exists (38.2° in the gas phase, 38.0° in cyclohexane, 37.3° in acetonitrile). Small energy barriers for BisAA at this level of theory are observed for torsional angles of 0° and near 90° . These barriers are approximately 0.4 and 1.2 kcal/mol respectively in the gas phase. As has been explained previously,¹⁵ such small barriers imply a preferential conformation in acetylene-bridged systems (at near 38° BisAA), although they are small enough to produce a distribution of conformations.

Differently from the absorption spectra, for the emission spectra, clear red shifting and shape changes take place when going from cyclohexane to acetonitrile solutions. Particularly, the fluorescence spectrum in cyclohexane maintains clear anthracenic type vibronic structure, while the acetonitrile solutions show a broad emission which is Stokes shifted by 1822 cm^{-1} , corresponding to a CT state type emission. This emission is very similar to the one for BA in polar solvents.^{5,6} We have performed studies of the emission in cyclohexane and acetonitrile as a function of concentration to verify the absence of effects like ground state association or the formation of excimers. The results are included in the Supporting Information where the concentration of BisAA was varied by more than 7 orders of magnitude below the working concentration of the upconversion measurements. The emission spectra do not show any changes as a function of concentration, which is indicative of the absence of intermolecular processes like the formation of aggregates or excimers.

Figures 4 to 6 show the emission spectrum of BisAA in a series of solvents. In solvents of low polarity like dichloromethane (DCM) and tetrahydrofuran (THF), the emission spectra of BisAA appear to be formed by a superposition of the

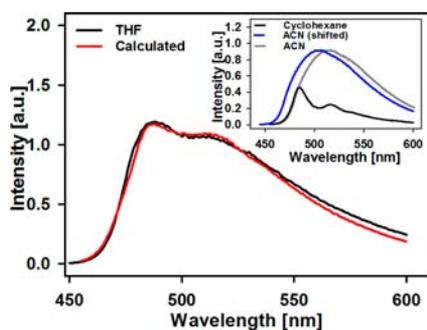


Figure 4. Emission spectra of BisAA in tetrahydrofuran (black) and calculated (red) from contributions in cyclohexane (0.22) and acetonitrile (0.78). Inset: weighted area normalized emission spectra of BisAA in cyclohexane, acetonitrile (ACN), and acetonitrile left shifted by 10 nm (ACN shifted).

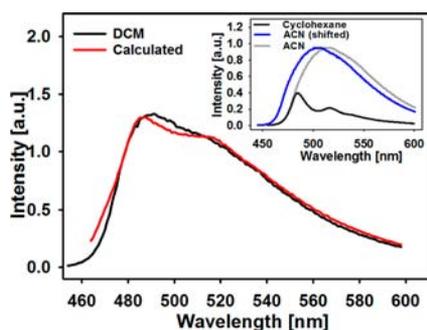


Figure 5. Emission spectra of BisAA in dichloromethane (DCM, black) and calculated (red) from contributions in cyclohexane (0.19) and acetonitrile (0.81). Inset: weighted area normalized emission spectra of BisAA in cyclohexane, acetonitrile (ACN), and acetonitrile left shifted by 10 nm (ACN shifted).

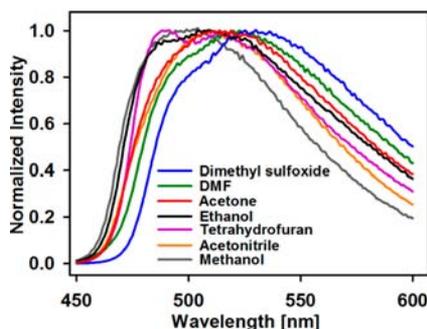


Figure 6. Steady-state emission spectra for BisAA solutions in several polar solvents. DMF: *N,N*-dimethylformamide.

cyclohexane and acetonitrile type emissions. In fact, as shown in Figures 4 and 5, the fluorescence from the THF and DCM solutions can be approximated by a weighted sum of the emission in cyclohexane, plus the emission in acetonitrile after a 10 nm shift to shorter wavelengths. The necessity of shifting the acetonitrile component to produce a good match between the constructed spectrum (cyclohexane emission + shifted acetonitrile emission) with the THF and DCM spectra is due to the dependence of the CT type emission on the solvent polarity (see below). The observation that, in these low polarity solvents, both LE and unstructured red-shifted type emissions are observed is indicative of an equilibrium between two types of states.

Further, we have employed the method of Kawski and co-workers to estimate the dipole moments of the ground and CT excited state of BisAA in polar solvents.^{30–35} For this, we measured the spectral position of the first absorption and the CT state type emission in a series of polar solvents (Figure 6). The emission data ($\bar{\nu}_{\text{abs}} - \bar{\nu}_{\text{fluor}}$) and ($\bar{\nu}_{\text{abs}} + \bar{\nu}_{\text{fluor}}$) was plotted as a function of the polarity parameters $f(\epsilon, n)$ (eq 1) and the sum $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ (eq 2) as shown in Figure 7,

$$f(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (1)$$

$$g(n) = \frac{3}{2} \left[\frac{n^4 - 1}{(n^2 + 2)^2} \right] \quad (2)$$

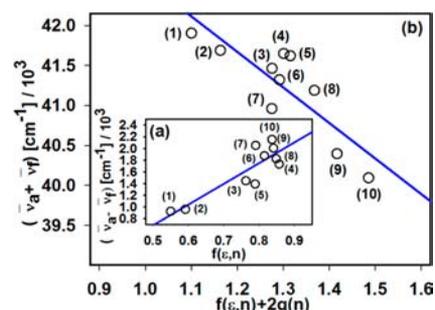


Figure 7. Plots of (a) Stokes shift ($\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$) and (b) sum of absorption and emission maxima ($\bar{\nu}_a + \bar{\nu}_f$) as a function of the solvent polarity parameters $f(\epsilon, n)$ and $f(\epsilon, n) + 2g(n)$ respectively. Solvents in (a) and (b): (1) tetrahydrofuran, (2) dichloromethane, (3) isopropanol, (4) methanol, (5) propanol, (6) ethanol, (7) acetone, (8) acetonitrile, (9) *N,N*-dimethylformamide, and (10) dimethyl sulfoxide.

where n is the refractive index and ϵ the dielectric constant of each solvent. The method of Kawski et al.³⁵ takes the slopes from the linear fits of both plots: m_1 from Figure 7(a) and m_2 from Figure 7b to estimate the dipole moment in the ground and CT emissive states using eqs 3 and 4 respectively:

$$\mu_{\text{ground}} = \frac{m_2 - m_1}{2} \sqrt{\frac{hca^3}{2m_1}} \quad (3)$$

$$\mu_{\text{excited}} = \mu_{\text{ground}} \frac{(m_2 + m_1)}{m_2 - m_1} \quad (4)$$

where a is the radius of the respective Onsager cavity radius (here taken as 5.95 Å). The result of this analysis estimates a S_0 dipole moment of 1.1 ± 0.90 D and of 9.7 ± 2.9 D for the CT state (the uncertainties were propagated from the uncertainties in the slopes in the linear regression analysis). The approximately 9.7 D dipole moment for the CT state in BisAA is similar to that determined for BA of approximately 8 D.^{5,36} This analysis of the Stokes shifting of the CT band confirms the highly dipolar nature of the emissive state in polar solvents in this molecule.

Turning to the time-resolved studies, the femtosecond fluorescence upconversion results for BisAA in cyclohexane and acetonitrile solutions are shown in Figures 8 to 11. The spectral evolutions of the emission bands were constructed from the single wavelength upconversion scans together with the corresponding normalization procedure which uses the steady-state spectra and multiexponential fits to the single

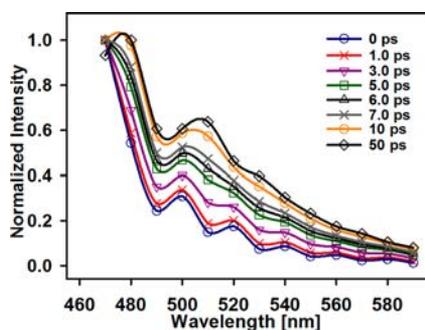


Figure 8. Normalized spectral evolution resolved at several delay times for BisAA in cyclohexane solution.

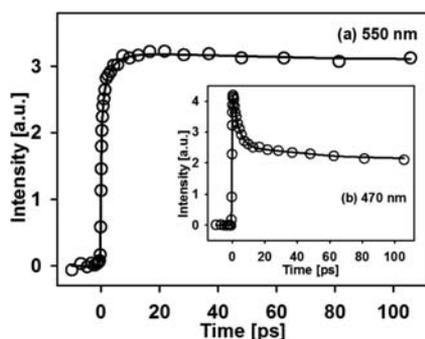


Figure 9. Femtosecond resolved fluorescence intensity for BisAA in cyclohexane solution at (a) 550 nm and (b) 470 nm; the excitation wavelength was 400 nm. Solid lines correspond to fits to multiexponential functions convoluted with the instrumental response function.

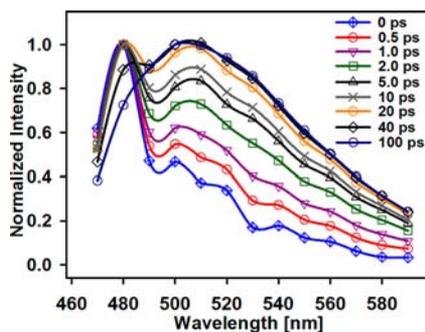


Figure 10. Normalized spectral evolution resolved at several delay times for BisAA in acetonitrile solution.

wavelength traces.³⁷ As can be seen (Figure 8 (cyclohexane), Figure 10 (acetonitrile)), the evolution of the transient emission spectra in both solvents corresponds to a reshaping of the bands with increases in the relative signal intensity on the red side of the spectra and with decreases in the blue region. While spectral reshaping is observed in both solvents, the changes as a function of time are much more pronounced in the acetonitrile solutions than in the cyclohexane samples where the changes are minimal.

As can be seen in Figure 8, for the cyclohexane sample at times near $t = 0$, the spectrum appears somewhat more structured than at later times with a large peak at 470 nm. As time elapses, the spectrum acquires some extra amplitude in the region above 500 nm, however, the largest intensity at all times corresponds to the highest energy peak. This peak shifts only slightly to approximately 480 nm after a few picoseconds. Since

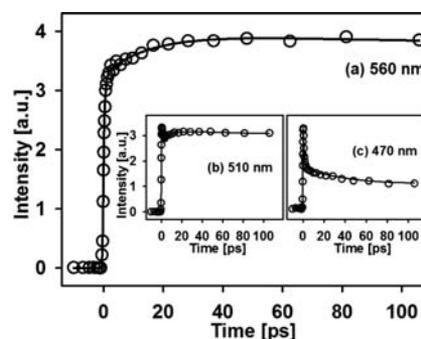


Figure 11. Femtosecond resolved fluorescence intensity for BisAA in acetonitrile at (a) 560 nm, (b) 510 nm, and (c) 470 nm. The excitation wavelength was 400 nm. Solid lines correspond to fits to multiexponential functions convoluted with the instrumental response function.

the steady-state fluorescence spectrum in cyclohexane is considered to be dominated by emission from a LE state, these changes are related mainly to vibrational relaxation and not to the formation of a full CT state. Two of the single wavelength traces of BisAA in cyclohexane are included in Figure 9. For 470 nm, the $t = 0$ peak, we observe a fast decay of 3.1 ps followed by a second decay of 21 ps, and finally, a long-lived signal which corresponds to the emissive state lifetime. Since the time range of our upconversion experiments does not allow for a full decay of this signal, we estimated the lifetime to be $\tau_{\text{lifetime}} > 1.0$ ns. Inspection of the spectral evolution in cyclohexane indicates that the rapid 3.1 ps decay at 470 nm is due to the slight shifting of the high energy peak to approximately 480 nm. The 21 ps component is related to smaller amplitude changes in the spectrum and is considered to be due to vibrational relaxation which produces changes in the width of the vibronic emission peaks. As will be elaborated in more detail below (see evolution of the first spectral moment), the 21 ps component at 470 nm does not result in further changes of the average energy of the transition.

The single wavelength trace at 550 nm for BisAA in cyclohexane is characterized by an initial rise behavior with a time constant of 1.1 ps and the same lifetime component. The early signal rise at this wavelength is considered to be due to the same relaxation process which produces the 3.1 ps decay at 470 nm. Importantly, at 550 nm no further accumulation of intensity is observed (that is, a near 21 ps component is absent, see description of the first spectral moment given below).

Given the fast accumulation of emission signals in the 490–520 nm region of the spectrum, and with similar considerations as in the studies of BA, it can be suggested that, even in the non-dipolar cyclohexane, a small population of what has been called a *partial charge transfer state* (PCT)^{4,12–14} may exist in equilibrium with the nonpolar LE state. The stabilization of a PCT state in the non-dipolar solvent cyclohexane has been explained already for BA to be due to interactions with induced dipole moments in the solvent.^{4,12} Most importantly, however, it is clear that the spectral evolution for BisAA in cyclohexane does not result in the appearance of a full CT emission (acetonitrile type) at any time scale, and that the fluorescence in this solvent is largely dominated by the LE state.

As mentioned, the spectral evolution in acetonitrile (Figure 10) shows much larger changes. In this solvent, starting at $t = 0$, a cyclohexane-like emission (mainly LE emission) evolves into the broad, Stokes shifted steady-state emission. Differently from

the case of the less dipolar solvents, this spectral evolution produces a final spectrum (see $t = 100$ ps, Figure 10) which does not appear to be a composite as in the case of THF and DCM (Figures 4 and 5). From this consideration, already evident in the steady-state spectra, it can be concluded that, in acetonitrile, the full population of excited states evolves into the full CT state represented by the broad Stokes shifted band. Importantly, the spectral evolution for BisAA in acetonitrile occurs on two well differentiated time scales as described in terms of the first spectral moment (see below).

Importantly, in acetonitrile, the spectrum at $t = 0$ is clearly similar to that observed in the nonpolar solvent, with a clear intense vibronic peak at 480 nm, which shows that the excitation event initially produces the nonpolar LE state in acetonitrile. As can be seen in Figure 11, the single wavelength trace at 470 nm, which is near the $t = 0$ LE emission peak, shows an initial fast decaying term of 0.8 ps which is followed by an intermediate decay of 36.9 ps and a $\tau_{\text{lifetime}} \geq 3.0$ ns component (lifetime component, see below).

The single wavelength trace at 510 nm, in the central spectral region for the BisAA/acetonitrile sample, shows a fast decay of 0.95 ps, but is followed by a rise of 9.8 ps, which is then followed by the lifetime decay of $\tau_{\text{lifetime}} \geq 3$ ns. On the red side of this spectrum, the traces show two rising components. For example, at 560 nm, the first rising component is 0.67 ps and the second one is 11.6 ps (560 nm), which is then followed by the ≥ 3 ns lifetime decay. The rising components seen in the region near the CT state emission maxima and on its red side are a signature of the accumulation of emission from the CT state.

A more quantitative description of the evolution of the transient spectra in both solvents can be obtained from the time evolution of the first spectral moment:

$$M_1 = \frac{\int I(t, \nu) \nu \, d\nu}{\int I(t, \nu) \, d\nu} \quad (5)$$

which is shown in Figure 12 for cyclohexane and Figure 13 for acetonitrile. While in cyclohexane this evolution occurs as a

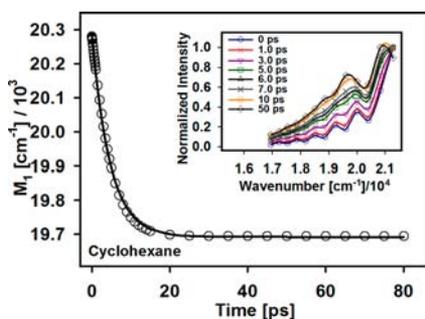


Figure 12. First spectral moment (M_1) as function of time for BisAA in cyclohexane. Solid lines correspond single-exponential plus a constant fits. Inset: Normalized spectral evolution resolved at several delay times for BisAA in cyclohexane solution as a function of wavenumber.

single exponential change of the M_1 values, with a time constant of 4.64 ps; in acetonitrile, the M_1 evolution is clearly biphasic, with a first exponential of $\tau_1 = 0.92$ ps, and a much slower one of $\tau_2 = 37.3$ ps.

As mentioned previously, the spectral changes represented by the single exponential M_1 function for the BisAA/

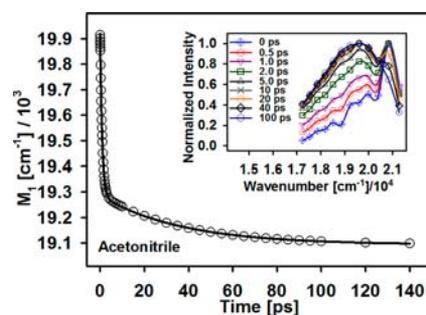


Figure 13. First spectral moment (M_1) as function of time for BisAA in acetonitrile. Solid lines correspond to biexponential plus a constant. Inset: Normalized spectral evolution resolved at several delay times for BisAA in acetonitrile solution as a function of wavenumber.

cyclohexane sample are related to the vibrational relaxation of the system which might include a small contribution from an equilibration between the LE state and a PCT state in analogy with what has been observed for BA.^{6,12,14} On the other hand, in acetonitrile, the fast term in the biphasic behavior has to do with the onset of an equilibrium between the LE state and a PCT state (see below), but is followed by a second stage which involves a much slower time scale associated with the equilibration into the fully relaxed CT state.

The assignment of the onset of the LE \rightleftharpoons PCT equilibrium during the fast part of the M_1 evolution in acetonitrile is well supported by inspection of the $t = 1$ ps spectrum in this solvent: This spectrum is included in Figure 14 (black circles), where

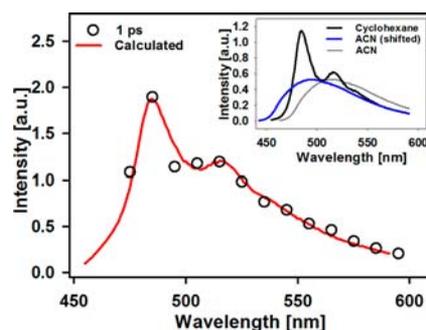


Figure 14. Time-resolved emission spectrum of BisAA in acetonitrile at $t = 1$ ps (black circles) and calculated (red line) from contributions in cyclohexane (0.55) and acetonitrile (0.45). Inset: weighted area normalized emission spectra of BisAA in cyclohexane, acetonitrile (ACN), and acetonitrile left shifted by 20 nm (ACN shifted) used to form the calculated spectrum.

we also show a spectrum calculated as the superposition of the steady-state cyclohexane spectrum (LE) and the steady-state acetonitrile spectrum shifted by 20 nm to the blue (red line). The similarity of the $t = 1$ ps in acetonitrile with the composite spectrum shows that the system has relaxed in the time scale of the first M_1 component into an equilibrium between the LE state and a PCT type state represented by the shifted acetonitrile spectrum (gray line in the inset of Figure 14).

It should be noted that the spectral shifting accounted by the first decay of M_1 of 0.92 ps approximately matches the diffusive solvation time of acetonitrile (0.089 ps (inertial), 0.63 ps (diffusive)),³⁷ indicating that this part of the evolution is most likely be dictated by the solvent response. This is further suggested by the previous experimental and theoretical studies on BA, a compound which should have a polarizability

comparable with that of BisAA. More specifically: In the computational study of BA by Grozema et al.,²⁸ which used a mixed molecular mechanics/quantum mechanics simulation scheme, it was shown that the dipolar moment in the BA solute is induced by solvent reorganization in a subpicosecond time scale. This is consistent with the dynamics observed experimentally for BA,^{5,7,8,12–14} and with the fast component in the spectral evolution observed herein for BisAA of 0.92 ps. The solvent is considered to be the main driver in this process since the asymmetry in the electron distribution of the solute can be achieved in an extremely fast time scale through small amplitude fluctuations of the solvent configuration.²⁸ It should be noted also that the study by Grozema et al. showed that, in moderately polar solvents, the dipolar state formed after excitation corresponds to an inter-anthryl orientation slightly different from BA's perpendicular conformation of the ground state. In the case of BisAA, it is also possible that the interchromophore dihedral angle undergoes a small change during the subpicosecond component, although from the time scale and previous results, we estimate that spectral response is primarily solvent-induced in this time scale.

Most importantly for the BisAA system, the second part of the spectral evolution takes place in a much longer time scale, an order of magnitude slower than the solvation times in acetonitrile. Also, this component is completely absent for BA in acetonitrile solution. Accordingly, the long component for the red-shifting in acetonitrile of 37.3 ps should be associated with changes in the molecular conformation, which allows a larger degree of charge separation.²⁸

Although potential energy curves for BisAA excited states are not currently available, it is likely that, along the torsional coordinate, there may exist small energy barriers of the order of 1 kcal/mol (similar to the ground state case, see Figure 3), and which are likely to define the 37.3 ps time scale. A relevant reference point in this regard is rate constant for the photoisomerization of *trans*-stilbene. This chromophore is of comparable dimensions to BisAA and is similar to the present case in the sense that electronic excitation gives a large degree of rotational freedom around the central bond. The *trans*-stilbene isomerization involves an activation energy of 3.5 kcal/mol, and it has been observed that these rates in solution are 10-fold faster than in the gas phase.³⁸ This effect is due to the solvent participation in intramolecular vibrational redistribution (IVR) and direct reaction activation along the relevant coordinate.³⁹ The time scales for *trans*-stilbene isomerization in solution are several tens of picoseconds depending on the solvent.³⁸

From our review of the literature, it is clear that, at present, the time scales for isomerization or conformational changes around triple bonds in excited states are not described thoroughly. However, a relevant example does exist:¹⁵ In studies of butadiyne-linked porphyrin dimers, it was observed that, upon electronic excitation to the first singlet state, where barriers for rotation are of the order of 2 kcal/mol, the conformations of these systems undergo perpendicular to planar changes with a rate constant of the order of 10^{10} s^{-1} .⁴⁰ For the BisAA system, the ground state has a barriers of around 1 kcal/mol for the dihedral coordinate. These small barriers in BisAA appear to reflect an interplay between the extension of the molecular conjugation and a very small degree of steric hindrance between the anthracenic peri-hydrogens (see Figure 3). If in the excited state of BisAA the barriers are of a similar magnitude, time scales of tens of picoseconds for geometry

equilibration are reasonably expected and consistent with the 37.3 ps time constant. It should be noted that, for the evolution in acetonitrile, such conformational change is necessarily coupled to the dipole moment increment of the solute (charge transfer), given that we observe a further 200 cm^{-1} red-shifting in this time scale. In the definition of this time scale, it is considered that the solvent still plays a dominant role as in the case of *trans*-stilbene,³⁹ through induced IVR and directed reaction activation. From analogy with the BA system, the final geometry of the CT state may also approach a near 90° disposition of the anthryl units.

The kinetic scheme associated with the formation of the CT state in BisAA/acetonitrile accommodates perfectly the models put forward by Jurczok et al.,⁶ Takaya et al.,¹² and Asami et al.,⁴ where an initial equilibrium between the LE and a partial charge transfer state PCT takes place before the system is able to relax to the full CT state:¹²



This scheme, developed in detail by Takaya et al., predicts the biexponential decay we observe in the region of the LE state and the multiexponential accumulation of signal in the spectral region dominated by the CT state. The theoretical prediction of the actual geometry of the first electronically excited state in BisAA (CT in polar solvents) will require sophisticated models for the solvent effects. Specifically, it has been concluded previously that dielectric continuum methods are not sufficient to describe the symmetry breaking observed in BA. Instead, methods where the solvent and its polarizability are treated explicitly will be needed for such kind of studies.²⁸ It should be noticed that we have focused on the study of BisAA in acetonitrile solutions since this solvent does not have solvation components in the picosecond time scale, as is the case of all alcohols and practically all other polar solvents. Therefore, acetonitrile is an excellent model solvent (and nearly the only one) which is polar enough to form a full CT state, and in which the solvent response times do not interfere with the time scales in the picosecond range in which part of the dynamics are observed.

CONCLUSIONS

We have studied the formation of a charge transfer state of BisAA after electronic excitation in solution. Similarly to the classic model compound BA, BisAA shows a Stokes shifted emission spectrum in acetonitrile and other polar solvents, indicative of a charge transfer state. The femtosecond resolved emission from this molecule in acetonitrile shows that the fluorescence resembles that of a LE state at times near zero after excitation, and that it evolves to the broad Stokes shifted band of the CT state in two different time scales. The first fast part of the evolution is similar to the time scale for the diffusive response of the solvent. Most importantly, the second component of 37.3 ps is much slower than the solvent response times and is indicative of the relaxation of the excited state structure which allows for further stabilization of the CT state. This intramolecular coordinate most likely corresponds to a change in the relative orientation of the two anthracenic end groups of the molecule.

Our results show that BisAA is a new and interesting model to describe charge separation in solution and particularly of the symmetry reduction associated with going from a highly polarizable LE state to the CT state, with well separated time scales for the evolution along the solvent and intramolecular

coordinates. The bridging acetylenic group that joins the two anthracenes plays the role of giving enough separation between the end groups to reduce the steric interactions and, also, to maintain electronic coupling between them. The present model compound is an extension from the classic BA model which suffers from a restriction in the available conformational space due to steric hindrance between the two anthracenes. The BisAA system is presented as a new system to test and extend models for the electron transfer dynamics which involve an intramolecular coordinate.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Detailed synthetic procedures, BisAA steady-state emission spectrum at different concentrations in cyclohexane and acetonitrile and full ref 27. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jpeon@unam.mx

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

For financial support we thank CONACyT Grant 178541 and PAPIIT-UNAM Grant IN 204211. For computational resources the authors thank DGTIC-UNAM.

■ REFERENCES

- (1) Bagchi, B. Dynamics of Solvation and Charge Transfer Reactions in Dipolar Liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115–141.
- (2) Kosower, E. M.; Huppert, D. Excited State Electron and Proton Transfers. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1986**, *37*, 127–156.
- (3) Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. Covalent and Noncovalent Phthalocyanine–Carbon Nanostructure Systems: Synthesis, Photoinduced Electron Transfer, and Application to Molecular Photovoltaics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768–6816.
- (4) Asami, N.; Takaya, T.; Yabumoto, S.; Shigeto, S.; Hamaguchi, H.-o.; Iwata, K. Two Different Charge Transfer States of Photoexcited 9,9'-Bianthryl in Polar and Nonpolar Solvents Characterized by Nanosecond Time-Resolved Near-IR Spectroscopy in the 4500–10500 cm^{-1} Region. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6351–6355.
- (5) Grabner, G.; Rechthaler, K.; Köhler, G. Two-State Model for the Photophysics of 9,9'-Bianthryl. Fluorescence, Transient-Absorption, and Semiempirical Studies. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 689–696.
- (6) Jurczok, M.; Gustavsson, T.; Mialocq, J.-C.; Rettig, W. Electron Transfer and Solvation in 9,9'-bianthryl and Derivatives: a Sub-ps Fluorescence Upconversion Study. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *344*, 357–366.
- (7) Kang, T. J.; Jarzeba, W.; Barbara, P. F.; Fonseca, T. A Photodynamical Model for the Excited State Electron Transfer of bianthryl and Related Molecules. *Chem. Phys.* **1990**, *149*, 81–95.
- (8) Kang, T. J.; Kahlow, M. A.; Giser, D.; Swallen, S.; Nagarajan, V.; Jarzeba, W.; Barbara, P. F. Dynamic Solvent Effects in the Electron-Transfer Kinetics of S_1 bianthryls. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6800–6807.
- (9) Schmieder, K.; Levitus, M.; Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A. Photophysical Properties of Coplanar and Twisted 1,4-Bis(9-ethynylantracenyl)benzene. Rotational Equilibration in the Excited States of Diarylalkynes. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1551–1556.
- (10) Schneider, F.; Lippert, E. Elektronenspektren und Elektronenstruktur von 9,9'-Dianthryl. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 1155–1160.
- (11) Schneider, F.; Lippert, E. Molekülrechnungen zur -Elektronenstruktur von 9,9'-Dianthryl. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 624–630.
- (12) Takaya, T.; Hamaguchi, H.-o.; Iwata, K. Femtosecond Time-resolved Absorption Anisotropy Spectroscopy on 9,9'-bianthryl: Detection of Partial Intramolecular Charge Transfer in Polar and Nonpolar Solvents. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 14501–14509.
- (13) Takaya, T.; Hamaguchi, H.-o.; Kuroda, H.; Iwata, K. Femtosecond Electron Transfer Dynamics of 9,9'-bianthryl in Acetonitrile as Studied by Time-resolved Near-Infrared absorption Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 210–214.
- (14) Kovalenko, S. A.; Pérez Lustres, J. L.; Ernsting, N. P.; Rettig, W. Photoinduced Electron Transfer in Bianthryl and Cyanobianthryl in Solution: The Case for a High-Frequency Intramolecular Reaction Coordinate. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10228–10232.
- (15) Toyota, S. Rotational Isomerism Involving Acetylene Carbon. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5398–5424.
- (16) Vyas, P. V.; Bhatt, A. K.; Ramachandriah, G.; Bedekar, A. V. Environmentally Benign Chlorination and Bromination of Aromatic Amines, Hydrocarbons and Naphthols. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4085–4088.
- (17) Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A. Palladium-Catalyzed Formation of Aceanthrylenes: A Simple Method for Peri-Cyclopenteneation of Aromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *123*, 355–356.
- (18) Ezoe, M.; Minami, T.; Ogawa, Y.; Yagi, S.; Nakazumi, H.; Matsuyama, T.; Wada, K.; Horinaka, H. Intramolecular Excitation Energy Transfer in diarylurea-linked zinc porphyrin-anthracene Dyads. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 641–646.
- (19) Xiao, Q.; Ranasinghe, R. T.; Tang, A. M. P.; Brown, T. Naphthalenyl- and anthracenyl-ethynyl dT Analogues as Base Discriminating Fluorescent Nucleosides and Intramolecular Energy Transfer Donors in Oligonucleotide Probes. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3483–3490.
- (20) Bylinska, I.; Sikorski, A.; Wiczak, W. 4-(9-Anthryl)-2-methylbutyn-2-ol. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, o484–o485.
- (21) Jiang, L.; Gao, J.; Wang, E.; Li, H.; Wang, Z.; Hu, W.; Jiang, L. Organic Single-Crystalline Ribbons of a Rigid “H”-type Anthracene Derivative and High-Performance, Short-Channel Field-Effect Transistors of Individual Micro/Nanometer-Sized Ribbons Fabricated by an “Organic Ribbon Mask” Technique. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2735–2740.
- (22) Anderson, K.; Becker, H.; Engelhardt, L.; Hansen, L.; White, A. Molecular Geometry and Crystal Structure of 9-acetylanthracene. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1337–1340.
- (23) Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F. Alkyne Metathesis with Simple Catalyst Systems: High Yield Dimerization of Propynylated Aromatics; Scope and Limitations. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481–2484.
- (24) Rodríguez-Córdoba, W.; Noria, R.; Guarín, C. A.; Peon, J. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4698–4701.
- (25) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO• Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.
- (26) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S_1 Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782–9789.
- (27) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (28) Grozema, F. C.; Swart, M.; Zijlstra, R. W. J.; Piet, J. J.; Siebbeles, L. D. A.; van Duijnen, P. T. QM/MM Study of the Role of the Solvent in the Formation of the Charge Separated Excited State in 9,9'-Bianthryl. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11019–11028.

- (29) Becker, H. D.; Skelton, B. W.; White, A. H. Molecular Geometry of 1,2-bis(9-anthryl)acetylene. *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 1567–70.
- (30) Wiosetek-Reske, A. M.; Wysocki, S.; Bąk, G. W. Determination of Dipole Moment in the Ground and Excited State by Experimental and Theoretical Methods of N-nonyl acridine orange. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *62*, 1172–1178.
- (31) Li, X.; Maroncelli, M. Solvent-Controlled Electron Transfer in Crystal Violet Lactone. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *115*, 3746–3754.
- (32) Rafiq, S.; Yadav, R.; Sen, P. Femtosecond Excited-State Dynamics of 4-Nitrophenyl Pyrrolidinemethanol: Evidence of Twisted Intramolecular Charge Transfer and Intersystem Crossing Involving the Nitro Group. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8335–8343.
- (33) Dahl, K.; Biswas, R.; Ito, N.; Maroncelli, M. Solvent Dependence of the Spectra and Kinetics of Excited-State Charge Transfer in Three (Alkylamino)benzonitriles. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1563–1585.
- (34) Kitamura, T.; Hikita, A.; Ishikawa, H.; Fujimoto, A. Photo-induced Amino–Imino Tautomerization Reaction in 2-aminopyrimidine and its Methyl Derivatives with Acetic Acid. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *62*, 1157–1164.
- (35) Kawski, A. On the Estimation of Excited-State Dipole Moments from Solvatochromic Shifts of Absorption and Fluorescence Spectra. *Z. Naturforsch.* **2002**, *57a*, 255–262.
- (36) Piet, J. J.; Schuddeboom, W.; Wegewijs, B. R.; Grozema, F. C.; Warman, J. M. Symmetry Breaking in the Relaxed S_1 Excited State of Biantthryl Derivatives in Weakly Polar Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5337–5347.
- (37) Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.
- (38) Waldeck, D. H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- (39) Kovalenko, S. A.; Dobryakov, A. L. On the Excitation Wavelength Dependence and Arrhenius Behavior of Stilbene Isomerization Rates in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *570*, 56–60.
- (40) Winters, M. U.; Kaernbratt, J.; Eng, M.; Wilson, C. J.; Anderson, H. L.; Albinsson, B. Photophysics of a Butadiyne-Linked Porphyrin Dimer: Influence of Conformational Flexibility in the Ground and First Singlet Excited State. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7192–7199.

Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands

William Rodríguez-Córdoba,[†] Raquel Noria, César A. Guarín, and Jorge Peon*

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, D.F., México

S Supporting Information

ABSTRACT: We have studied the energy transfer properties of a novel silicon phthalocyanine that coordinates two anthracene-9-carboxylate groups in the form of trans axial ligands. Our objectives were to generate a system with auxiliary chromophores that enhance the light absorption properties of the macrocycle in a specific region in the UV and to evaluate the efficiency and time scales for energy transfer. The ligand coordination through a carboxylate group directly attached to the anthracenic system allows for close proximity of the donor and acceptor chromophores. The energy transfer process was observed to be nearly 100% efficient and to occur on a time scale of 370 fs. From the energy relations of the donor and acceptor states and the observed dynamics, the initial energy transfer step is likely to involve upper electronic states of the phthalocyanine rather than the states of the lowest-energy vibroelectronic Q bands.

The indirect electronic excitation of a molecular system through auxiliary chromophores is of great importance for light-harvesting applications. For example, the action spectrum of natural photosynthetic systems is expanded by the presence of different supplementary pigments.¹ Phthalocyanines are macrocyclic aromatic molecules with broad applications that involve light absorption, including solar cells,² photodynamic therapy,^{3,4} chemiresistors,⁵ information storage,⁶ photocatalysis for synthetic or degradation purposes,^{7,8} etc. The ability to photoexcite this kind of molecule indirectly through an auxiliary chromophore can have significant importance because this kind of sensitization would improve their light-absorbing capacities in specific regions of the spectrum. The applications could range from high-density data storage using UV light of a particular frequency beyond the B-band system to light detection through secondary fluorescence or two-photon sensitization for photodynamic therapies. In addition to augmenting their photoabsorption properties (as shown in this communication), the bonding of axial ligands to silicon phthalocyanines provides them with a significantly improved solubility, as these bulky substituents impede the formation of aggregates through π -stacking interactions.^{9–12} Their tendency to stay as monomeric units also causes axially substituted phthalocyanines to have significantly higher emission quantum yields and sharper absorption and emission transitions in the UV–vis region, even at high concentrations.¹³

In this communication, we show that polyaromatic systems bonded directly through a carboxylate group to a silicon

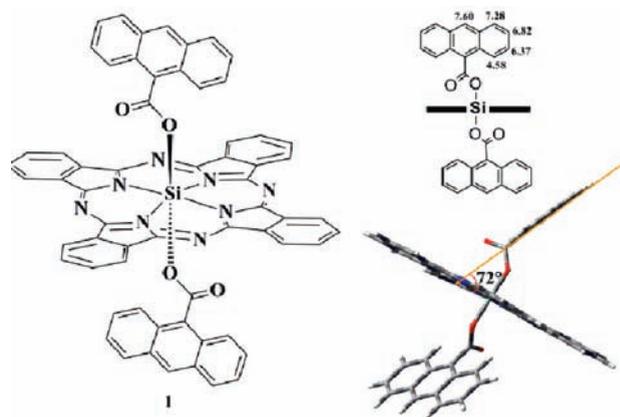


Figure 1. (left) Molecular structure of the anthracene-9-carboxylate axially disubstituted phthalocyanine of this study. (top right) Scheme of the chemical displacement ¹H NMR assignments. (right bottom) Model for this structure calculated using the PM6 theoretical method.

phthalocyanine in the form of trans axial ligands induce secondary excitation of the macrocycle through 100% efficient, sub-picosecond, irreversible energy transfer, even when the spectral overlap between the Q system and the ligand emission is minimal (see below). Although the syntheses of several axially disubstituted phthalocyanines have been reported,^{14–20} this is to the best of our knowledge the first communication reporting direct studies of the macrocycle's sensitization through a polycyclic aromatic ligand, which drastically enhances the system's light-absorption properties with an effective additional band in the UV region.

The silicon phthalocyanine (SiPc) bis(anthracene-9-carboxylate) compound **1** (Figure 1) was synthesized through nucleophilic displacement of two chloride substituents from the dichlorinated silicon phthalocyanine PcSiCl₂ by reaction with anthracene-9-carboxylic acid in toluene solution. This substituent was chosen on the basis of the consideration that the anthracene moiety has excitations with well-defined transition moments, which (as will be shown) allows the mechanistic assessment of the energy transfer process. The identity of compound **1** was established by various spectroscopic methods, including ¹H NMR, IR, and UV–vis spectroscopy, MALDI–TOF mass spectrometry, and elemental analysis. In particular, the shielding effects on the ¹H NMR signals of the axial ligands from the ring currents allowed the structure to be clearly discerned: From the isoshielding zones, the protons at the ligands' 1 and 8 positions (a doublet)

Received: December 16, 2010

Published: March 10, 2011

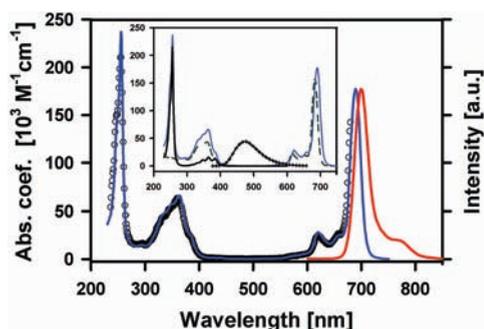


Figure 2. UV-vis absorption (blue line), emission (red line), and excitation (black \circ) spectra of **1**. For the emission and excitation spectra, the excitation and detection wavelengths were 385 and 700 nm, respectively. Inset: Absorption spectra of **1** (blue line), anthracene-9-carboxylic acid (black line, $\times 2$), and myristate trans-disubstituted silicon phthalocyanine (green dashed line) and the emission spectrum of free anthracene-9-carboxylic acid (black $+$). Solutions were prepared in CH_2Cl_2 .

were drastically upfield-shifted to δ 4.58 (4H). Similarly, the protons at the 2 and 7 positions (a doublet) were shifted to δ 6.37 (4H), and those at the 3 and 6 positions appeared at δ 6.82, while those at the 4 and 5 positions showed up at δ 7.28. Finally, the proton at the 10 position corresponded to a singlet signal at δ 7.60. Full characterization is included in the Supporting Information (SI).

The optical spectra of compound **1** are shown in Figure 2, where we have also included the absorption spectrum of the ligand derivative anthracene-9-carboxylic acid and that of a reference silicon phthalocyanine with myristate chains as trans axial ligands.^{11,12} In the inset of Figure 2, we have also included the emission spectrum of anthracene-9-carboxylic acid, which was taken as a model for the ligand fluorescence. As reported previously, the carboxylic group causes the emission band of the acid to be totally unstructured and centered at 480 nm.²¹ Also, it is clear that the spectral overlap with the phthalocyaninic absorption **1** is minimal and practically occurs only at the red edge of the emission, where it coincides with the shorter-wavelength vibronic bands of the Q system around 600 nm.

As can be seen, the absorption spectrum of **1** can be viewed as the superposition of the spectrum of the myristate silicon macrocycle and that of the axial ligands. In particular, at 257 nm, where the ligand shows the typical strong absorption due to the $S_0 \rightarrow S_3$ anthracenic transition, the absorption coefficient for **1** coincides (within 10%) with the arithmetic addition of the coefficient for the free ligand multiplied by 2 and the coefficient for the macrocycle (taken from the trans myristate silicon phthalocyanine in the same solvent). This consideration contributes to the elucidation of the structure (2:1 ligand:macrocycle relation) and furthermore indicates that the two chromophores are independent and practically unperturbed aromatic systems. It is noteworthy that in **1** the absorption coefficient at 257 nm is $237 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, while in the myristate silicon phthalocyanine it is only $15 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

The emission spectrum of **1** shows only the phthalocyanine-type band system centered at 705 nm, congruent with a highly efficient energy transfer channel that is independent of excitation wavelength (see below). The corrected excitation spectrum of **1** matches the absorption spectrum, which demonstrates that even though the anthracenic and phthalocyanine-type chromophores have different relative contributions across the spectrum, the emission yield is

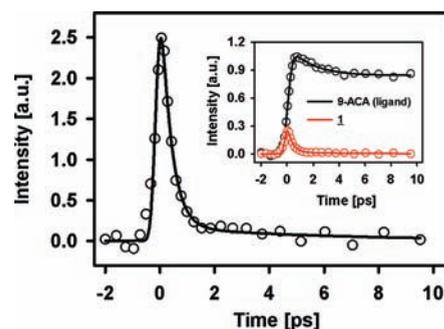


Figure 3. Results of femtosecond-resolved fluorescence up-conversion experiments on **1** in CH_2Cl_2 solution. Inset: Comparison between the results for solutions of anthracene-9-carboxylic acid (9-ACA, black) and **1** (red). Excitation wavelength = 385 nm; fluorescence wavelength = 480 nm.

nearly independent of the excitation wavelength. In fact, measurements of the emission quantum yield at three different excitation frequencies yielded the same values within the experimental uncertainties: $\phi_{\text{fluor}}(\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}) = 0.27 \pm 0.02$, $\phi_{\text{fluor}}(\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}) = 0.30 \pm 0.01$, and $\phi_{\text{fluor}}(\lambda_{\text{exc}} = 580 \text{ nm}) = 0.28 \pm 0.01$. Only when **1** was excited below 280 nm did we see a more than 10% mismatch between the excitation and absorption spectra (normalized at the vibronic bands around 600 nm). This probably indicates that extra decay channels make small contributions upon excitation to the higher-lying electronic states of the ligand.

Figure 3 shows the results of femtosecond fluorescence up-conversion measurements on **1** in CH_2Cl_2 under magic-angle conditions with an excitation wavelength of 385 nm and detection at 480 nm (fluorescence). Importantly, from the absorption spectra of **1** and its components, we estimate that at this pump wavelength the absorbance is due primarily to ligand excitation, with a $< 25\%$ contribution from absorbance by the macrocycle. The detection wavelength for the measurements in Figure 3 lies at the center of the emission band of the free ligand. This anthracenic emission decays on a subpicosecond time scale with a single exponential decay time of 370 fs. In the inset of Figure 3, we have also shown a comparison between the time-resolved emission of **1** and that of a solution of anthracene-9-carboxylic acid. As can be seen, in the “ligand-only” result, the emission decays with a much longer lifetime (besides the ultrafast modulations due to solvent relaxation; see the SI). This comparison emphasizes the fact that the excited states localized at the ligand decay several orders of magnitude faster than those in the “free” ligand, which shows a long decay component of 7.5 ns (fluorescence lifetime). This is the most prominent signature of the highly efficient energy transfer channel and is again consistent with the fact that no anthracenic emission was observed in the steady-state fluorescence spectrum.

The respective measurements with 690 to 710 nm detection are shown in Figure 4. These signals, coming from the phthalocyanine system, actually show an instantaneous appearance followed by a 20 ps rise-time component across the fluorescence spectrum, as shown in the main plot and the insets. Such a rise behavior can be considered as characteristic of the accumulation of the population of the vibrationally relaxed phthalocyaninic S_1 state on the basis of the observation that the myristate phthalocyanine shows a 14 ps rise (690 nm detection) when excited in the Soret band (see the SI).

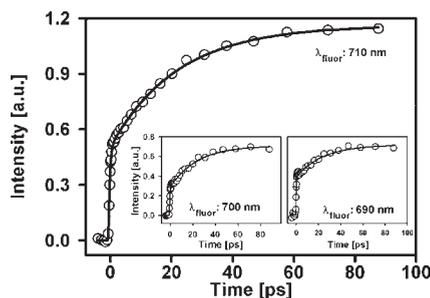


Figure 4. Results of femtosecond-resolved fluorescence up-conversion experiments on **1** in CH_2Cl_2 solution.

The rise behavior in compound **1** is followed by the lifetime decay of 4.1 ns (data shown in the SI). Since the 20 ps component occurs at all of the wavelengths of the Q system with the same time constant, it is unlikely that the rise behavior implies a spectral reshaping from vibrational relaxation within the first singlet excited state. The possible involvement of upper electronic states in the energy transfer step is discussed below.

In order to gain some insights into the molecular structure and how it relates to the energy transfer mechanism, we performed geometry optimizations at several levels of theory, including Hartree–Fock (HF), density functional theory (DFT), and semiempirical PM6, using the Gaussian 09 suite of programs.²² Specifically, these calculations provided estimates of critical structural parameters for the prediction of energy transfer rate constants for the Förster-type mechanism. Both the HF and DFT methods employed the 6-311G(d,p) basis set, and the DFT calculations considered the PBE0 functional with and without the polarizable continuum model to account for the CH_2Cl_2 solvent.^{23,24}

In the Förster model (Coulombic through-space dipole–dipole interactions), the important geometric factors are the donor–acceptor (D–A) distance, R , and the orientation factor, $\Gamma = \cos(\theta_{\text{DA}}) - 3 \cos(\theta_{\text{D}}) \cos(\theta_{\text{A}})$, which is calculated from the angle between the transition dipole moments (θ_{DA}) and their angles with respect to the vector connecting the D and A centers (θ_{D} and θ_{A} , respectively). In our system, the donor $S_0 \leftarrow S_1$ transition lies along the short axis of the anthracenic systems, and the optimized geometries from our calculations show that the polyaromatic rings are slightly tilted toward the macrocycle, as shown in Figure 1 ($\theta_{\text{DA}} = 72\text{--}78^\circ$, depending on the method). This structural feature is due to the bonding mode through one of the oxygens in the carboxylic group, where the CO_2 triad is actually not coplanar with the anthracenic rings in this kind of system.²⁵

Using the optimized geometries together with the spectroscopic data in Figure 2, we estimated that the Förster rate constants vary from $6.91 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($k_{\text{ET}}^{-1} = 145 \text{ fs}$) with the PM6 method to $4.78 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ($k_{\text{ET}}^{-1} = 210 \text{ fs}$) for the HF method (for details, see the Supporting Information). Notably, these rates are actually higher than that of the observed 370 fs decay of the donor fluorescence. Such a discrepancy could relate to a failure of the simple Förster model for such short D–A distances ($R \approx 5.4 \text{ \AA}$), where, among other things, multipole interactions would have to be included. However, our calculations emphasize the fact that given the close D–A distance, the small tilt angle of the anthracenic unit is enough to ensure ultrafast energy transfer.

Although we estimate that the Förster-type energy transfer mechanism is enough to guarantee ultrafast energy transfer, the

actual process may very well simultaneously occur through the electron exchange mechanism (Dexter process), given that the 480 nm decay and the 680–720 nm signal evolution (20 ps rise component) do not show a one-to-one correspondence. This observation implies that the excitation transfer events are likely to involve upper electronic states of the phthalocyanine system acting as intermediary or receiver states that precede the 20 ps accumulation of the fully relaxed phthalocyaninic S_1 state. Since the Dexter mechanism, which operates only at short distances, requires overlap of the D and A electronic wave functions, we verified that such overlap is not negligible for our system. From comparisons between the atom-to-atom distances (R) and the sum of their van der Waals radii (L), we conclude that the factor of $\exp(-2R/L)$ in the expression for the transfer rate constant in the Dexter mechanism can be significant, with R/L ratios near unity for several atom pairs. Additionally, the isosurfaces of near-frontier molecular orbitals from the theoretical calculations show that in particular at the carboxylate group, the first few virtual molecular orbitals centered at the ligand (necessarily involved in donor excitation) have a non-negligible contact with frontier orbitals localized at the macrocycle, in particular at the axial bonding site. Details about these estimations are included in the SI.

It is interesting also to compare the energy transfer properties of compound **1** with those of the free-base porphyrin–zinc phthalocyanine dyads recently reported by Maligaspe et al.,²⁶ which were similarly assembled via axial coordination and where the energy transfer times range from 2 to 25 ps. In these dyads, the free-base tetraphenylporphyrin (donor) and the phthalocyanine (acceptor) are linked by an imidazole bridge that joins the two chromophores through the phthalocyanine’s central metal, defining center-to-center distances of 7–13 Å. Such distances are somewhat longer than the center-to-center distance in compound **1** ($\approx 5.4 \text{ \AA}$; see the SI), which in part explains the different time scales (subpicosecond energy transfer for **1**). It should also be mentioned that the electronic structure calculations included in ref 26 showed that no direct electronic communication is expected for the dyads. In contrast, for compound **1**, some D–A orbital overlap can be distinguished, as mentioned previously, which may allow the contribution of an electron-exchange-type mechanism to the energy transfer rate, possibly involving upper electronic states of the macrocycle. We emphasize that such close contact between the donor and acceptor moieties can be accomplished only through a binding mode like that in **1**, which involves a carboxylate group that is directly conjugated with the anthracenic aromatic system.

In conclusion, we have reported that when polycyclic aromatic systems are bonded directly to the central atom of a silicon phthalocyanine as axial substituents through a carboxylate group, the macrocycle can be indirectly excited through light absorption by the ligands. The energy transfer process has been demonstrated to occur with nearly 100% efficiency across most of the spectrum on time scales of a few hundred femtoseconds. The time scale for the excitation transfer event implies that there are practically no competing processes such as intersystem crossing or ground-state recovery. The sensitization of these molecules with axial chromophores with intense and well-defined transitions at wavelengths shorter than the B-band system implies that the phthalocyanine can be excited with an effective absorption coefficient of more than $230 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in the UV region. Foreseen applications include high-density data storage with UV light.

■ ASSOCIATED CONTENT

S Supporting Information. Experimental procedures, Förster transfer rate calculations, details of geometry optimizations, additional time-resolved data, atomic coordinates, orbital depictions, and complete ref 22. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

jpeon@servidor.unam.mx

Present Addresses

[†]Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, Georgia 30322.

■ ACKNOWLEDGMENT

For financial support, we thank CONACyT (Grant 79494) and PAPIIT-UNAM (Grant IN 204211). For computational resources, we thank DGSCA-UNAM.

■ REFERENCES

- (1) Hu, X.; Schulten, K. *Phys. Today* **1997**, *50*, 28.
- (2) Morandeira, A.; Lopez-Duarte, I.; O'Regan, B.; Martinez-Diaz, M. V.; Forneli, A.; Palomares, E.; Torres, T.; Durrant, J. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5016.
- (3) Camerin, M.; Magaraggia, M.; Soncin, M.; Jori, G.; Moreno, M.; Chambrier, I.; Cook, M. J.; Russell, D. A. *Eur. J. Cancer* **2010**, *46*, 1910.
- (4) Li, H.; Nguyen, N.; Fronczek, F. R.; Vicente, M. G. H. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3357.
- (5) Shu, J. H.; Wickle, H. C.; Chin, B. A. *Sens. Actuators, B* **2010**, *148*, 498.
- (6) Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6287.
- (7) Zanjanchi, M. A.; Ebrahimian, A.; Arvand, M. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 992.
- (8) Salinas-Guzman, R. R.; Guzman-Mar, J. L.; Hinojosa-Reyes, L.; Peralta-Hernandez, J. M.; Hernandez-Ramirez, A. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *54*, 1.
- (9) Beltran, H. I.; Esquivel, R.; Sosa-Sanchez, A.; Sosa-Sanchez, J. L.; Hopfl, H.; Barba, V.; Farfan, N.; Garcia, M. G.; Olivares-Xometl, O.; Zamudio-Rivera, L. S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3555.
- (10) Beltran, H. I.; Esquivel, R.; Lozada-Cassou, M.; Dominguez-Aguilar, M. A.; Sosa-Sanchez, A.; Sosa-Sanchez, J. L.; Hopfl, H.; Barba, V.; Luna-Garcia, R.; Farfan, N.; Zamudio-Rivera, L. S. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 2705.
- (11) Sosa-Sanchez, J. L.; Sosa-Sanchez, A.; Farfan, N.; Zamudio-Rivera, L. S.; Lopez-Mendoza, G.; Flores, J. P.; Beltran, H. I. *Chem.—Eur. J.* **2005**, *11*, 4263.
- (12) Sosa-Sanchez, J. L.; Galindo, A.; Gnecco, D.; Bernes, S.; Fern, G. R.; Silver, J.; Sosa-Sanchez, A.; Enriquez, R. G. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2002**, *6*, 198.
- (13) Nyokong, T. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1707.
- (14) Maree, M. D.; Kuznetsova, N.; Nyokong, T. *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *140*, 117.
- (15) Fujitsuka, M.; Ito, O.; Konami, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1823.
- (16) Silver, J.; Sosa-Sanchez, J. L.; Frampton, C. S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 411.
- (17) Farren, C.; Christensen, C. A.; FitzGerald, S.; Bryce, M. R.; Beeby, A. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9130.
- (18) Farren, C.; FitzGerald, S.; Bryce, M. R.; Beeby, A.; Batsanov, A. S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 59.
- (19) Barker, C. A.; Findlay, K. S.; Bettington, S.; Batsanov, A. S.; Perepichka, I. F.; Bryce, M. R.; Beeby, A. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9433.
- (20) Pelliccioli, A. P.; Henbest, K.; Kwag, G.; Carvagno, T. R.; Kenney, M. E.; Rodgers, M. A. J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1757.
- (21) Momiji, I.; Yoza, C.; Matsui, K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1552.
- (22) Frisch, M. J.; et al. *Gaussian 09*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (23) Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 152.
- (24) Cossi, M.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708.
- (25) Plaza-Medina, E. F.; Rodriguez-Cordoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577.
- (26) Maligaspe, E.; Kumpulainen, T.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Subbaiyan, N. K.; Zandler, M. E.; D'Souza, F. J. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 268.