



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.

**“ESTRATEGIAS PARA LA OPTIMIZACIÓN
DE PROPIEDADES ÓPTICAS EN TRES
FAMILIAS DE MOLÉCULAS π -
CONJUGADAS Y SU CARACTERIZACIÓN
ESPECTROSCÓPICA”**



Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Óptica)

Presenta: Rodrigo Misael Barba Barba

Director de Tesis: Dr. Gabriel Ramos Ortíz

Co-Director de Tesis: Dr. Ramón Carriles Jaimes

León · Guanajuato · México

Septiembre de 2021

Resumen

El estudio de materiales orgánicos π -conjugados es un área de investigación muy activa en la actualidad. La comprensión de las estructuras moleculares π -conjugadas y como éstas determinan sus propiedades ópticas permite diseñar moléculas para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica. Las propiedades de nuestro interés abarcan la respuesta óptica en regímenes lineal y no lineal.

Se estudió la relación estructura(química)-propiedad(óptica) de 15 moléculas divididas en familias: complejos de rutenio, polímeros homoconjugados y macrociclos de *carbo*-benceno. Las propiedades ópticas se optimizaron por medio de esqueletos π -conjugados funcionalizados con grupos electro-donadores (D) y electro-aceptores (A). El estudio de cada familia implicó diferentes técnicas experimentales: espectroscopia en el estado estacionario que incluyó absorción UV-vis, *Z-scan*, fotoluminiscencia por uno y dos fotones, y espectroscopia ultrarrápida de absorción resuelta en tiempo (absorción transiente) usando supercontinuo como pulso de prueba.

Para complejos de rutenio se buscaba la liberación de óxido nítrico (NO^{*}) por excitación de dos fotones (TPA). En estas moléculas se logró incrementar la sección transversal de TPA (σ_{TPA}) desde 87 GM hasta 923 GM mediante diferentes grupos D-A; resultado de utilidad como guía en el diseño de nuevos complejos para fototerapia por NO^{*}.

En polímeros homoconjugados se demostró que es posible la transferencia de energía resonante tipo Förster entre dos bloques del polímero inducida por la cercanía espacial entre ellos. Esta propiedad y el método sencillo de síntesis involucrado potencializan las aplicaciones de los polímeros homoconjugados.

Finalmente, en macrociclos tipo *carbo*-benceno se determinó un aumento en la respuesta no lineal con el incremento de 18 electrones π comparado con la respuesta de una molécula parental basada en un ciclo de benceno con 6 electrones π ; además se demostró que el macrociclo da lugar a emisión desde niveles S₂ que viola la regla de Kasha y se reporta por primera vez la dinámica detallada de los estados excitados de los *carbo*-bencenos.

Síntesis

El desarrollo de nuevos materiales orgánicos π -conjugados es un área de investigación activa y de gran interés desde la perspectiva de la ciencia básica y del desarrollo tecnológico. La comprensión de cómo las estructuras moleculares y su modificación determinan las propiedades ópticas de los materiales orgánicos nos permite diseñar moléculas de utilidad en aplicaciones específicas en diversos campos; por ejemplo, biofotónica y optoelectrónica. Estas propiedades en los nuevos materiales π -conjugados están relacionadas tanto con su respuesta óptica en el régimen lineal, incluyendo su fotofísica, como en el no lineal.

Como estrategia general, las propiedades ópticas en materiales orgánicos se optimizan a partir del uso de esqueletos con alta conjugación- π conformados por combinaciones de cadenas lineales de carbono alternadas con carbociclos y/o heterociclos, y su funcionalización a través de grupos electro-donadores (D) y electro-aceptores (A) decorados con otros grupos químicos que les confieran diversas propiedades de interés a la molécula; por ejemplo, aumento de solubilidad al agregar cadenas de carbonos. Esta idea es ilustrada esquemáticamente en la Figura 1.

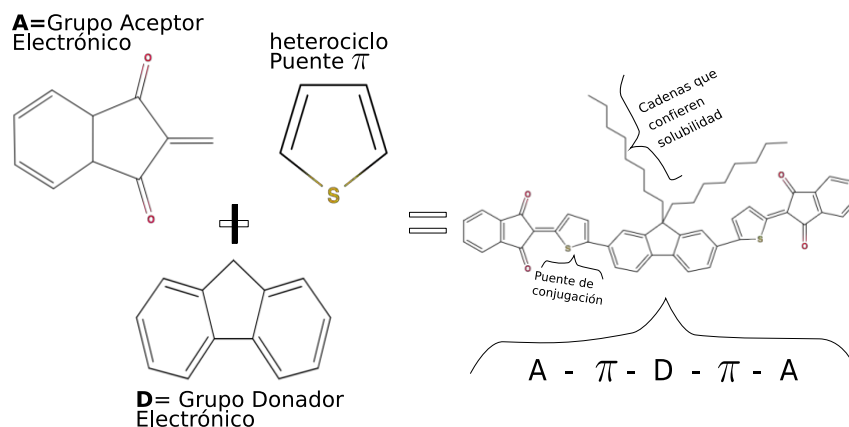


Figura 1. Diseño de una molécula conjugada.

En el presente trabajo de tesis se estudia la relación estructura(química)-propiedad(óptica) para tres familias de nuevos materiales π -conjugados. Cada familia está diseñada con una estructura núcleo particular que le confiere una característica o función global deseada. A esta parte central se le adicionan grupos D y A en distintas ubicaciones y se modifican sus puentes conjugados π .

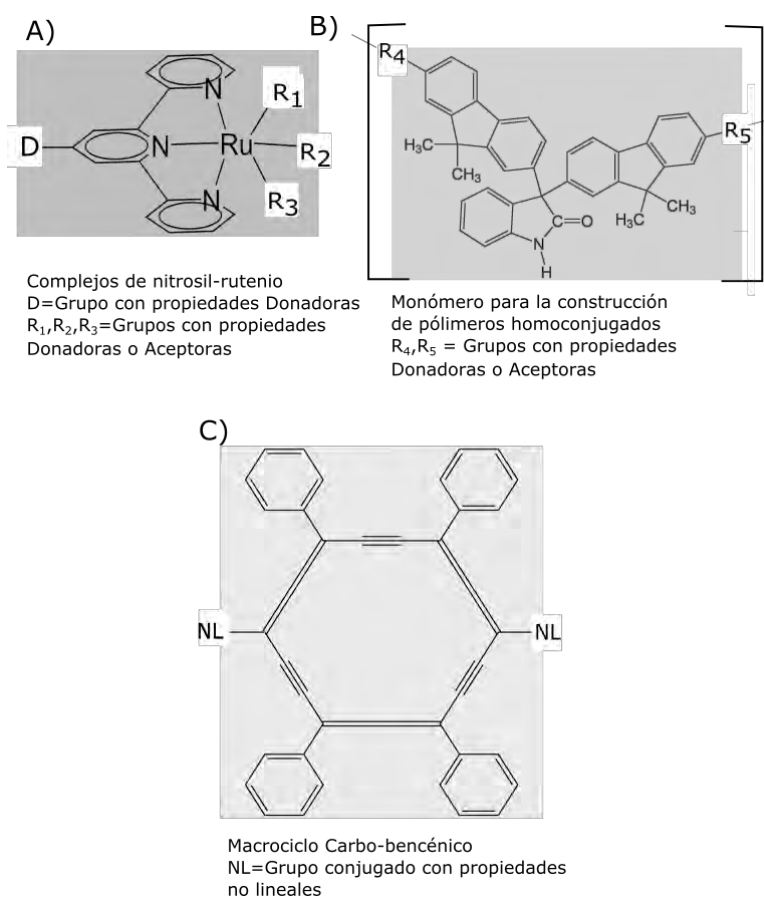


Figura 2. Arquitecturas de sistemas π -conjugados estudiadas en este trabajo: A) complejos de rutenio, B) monómero para la construcción de polímeros homoconjugados, C) macrociclos carbo-bencénicos.

En total se estudiaron 15 moléculas; 8 para la primera familia (complejos de rutenio), 3 para la segunda familia (polímeros homoconjugados) y 4 para la tercera familia (macrociclos de *carbo*-benceno). La estructura núcleo de cada una de las familias se esquematiza en la Figura 2 y a continuación se enuncian sus características básicas:

- A) *Complejos de rutenio*. Las moléculas consisten en un complejo genérico de nitrosil-rutenio que bajo excitación óptica, comúnmente en el intervalo de 300 – 500 nm del espectro electromagnético, libera óxido nítrico (NO[•]). El NO[•] está involucrado en la regulación de un gran número de funciones celulares; en condiciones específicas tiene un papel importante en el tratamiento de enfermedades como el cáncer, dada su citotoxicidad. Por lo anterior, el desarrollo de moléculas π -conjugadas que liberan NO[•] eficientemente es de interés para el tratamiento de células cancerígenas de manera localizada mediante fototerapia. En este trabajo se estudia el efecto que tiene la modificación del sustituyente **D** (ver Figura 2A) en la absorción de dos fotones, tal que sea posible excitar el complejo en la ventana de interés biomédico (700 – 950 nm).
- B) *Polímeros homoconjugados*. Se trata de una estructura que permite el enlace de dos sistemas π -conjugados, denotados como **R₄** y **R₅**, mediante un núcleo no conjugado de fenilisatina (ver Figura 2B). Los sistemas **R₄** y **R₅** de interés exhiben diferentes propiedades tales como luminiscencia, y propiedades del tipo D y A. Esta arquitectura permite una síntesis sencilla en un proceso de un solo paso y libre de catalizadores metálicos, facilitando su purificación; también permite la obtención de polímeros de alto peso molecular con excelentes propiedades mecánicas, característica de particular interés para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos. En estos polímeros se estudia la interacción entre **R₄** y **R₅** y su efecto en las propiedades ópticas globales.
- C) *Macrociclos de carbo-benceno*. En este caso se presenta un anillo en un circuito de 18 carbonos que aportan 18 electrones a la conjugación π . Se trata de un ciclo π -conjugado totalmente novedoso en el desarrollo de materiales orgánicos que geométricamente tiene como sistema parental al anillo de 6

carbonos (benceno) usado como estándar en electrónica molecular. La motivación de usar este macroanillo es la de incrementar la conjugación en el esqueleto del sistema π -conjugado. En este trabajo estudiamos el efecto en las propiedades no lineales y la fotofísica inducido por los sustituyentes NL cuando éstos son grupos D (ver Figura 2C).

Como ya se mencionó, este trabajo estudia la estructura-propiedad de tres familias de sistemas moleculares π -conjugados, en cada una de las cuales se sigue una estrategia diferente orientada a la optimización de sus propiedades ópticas. La metodología para determinar el éxito de cada estrategia implementada implicó el uso de diferentes técnicas experimentales: espectroscopia en el estado estacionario como: absorción UV-vis, absorción dependiente de la intensidad de incidencia (*z-scan*), fotoluminiscencia inducida por un fotón y TPA, espectroscopia de excitación, y la técnica de espectroscopia ultrarrápida de absorción resuelta en tiempo (absorción transiente) usando supercontinuo como pulso de prueba. La implementación de esta última técnica fue un tema central de la metodología propuesta para esta tesis que, por su complejidad, implicó una buena parte del tiempo dedicado a tareas experimentales. Se desea de esta manera realizar una caracterización de los parámetros ópticos lineales y no lineales de mayor interés para diversas aplicaciones y racionalizar su relación con la estructura molecular.

De los resultados obtenidos, para los complejos de rutenio destaca el incremento en la sección transversal de TPA. En la primera iteración de diseño de complejos de rutenio, conformados por un grupo fluoreno como donador, se obtuvieron valores para la sección transversal de absorción de dos fotones de entre 80-100 GM; en la segunda iteración, conformada ahora por un grupo carbazol como donador, se incrementó σ_{TPA} a ~ 159 GM; finalmente, en una tercera iteración conformada por dos grupos fluoreno como donadores, se logró obtener una σ_{TPA} de ~ 156 GM, similar a la segunda iteración, lo que sugiere posiblemente la saturación en el valor de σ_{TPA} en este tipo

de estructuras. Desafortunadamente en cada iteración se observó que la estrategia de usar diferentes grupos sustituyentes para incrementar la sección transversal a partir de la estructura núcleo propuesta iba acompañada de una reducción moderada en la generación de óxido nítrico. También se concluyó que los sustituyentes reducen la brecha energética del primer estado excitado S_1 , de tal manera que los máximos de σ_{TPA} suceden en regiones espectrales corridas hacia longitudes de onda más largas a los 800 nm, que corresponde a las fuentes de excitación (osciladores y amplificadores de pulsos de fs a 800 nm.) más comunes.

Por otra parte, en la familia de polímeros homoconjugados se logró demostrar que existe una interacción intramolecular entre los sistemas \mathbf{R}_4 y \mathbf{R}_5 a pesar de estar ligados por un núcleo no conjugado; en particular, demostramos que es posible transferir energía entre \mathbf{R}_4 y \mathbf{R}_5 eficientemente. Esto fue demostrado en un polímero conteniendo benzotiadiazol como sustituyente \mathbf{R}_4 y naftaleno diimida como sustituyente \mathbf{R}_5 . Con absorción transiente se demostró que el proceso de transferencia de energía está asociado con una resonancia tipo Förster causada por la cercanía espacial entre ambos sustituyentes.

Finalmente, para los macrociclos tipo carbo-benceno se determinó que éstos generan un aumento en la no linealidad comparado con sus moléculas parentales, atribuible a un aumento en la longitud de conjugación π . Esto se observó en sistemas con una estructura cuadrupolar con una expansión $C \equiv C$ al comparar la no linealidad de un macrociclo sustituido con grupos tiofenos con su homólogo químico conformado por un anillo bencénico simple. Ésta es la primera demostración del efecto de carbomerización desde el primer reporte de la síntesis de este tipo de macrociclos, y de igual forma se reporta por primera vez la dinámica de estados excitados en carbómeros mediante absorción transiente, que hasta la fecha era desconocida. Todos estos aspectos de la óptica no lineal y fotofísica fue estudiada en esta tesis para estructuras de respuesta dipolar y octupolar, así como en un carboquinoide.

Debe observarse que este trabajo forma parte de investigaciones multidisciplinarias, en donde intervienen colaboradores en el área de la química, quienes realizan la síntesis molecular, y ha tocado al autor de esta tesis realizar los estudios físicos (ópticos) de estas moléculas. La comprensión de la estructura/propiedad de las diferentes arquitecturas aquí estudiadas ha generado conocimiento científico útil para avanzar en la creación de nuevas variantes basadas en complejos de rutenio, polímeros homoconjugados y macrociclos carbo-bencénicos, así como en sus aplicaciones.

Agradecimientos

Quiero agradecer a toda mi familia: mi prometida Laura, mi madre y mis hermanos quienes durante todo este largo camino que comenzó en la carrera, han estado conmigo apoyándome, escuchándome, dando consejos de la mejor manera posible para ellos, permitiéndome ver los problemas, soluciones y opciones desde otra perspectiva exterior al ámbito de investigación.

A mis amigos y compañeros durante todo este trayecto que siempre me han apoyado, me han dado y pedido consejo, me han enseñado y explicado. Pero más importante aún que hemos crecido juntos y madurado, volviéndonos entre todos mentores y alumnos, especialmente Sergio Servín, Jayaram Krishnan, Valerii Bukhanko, Brandon Furey, Alejandro Cabrera y Marwa Chamam.

Especialmente me gustaría agradecerles a mis asesores el Dr. Gabriel Ramos Ortiz y el Dr. Ramón Carriles Jaimes, los cuales durante toda mi trayectoria científica y crecimiento personal han sido la figura paterna que necesitaba y han sido los mejores mentores y amigos para mí, preocupándose por mi bienestar y crecimiento más allá de lo esperado, por su apoyo e ideas durante el desarrollo de esta tesis y confianza en el laboratorio. Igualmente a todos nuestros colaboradores, ya que sin ellos este trabajo no podría haberse logrado. Agradezco al grupo de la Dra. Isabelle Malfant y el Dr. Pascal Lacroix del *Laboratoire de Chimie de Coordination* (LCC) en Toulouse, Francia, por la síntesis de los complejos de Rutenio, así como al grupo de Dr. Remi y la Dra. Valerie Maraval también de la misma institución por la síntesis de los carbómeros; finalmente, mis agradecimientos al grupo del Dr. Mikhail Zolotukin del Instituto de Materiales de la UNAM y a la Dra. Olivia Hernández por la síntesis de los polímeros homoconjugados. De la misma manera se agradece al Prof. Carlos Silva del *Georgia Institute of Technology* por el acceso a su equipo de espectroscopia ultrarrápida.

A los demás investigadores del CIO los cuales muchas veces confiaron en mis habilidades y conocimientos cuando necesitaban ayuda en proyectos o soporte. A todos los administrativos del CIO los cuales considero amigos que me apoyaron cuando necesitaba algún trámite o cuando pudiera yo apoyarlos en alguna situación.

Finalmente a CONACYT por la beca otorgada, por la cual fue posible dedicarme por completo a la investigación doctoral, al CNRS por su apoyo durante la estancia

realizada en el doctorado, con la que fue posible comunicar los avances y desarrollos a nuestros colaboradores en Francia.

Índice

RESUMEN	3
SÍNTESIS	5
1. INTRODUCCIÓN	15
1.1 CONJUGACIÓN II	15
1.2 SISTEMAS DIPOLARES, CUADROPOLARES Y OCTUPOLARES	18
1.3 MOTIVACIONES DEL PRESENTE TRABAJO	22
1.4 MOLÉCULAS ESTUDIADAS EN ESTE TRABAJO	23
1.4.1 Complejos de Rutenio como objetivo de estudio	23
1.4.2 Polímeros homoconjugados como objetivo de estudio	24
1.4.3 Macrociclos de carbo-benceno como objetivo de estudio	26
1.5 TÉCNICAS DE ESTUDIO Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	27
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	29
2.1 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA	29
2.1.1 Espectroscopia UV-Vis	29
2.1.2 Sistema UV-Vis	30
2.2 ABSORCIÓN E ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO LINEALES EN MATERIALES	32
2.2.1 Aspectos básicos de z-scan para caracterizar la absorción e índice de refracción no lineales ...	35
2.2.2 Arreglo experimental de técnica z-scan con excitación sintonizable	38
2.2.3 Calibración del sistema z-scan	40
2.2.4 Fluorescencia por excitación de dos fotones (Técnica TPEF)	42
2.3 SISTEMA DE ABSORCIÓN TRANSIENTE TIPO BOMBEO-PRUEBA CON LUZ BLANCA	43
2.3.1 Espectroscopia de absorción transiente	43
2.3.2 Generación de Supercontinuo como pulso de prueba	46
2.3.3 Esquema y montaje sistema de absorción transiente (TA) con SC	47
2.3.4 Caracterización del sistema (uso de tertiofeno y autocorrelación con SC)	52
3. COMPLEJOS DE RUTENIO	58
3.1 ASPECTOS BÁSICOS SOBRE EL USO DE ÓXIDO NÍTRICO PARA FOTOTERAPIA	58
3.2 ANTECEDENTES GENERALES DE MATERIALES QUE LIBERAN NO	61
3.2.1 Motivación del uso de complejos metálicos basados en rutenio para liberación de NO por medio de TPA	66
3.3 NUEVOS COMPLEJOS DE NITROSIL RUTENIO	67
3.3.1 Espectroscopia UV-Vis en complejos de rutenio	70
3.3.2 Espectroscopia no lineal de absorción de dos fotones (TPA)	72
3.3.2.1 Efectos de sustitución y número de unidades de rutenios	72
3.3.2.2 Efectos de puentes de enlace carbon-carbon dobles y triples	76
3.3.3 Capacidad de liberación de NO en complejos de rutenio	78
3.4 CONCLUSIONES	81
4. POLÍMEROS HOMOCONJUGADOS	83
4.1 POLÍMEROS π-CONJUGADOS	83
4.1.1 Tipos de polímeros π conjugados	85
4.2 COPOLÍMEROS CON HOMOCONJUGACIÓN Y FRET	87
4.2.1 Espectroscopia UV-Vis en polímeros con homoconjugación	91
4.2.2 Fotodinámica de polímeros con homoconjugación	93
4.3 CONCLUSIONES	98
5. CARBÓMEROS	99

5.1 ANTECEDENTES: MACROCICLOS π- CONJUGADOS	99
5.1.1 Descripción de carbómeros	101
5.1.2 Carbómeros para TPA: antecedentes	103
5.2 CARBÓMEROS OBJETO DE ESTUDIO	106
5.2.1 Espectroscopia UV-Vis de 2P, 2a, MC92 y CBD425	108
5.2.2 Espectroscopia no lineal de absorción de dos fotones (TPA) de 2P y 2a	114
5.3 FOTODINÁMICA DE 2A, MC92 Y CBD425	118
5.4 CONCLUSIONES	125
6. CONCLUSIONES GENERALES	126
7. REFERENCIAS	129

1. Introducción

1.1 Conjugación π

En 1977 Shirakawa *et al.* reportaron una conductividad significativa en poliacetileno dopado, demostrando que los polímeros podían ser materiales conductores [1]. Este descubrimiento atrajo la atención de la comunidad científica por el potencial de controlar las propiedades físicas en sistemas poliméricos, impulsando de esta manera el desarrollo de nuevos materiales conductores con aplicaciones en supercapacitores, sensores químicos, actuadores, celdas solares orgánicas, entre otras [2].

La conductividad de estos polímeros se debe principalmente a que presentan una estructura π -conjugada. Un sistema π -conjugado es un sistema molecular que presenta la superposición de orbitales electrónicos tipo p; esta superposición espacial genera regiones de deslocalización electrónica, esto significa que los electrones no están ligados a un solo átomo, sino que pueden moverse libremente entre los orbitales p conectados, como se muestra en la Figura 1.1 para el caso de un anillo de benceno.

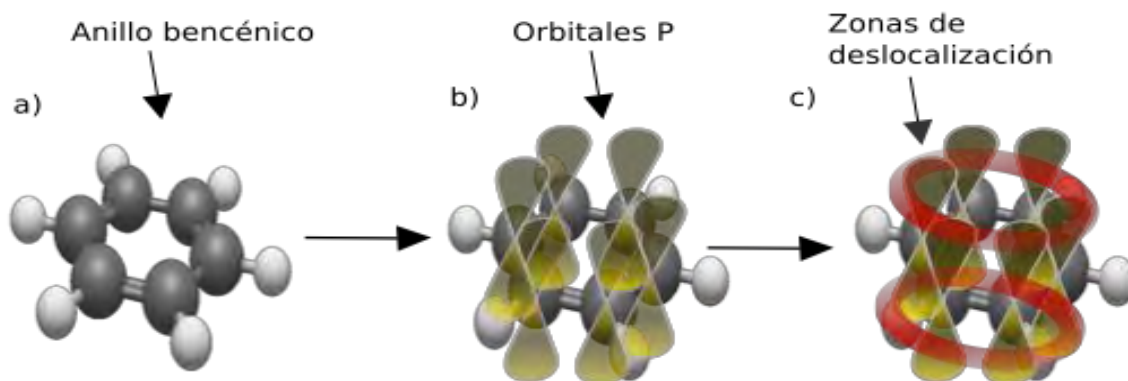


Figura 1.1 Deslocalización electrónica en un sistema π -conjugado a) estructura de anillo bencénico, b) superposición de orbitales tipo p en anillo bencénico, c) zonas de deslocalización electrónica debido a los orbitales tipo p.

La deslocalización electrónica se puede observar en diferentes estructuras dependiendo de su tipo de enlace [3] como se ilustra en la Figura 1.2:

- Enlace tipo π - π , usualmente se encuentra en estructuras que presentan enlaces dobles o triples en conjugación; es el tipo de enlace más común en sistemas π -conjugados usualmente encontrado como enlaces simples y dobles de manera alternada.
- Complejos con hapticidad η , se encuentran en la presencia de metales de transición, cationes deslocalizados son estabilizados donando electrones al metal.

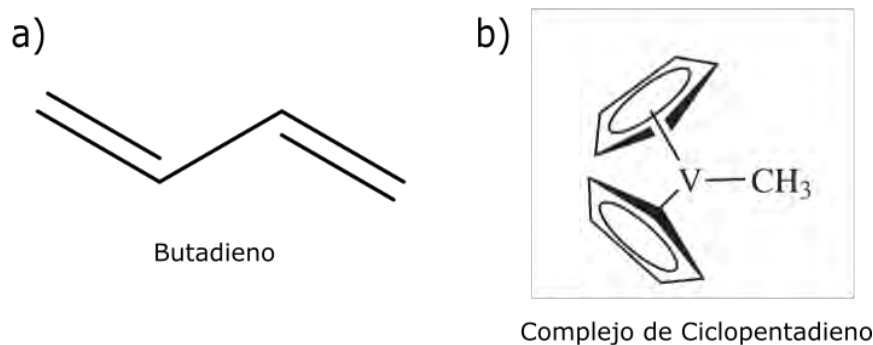


Figura 1.2 Tipos de enlaces que presentan deslocalización a) π - π , b) complejos con hapticidad.

Otra propiedad causada por la conjugación es una reducción de la energía requerida para excitar el material ópticamente, entre más grande es la cadena de conjugación, mayor cantidad de enlaces π , a su vez estos enlaces requieren menor energía para ser excitados que los enlaces σ y por ende menor será la energía de excitación requerida. En particular, en sistemas π -conjugados cíclicos tenemos un caso particular de conjugación la cual genera alta estabilidad estructural entre los enlaces π , lo que dificulta el rompimiento de los enlaces; dicho incremento de estabilidad y reducción de la energía de excitación en los sistemas cíclicos es lo que conocemos como aromaticidad (ver Figura 1.3).

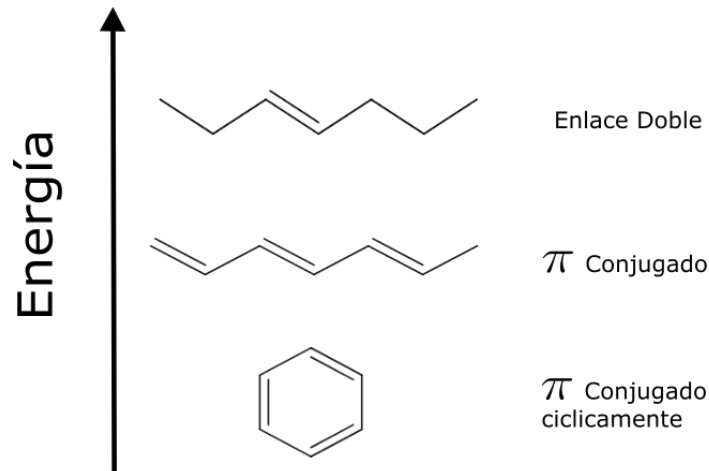


Figura 1.3 Energía de excitación y estabilidad en diferentes tipos de enlaces. Entre mayor conjugación, mayor cantidad de enlaces π y menor energía de excitación necesaria

El mejor ejemplo de un sistema aromático es el anillo de benceno, al cual su aromaticidad le confiere una estructura plana, a su vez, esta planaridad incrementa la conjugación debido a que los orbitales tipo p se encuentran en el mismo plano paralelos unos con otros. Normalmente los enlaces sencillos (1.47Å) y dobles (1.34 Å) [4] en un sistema tendrían distinta longitud pero cuando se presenta aromaticidad no hay distinción entre enlaces sencillos y dobles. Esto es causado por la deslocalización electrónica que a su vez confiere propiedades particulares a la molécula como las mencionadas con anterioridad: la reducción de energía de excitación y un incremento en su estabilidad. Existen otros sistemas aromáticos como los sistemas heterocíclicos donde uno o más heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre) reemplazan al carbono; algunos ejemplos de moléculas con aplicaciones en el desarrollo de materiales fotónicos y optoelectrónicos se muestran en la Figura 1.4.

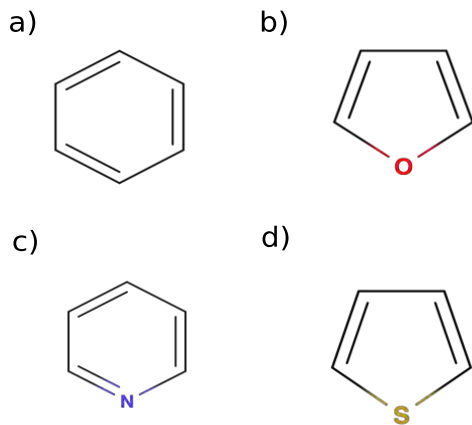


Figura 1.4 Sistemas aromáticos a) benceno, b) furano, c) piridina, d) tiofeno.

1.2 Sistemas Dipolares, Cuadrupolares y Octupolares

Como se ha mencionado, la conjugación cambia las propiedades de los sistemas por lo que es posible realizar modificaciones para realzar las propiedades ópticas, lineales y no lineales, y electrónicas de estos materiales. Para esto podemos hacer uso de las guías de diseño molecular que se han generado gracias a la intensa investigación realizada en este campo a lo largo de las últimas décadas [5–10].

En el diseño molecular existen grupos moleculares llamados Donadores (D) y Aceptores (A); su nombre se debe a que son capaces de donar o aceptar electrones, respectivamente, con relativa facilidad. Si sintetizamos una molécula cuya estructura sea D- π -A, y en donde π denota un puente de conjugación que conecta a ambos grupos, tendremos un sistema que permite la transferencia de cargas, conocido como sistema *push-pull* en el que D “empuja” las cargas, donándolas, y A las “atrae”, aceptándolas [11]. Como ejemplos donadores, tenemos a los grupos amino como difenilamina, dimetilamina o dietilamina, entre otros. Por su parte, como ejemplos de aceptores tenemos a los derivados de antraceno, flúor, benzotiadiazol, porfirinas o bodipys [12]. La Figura 1.5 muestra algunos ejemplos de grupos D, A y puentes de conjugación.

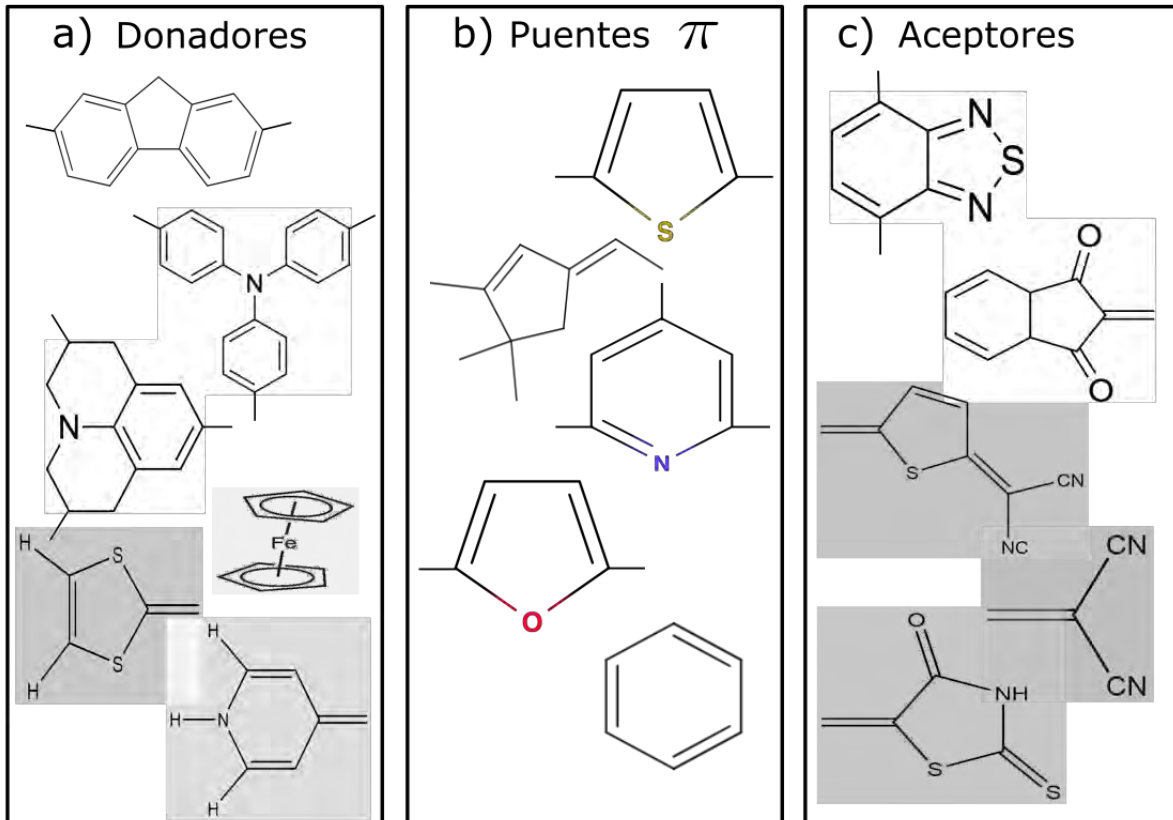


Figura 1.5 Ejemplos de grupos a) donadores, b) puentes tipo π , c) aceptores

En las etapas más tempranas del desarrollo de moléculas π -conjugadas el sistema que se estudió como prototipo para entender la estructura/propiedad fue precisamente el sistema *push-pull* [13,14]. Así por ejemplo, la respuesta no lineal de segundo orden de las moléculas *push-pull* (ver Figura 1.6) se estableció en base a un modelo de dos niveles. Formalmente este modelo establece que la hiperpolarizabilidad β (el equivalente a nivel microscópico de la susceptibilidad no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$) de una molécula está dada por [14]:

$$\beta_{two-level} = \frac{3e^2}{2\hbar^3} \frac{\omega_{ge} f_{ge} \Delta\mu_{ge}}{[\omega_{ge}^2 - \omega^2][\omega_{ge}^2 - 4\omega^2]};$$

donde $\hbar\omega_{ge}$ es la energía de la transición óptica, f_{ge} la fuerza de oscilador asociado a la transición y $\Delta\mu_{ge}$ la diferencia del momento dipolar entre el estado base (g) y el estado excitado (e). Si se modifican el aceptor y el donador, modificaremos a su vez $\Delta\mu_{ge}$ y f_{ge} , ya que los factores dependen completamente de la interacción entre ellos; en cambio $\hbar\omega_{ge}$ se ve afectado en mayor medida por la conjugación- π . De manera global tenemos entonces que intercambiando los aceptores, donadores y modificando la longitud de conjugación por puentes π , es posible sintonizar la hiperpolarizabilidad molecular.

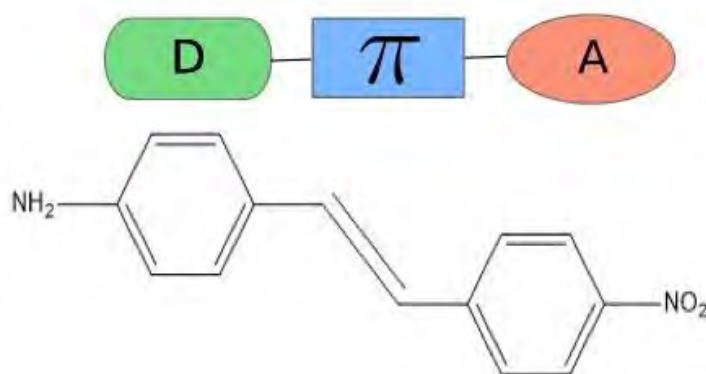


Figura 1.6 Ejemplo de sistema *push-pull* con estructura D- π -A.

Como se mencionó con anterioridad al incrementar la longitud de conjugación se pueden mejorar las propiedades de movilidad electrónica y de transferencia de carga de los sistemas π -conjugados. Esto se logra al insertar puentes tipo π , usualmente grupos aromáticos o heteroaromáticos como fenil, fluoreno o tiofeno [15], generando una amplia variedad de estructuras con diferentes momentos dipolares o incluso siendo posible generar estructuras cuadrupolares y octupolares. Algunas arquitecturas posibles comúnmente utilizadas se presentan en la Figura 1.7 y se enlistan a continuación [16]:

- Dipolares
 - D-A (Donador-Aceptor)

- D- π -A (Donador-puente π -Aceptor)
- Cuadrupolares
 - D- π -D (Donador-puente π -Donador)
 - A- π -A (Aceptor-puente π -Aceptor)
 - D- π -A- π -D (Donador-puente π -Aceptor-puente π -Donador)
 - A- π -D- π -A (Aceptor-puente π -Donador-puente π -Aceptor)
- Octupolar
 - A-(puente π -D)₃ (Un aceptor en el centro y donadores en la periferia enlazados al aceptor por puentes π)

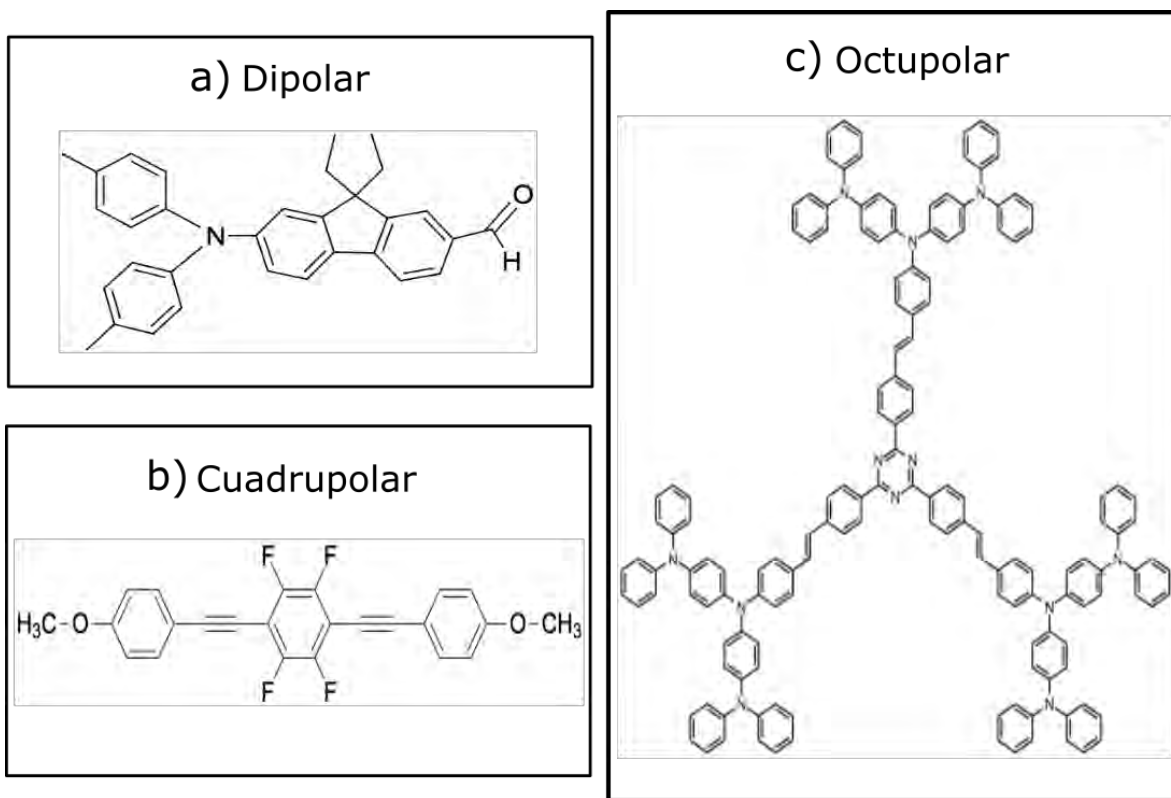


Figura 1.7 Estructuras con momento a) dipolar tipo D-A, b) cuadrupolar tipo D- π -A- π -D, c) octupolar tipo A-(puente π -D)₃.

Las estructuras dipolares, cuadrupolares y octupolares fueron desarrolladas con la intención de realzar las propiedades ópticas lineales y no lineales, basándose en la alta

movilidad electrónica a lo largo del esqueleto de conjugación π y la transferencia de carga en diferentes direcciones en estos materiales. Por ejemplo, una buena movilidad electrónica intermolecular y transferencia de carga pueden inducir polarizabilidad en el régimen lineal y no lineal, lo que finalmente se traduce en poder generar procesos ópticos de interés práctico como absorción multifotónica, generación de armónicos, absorción saturable, autoenfocamiento, entre otros [17]. Otras propiedades, como la eficiencia cuántica de fluorescencia, la movilidad en bulto de electrones y huecos, y las brechas energéticas, entre otros, también quedan determinadas por la estructura molecular y su estudio ha sido importante en el desarrollo de varias tecnologías basadas en estos materiales.

1.3 Motivaciones del presente trabajo

La optimización de las propiedades ópticas lineales y no lineales de materiales orgánicos conjugados, y el entendimiento global de su fotofísica, ha permitido el aprovechamiento de estos materiales en diversos campos tecnológicos como convertidores de frecuencia [18], OLEDs [19], biomarcadores [20], terapia fotodinámica [21], limitadores ópticos [22–24], sensores [25,26] y celdas solares orgánicas [27,28]. Debido a la importancia de los materiales π -conjugados se han creado grupos de trabajo interdisciplinario que permiten la investigación, desarrollo y aplicación de sus peculiares características.

El objetivo de esta tesis es el estudiar la relación estructura(química)-propiedad(óptica) utilizando técnicas espectroscópicas en tres familias distintas de materiales π -conjugados sintetizados para tal fin; cada familia fue diseñada con una aplicación particular en mente. En total se estudiaron 15 moléculas, agrupadas en las siguientes 3 familias A) Complejos de rutenio, B) polímeros homoconjugados, y C) macrociclos carbo-bencénicos. En todos estos casos la guía genérica para optimizar las propiedades es la misma: se siguen reglas de diseño empíricas que predicen el

realce de las polarizabilidades lineal y no lineal a través del uso de i) diferentes grupos sustituyentes con características D o A, ii) diferentes esqueletos de conjugación incluyendo homociclos, heterociclos o macrociclos; iii) diferentes configuraciones geométricas que favorezcan la transferencia de carga en una, dos o tres direcciones en el esqueleto de la molécula. Además de las reglas genéricas de diseño, en cada familia se aplica una regla de diseño particular de acuerdo con la funcionalidad o efecto óptico que se busca para la aplicación en mente.

1.4 Moléculas estudiadas en este trabajo

1.4.1 Complejos de Rutenio como objetivo de estudio

La primera familia de moléculas estudiada fue la de complejos de rutenio, caracterizados por tener en su núcleo un metal de transición, en este caso rutenio, ligado a grupos que contienen óxido nítrico; estos grupos son equivalentes a los complejos carbonilo de metal los cuales tienen ligandos de monóxido de carbono, en estos materiales se encuentran enlaces tipo complejos con hapticidad [29]. En su configuración básica (ver Figura 1.8a) el complejo de rutenio es capaz de liberar óxido nítrico (NO^{\bullet}) bajo excitación óptica en el intervalo espectral UV o azul, de acuerdo a la brecha energética característica [30]. Como especie reactiva, NO^{\bullet} es de interés porque su alta citotoxicidad puede ser usada para terapia de tejido canceroso [31]. La desventaja de los complejos de rutenio para este tipo de terapia es que deben ser excitados fuera de la ventana espectral de interés biológico (700nm – 950nm).

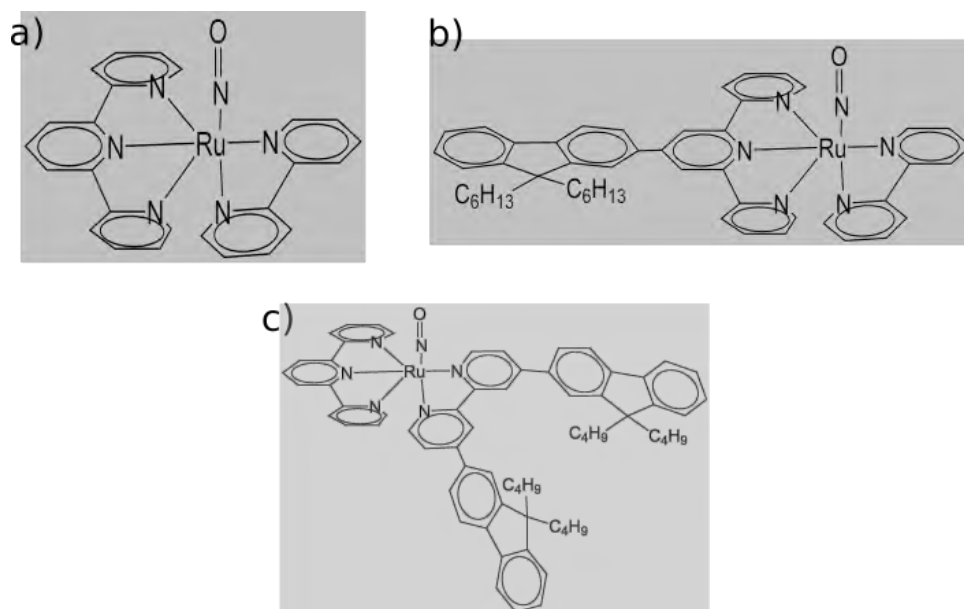


Figura 1.8 Complejos de nitrosil rutenio a) núcleo con bipyridina, b) modificado con fluoreno, c) modificado con 2 fluorenos.

Debido a ello se propuso modificar la estructura base por medio de sustituyentes con alta capacidad de absorción no lineal en el infrarrojo; esperando con ello un incremento en la absorción de dos fotones de manera que sea posible excitarlos en dicha región (800 nm). Se estudiaron 8 moléculas conformadas por un núcleo de rutenio-terpiridina, agregando grupos como fluoreno, carbazol y bipyridina, o modificando la posición del grupo respecto al núcleo, como se muestra en las Figuras 1.8 b) y c) [32].

1.4.2 Polímeros homoconjugados como objetivo de estudio

La segunda familia objetivo de estudio es una serie de polímeros homoconjugados cuya característica principal es presentar un tipo particular de conjugación cruzada donde dos sistemas π -conjugados se encuentran en cercana proximidad y están unidos por un sistema no conjugado, presentando enlaces tipo p- π [33]. En este caso se busca conocer la interacción entre los núcleos π -conjugados unidos por un fragmento no conjugado de fenilisatina. El proceso de polimerización para estos polímeros

homoconjugados permite una síntesis de un solo paso y es libre de catalizadores metálicos, lo que facilita su purificación [34]; además, se obtienen polímeros con alto peso molecular, lo que da lugar a propiedades mecánicas óptimas, por ejemplo mayor resistencia y facilidad para su deposición en películas activas en dispositivos [3]. Anteriormente nuestro grupo de investigación había probado la efectividad del monómero fluoreno-benzotriazol-fluoreno (ver Figura 1.9b) para absorción de dos fotones en el rango 740 – 850 nm [35–37]. La absorción de dos fotones se mantuvo inalterada cuando el monómero se conformó en un copolímero en solución e incluso en diversas nanoestructuras [37].

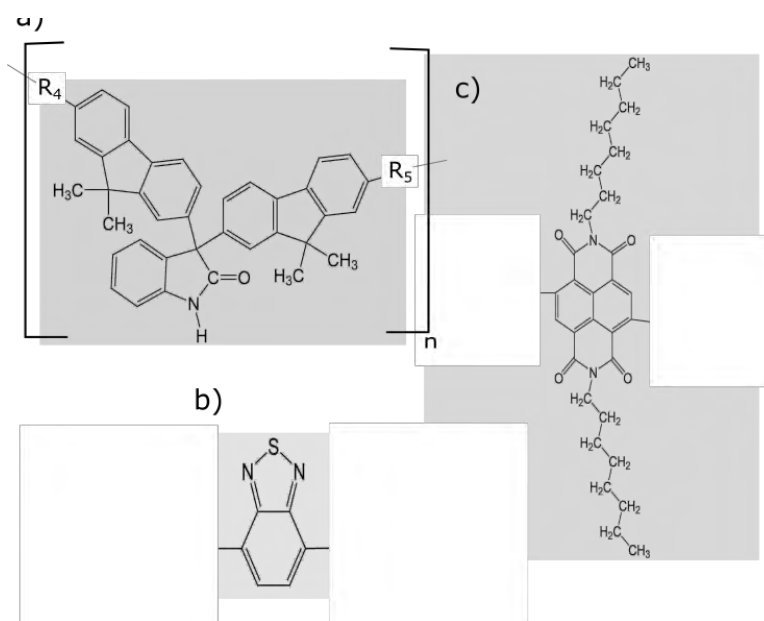


Figura 1.9 monómeros a) fragmento fenilisatina con fluorenos, R₄, R₅= son núcleo de benzotriazol o naftaleno diimida, b) núcleo de benzotriazol, c) núcleo de naftaleno diimida.

Se busca entonces modificar la estructura del copolímero para incluir un monómero aceptor como lo es el fluoreno-naftaleno diimida-fluoreno. El proceso de síntesis química es tal que es posible que exista en la cadena polimérica una combinación aleatoria de ambos grupos unidos por el fragmento de fenilisatina. Se considera que las bondades del copolímero permitan una transferencia de energía del donador al

aceptor. Al ser el donador un material altamente eficiente en el régimen óptico no lineal [36], se busca que el aceptor pueda ser excitado en el infrarrojo a través de transferencia de energía resonante. Para probar la hipótesis se propuso el estudio de 3 polímeros, conformados por sistemas π -conjugados de fluoreno-benzotiadiazol-fluoreno, fluoreno-natftaleno diimida-fluoreno y una combinación aleatoria de ambos unidos por el fragmento de fenilisatina.

1.4.3 Macrociclos de carbo-benceno como objetivo de estudio

La tercera familia de moléculas a estudiar son los carbo-bencenos caracterizados por estar constituidos por un macro anillo, con estructura análoga al benceno, pero con 3 veces más electrones π y cuya aromaticidad se mantiene [38]; por ende la conjetura es que estos macrociclos son planos y presentan una mayor conjugación.

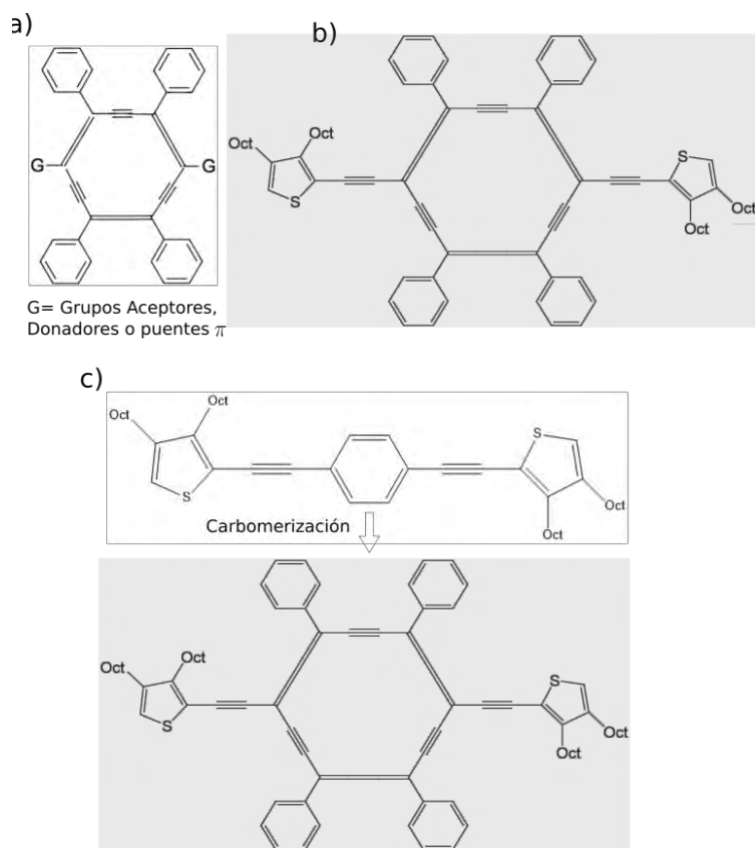


Figura 1.10 Macrociclos carbo-bencénicos a) macrociclo núcleo, b) macrociclo con estructura cuadrupolar y grupos tiofenos, c) proceso de carbomerización: modificación de estructura parental a macrociclo carbo-bencénico.

La motivación principal para estudiar estos carbo-bencenos es precisar si la carbomerización induce mayor conjugación al introducir en el esqueleto de una molécula 18 carbonos por medio de un macroanillo [39].

Las preguntas que buscamos contestar son cómo y cuánto se puede incrementar la polarizabilidad de una molécula cuando uno de sus ciclos de benceno en el esqueleto π -conjugado es sustituido por un carbo-benceno; esto es, deseamos saber cuál es el efecto de la carbomerización. Para este proyecto se propuso con el grupo de trabajo realizar un estudio comparativo entre una estructura cuadrupolar con un carbo-benceno en su núcleo y su molécula parental, es decir una molécula cuya estructura es similar, con excepción de presentar un anillo de benceno en lugar de el macroanillo carbo-bencénico (ver Figura 1.10). A través de diversas técnicas espectroscópicas, que permiten cuantificar los efectos no lineales y la fotofísica, se indaga por primera vez en la literatura la estructura/propiedad de los carbo-bencenos. Estos materiales son estructuras novedosas [40], cuya fotofísica era desconocida antes de este trabajo.

El estudio se extiende a 3 carbómeros abarcando estructuras cuadrupolar, octupolar y carbo-quinoides.

1.5 Técnicas de estudio y estructura de la tesis

Para comprender mejor la relación estructura-propiedad se implementaron varias técnicas espectroscópicas que nos permitieran caracterizar desde la fotodinámica de la estructura molecular hasta los niveles de energía involucrados en las interacciones moleculares. Con la técnica de espectroscopia ultrarrápida de absorción resuelta en el tiempo con supercontinuo, también conocida como absorción transiente con supercontinuo, se observó la evolución temporal de los estados electrónicos inducidos por un pulso de excitación. Estos experimentos se complementaron con estudios espectroscópicos estacionarios en el régimen lineal y no lineal, por medio de

espectroscopia de absorción, fotoluminiscencia inducida por uno y dos fotones, excitación y transmisión dependiente de la intensidad incidente.

La estructura de esta tesis es como sigue. En el capítulo 2 se describirá la teoría y montajes ópticos utilizados en este proyecto, así como su calibración. En el capítulo 3 se presentan los antecedentes de los complejos de rutenio, junto con los resultados de la caracterización de su absorción no lineal de dos fotones en función de los grupos sustituyentes empleados en cada una de las moléculas. El capítulo 4 se enfoca en los homopolímeros pasando por su descripción, estado del arte y los resultados de la fotodinámica en estos sistemas. Para el capítulo 5 se presentan antecedentes de macrociclos y se analizan los carbómeros como un caso particular de éstos, se realiza el estudio comparativo de un carbo-benceno con su molécula parental, y se presentan las propiedades no lineales y la fotodinámica de diversas estructuras. En cada uno de los capítulos se concluye con los aportes del trabajo doctoral a la comprensión de la relación estructura-propiedad en estos nuevos materiales π -conjugados. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de la tesis.

2. Técnicas Experimentales

2.1 Caracterización óptica

La caracterización óptica de nuevos materiales orgánicos requiere sistemas experimentales que permitan el análisis y comparación de propiedades con materiales previamente estudiados y bien caracterizados. En la mayoría de los materiales orgánicos la región de interés, por sus aplicaciones, corresponde al espectro visible para la parte lineal y al infrarrojo (IR) para la parte no lineal. En este capítulo se presentan varias técnicas espectroscópicas usadas para la caracterización de los sistemas estudiados. Dentro de las técnicas usadas se encuentran la espectroscopia UV-Vis, *z-scan* y absorción transiente (TA). A continuación se presentan los fundamentos teóricos y el arreglo óptico de las técnicas mencionadas.

2.1.1 Espectroscopia UV-Vis

La técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis) caracteriza la interacción entre la materia y las ondas electromagnéticas, siendo posible obtener información básica sobre niveles energéticos y excitaciones electrónicas posibles. La facilidad de uso de esta técnica, así como la diversidad de sus áreas de aplicación la han convertido en uno de los pilares fundamentales para la caracterización de materiales.

El concepto detrás de la técnica reside en la resonancia energética de los sistemas. Si irradianos un material con un haz de diferentes frecuencias (longitudes de onda) se puede encontrar frecuencias, donde habrá resonancia y por ende se absorberá la energía de los fotones incidentes. A partir de la correlación entre la energía de los fotones incidentes con la intensidad del haz transmitido a través de la muestra es posible crear una representación de los niveles energéticos del sistema, llamada

espectro de absorción, de manera que cada banda definida en el espectro de absorción corresponda con la diferencia de energía de las frecuencias resonantes en el material.

2.1.2 Sistema UV-Vis

Existen una gran variedad de sistemas comerciales UV-Vis que permiten el análisis de materiales; variando principalmente la región de detección, logrando llegar hasta el infrarrojo cercano (NIR), o la sensibilidad. A pesar de sus diferencias, los sistemas comerciales presentan los mismos elementos principales: fuente luminosa compuesta por una lámpara de deuterio e hidrógeno y una lámpara de tungsteno o halógeno, dependiendo de la región de excitación; fotomultiplicadores o fotodiodos para la detección de la intensidad y un monocromador para la selección de la longitud de onda de incidencia. (ver Figura 2.1).

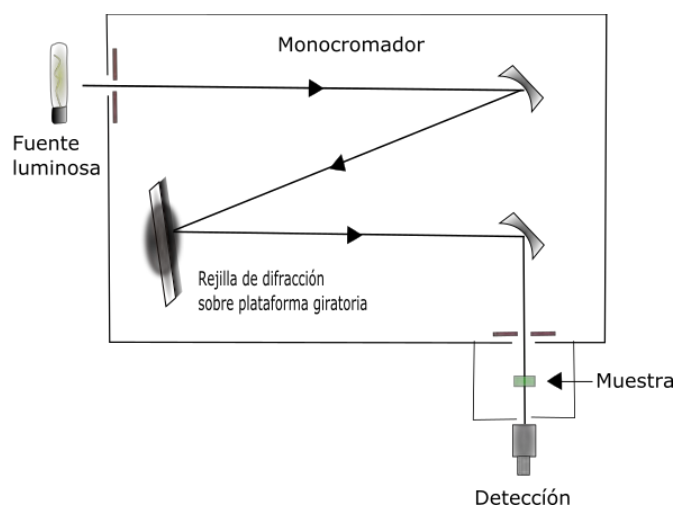


Figura 2.1 Elementos principales sistema UV-Vis.

Con dichos elementos, controlamos la longitud de onda e intensidad del haz incidente, por lo que analizando la transmitancia del haz en la muestra, se determina la absorbancia del material usando la ley de Lambert-Beer (ó Debouguer-Lambert-Beer):

$$\frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon l c} = 10^{-A} \quad (2.1)$$

donde I_T es la intensidad transmitida por la muestra, I_0 la intensidad incidente, α el coeficiente de absorción, l la longitud de la muestra, ϵ el coeficiente de absorción molar, c la concentración molar de la muestra y A la absorbancia de la muestra.

Las transiciones observadas por medio de la espectroscopia UV-Vis en sistemas orgánicos pueden ser asociadas a los diferentes orbitales moleculares (ver Figura 2.2). Las transiciones entre orbitales se clasifican de la siguiente manera:

- Orbitales σ y σ^* , se localizan a lo largo de la unión de los átomos, por lo que forman enlaces fuertes.
- Orbitales π y π^* , son usados para describir enlaces múltiples en sistemas moleculares, representan las regiones con mayor densidad electrónica perpendiculares al enlace. Son menos enlazantes que los orbitales σ y σ^* .
- Orbitales n , son orbitales más locales y describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos. No son enlazantes.

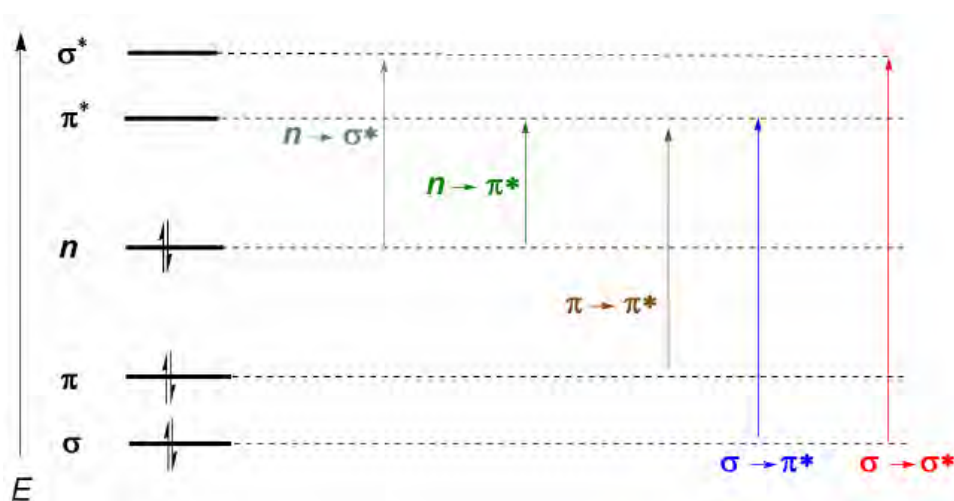


Figura 2.2 Transiciones electrónicas típicamente detectadas mediante absorción UV-Vis.

2.2 Absorción e índice de refracción no lineales en materiales

El sistema experimental de *z-scan* ofrece información de dos fenómenos –absorción no lineal y modulación del índice de refracción dependiente de la intensidad. A continuación, se describe brevemente el origen de la absorción e índice de refracción no lineales en materiales haciendo una exposición descriptiva de la solución de la ecuación de onda en el régimen no lineal. Para deducir expresiones útiles para la caracterización de estos procesos por medio de *z-scan*, primero se supone, por simplicidad, que la interacción no lineal se da lejos de resonancia, por lo que se puede ignorar la dependencia que existe de la susceptibilidad eléctrica en función de la frecuencia óptica, e ignorar la naturaleza vectorial de los campos. Partimos de un modelo de la interacción radiación-materia instantánea (lejos de resonancia) que relacione a la polarización inducida en el material, $P(t)$, con un campo eléctrico incidente, $E(t)$, a través de la susceptibilidad eléctrica. Dicha relación es dada por la ecuación (2.2) e incluye términos no lineales hasta de tercer orden:

$$P(\vec{r}, t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + \chi^{(2)} E^2(\vec{r}, t) + \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) + \dots] \quad (2.2)$$

donde $\chi^{(2)} = 0$ para materiales centrosimétricos, como son los estudiados en este trabajo [17]. Esta polarización representa la fuente de radiación en la ecuación de onda, dada por:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (2.3)$$

De la relación anterior deduciremos expresiones para el índice de refracción no lineal (n_2) y la absorción no lineal (β) asociados, respectivamente, con las componentes real e imaginaria de $c^{(3)}$.

Asumiendo campos linealmente polarizados la componente de 3er orden de la polarización es:

$$P^{(3)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t), \quad (2.4)$$

Donde el campo eléctrico en el dominio del tiempo para ondas planas monocromáticas (que es la condición de interés en esta tesis) puede escribirse en términos de análisis de Fourier de la siguiente manera:

$$E(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} + c.c. \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ecuación (2.5) en (2.2) y la resultante en (2.3) obtenemos para los términos oscilando a frecuencia ω :

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) + \frac{\omega^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) - 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.6)$$

Agrupando términos:

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \right] E(\vec{r}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega). \quad (2.7)$$

Considerando que nuestro haz láser viaja a lo largo del eje z , se simplifica la ecuación (2.7) como:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_L^2 \right] E(z, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(z, \omega) E(z, \omega); \quad (2.8)$$

con $k_L^2 = \frac{W^2}{c^2} [1 + C^{(1)}]$, el subíndice L especifica los términos lineales del material.

Asumiendo una solución a la ecuación (2.8) dada por:

$$E(z, W) = E(z) e^{ik_L z}; \quad (2.9)$$

y usando la aproximación de variación lenta de la envolvente (*SVEA*, por sus siglas en inglés):

$$\left| 2ik_L \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_L z} \right| \gg \left| \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_L z} \right|; \quad (2.10)$$

la ecuación (2.8) se puede reescribir como:

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v^2 C^{(3)}}{2k_L} \langle E \rangle^2 E(z). \quad (2.11)$$

donde k_v es el vector de onda en el vacío.

Aunque se ha seguido un procedimiento en donde se asumió que la interacción se da lejos de resonancia, se debe considerar que en algunas situaciones esta condición no se cumple. Finalmente para obtener n_2 y β , se considera la susceptibilidad de tercer orden como una cantidad compleja dependiente de la frecuencia, $C^{(3)}(W = W + W - W) = C_{\text{Re}}^{(3)}(W = W + W - W) + i C_{\text{Im}}^{(3)}(W = W + W - W)$.

Sustituyendo la susceptibilidad no lineal de tercer orden en la ecuación (2.11) se tiene

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3ik_v}{2n_L} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) - \frac{3k_v}{2n_L} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z), \quad (2.12)$$

con n_L el índice de refracción lineal y $k_L^2 = \frac{W^2}{c^2} n_L^2$.

Dado que $k = k_r + ik_{\text{im}}$ para el caso en que permitimos absorción, y considerando la solución (2.9), obtenemos de la parte imaginaria una expresión para el coeficiente de absorción no lineal en función del campo. Recordando que la intensidad de una onda electromagnética está dada por $I = 2n_L \epsilon_0 c \langle E \rangle^2$, por tanto el coeficiente de absorción no lineal queda como:

$$b = -\frac{3k_v}{2n_L} \text{Im}[C^{(3)}] \langle E \rangle^2; \quad (2.13)$$

$$b = -\frac{3\rho}{2e_0 n_L^2 c I} \text{Im}[C^{(3)}] I;$$

y el índice de refracción no lineal toma la forma

$$n_2 = -\frac{3ck_v}{2Wn_L} \text{Re}[C^{(3)}] \langle E \rangle^2;$$

$$n_2 = -\frac{3\rho}{4e_0 n_L^2 c} \text{Im}[C^{(3)}] I; \quad (2.14)$$

2.2.1 Aspectos básicos de z -scan para caracterizar la absorción e índice de refracción no lineales

La técnica de z -scan consiste en trasladar la muestra a lo largo de un haz láser enfocado a lo largo del eje z (Figura 2.3); la intensidad incidente en la muestra cambiará en función de z . Como vimos en el apartado anterior esta variación en la intensidad como función de z inducirá un cambio en el índice de refracción (n_2) y generará absorción no lineal (β) en nuestra muestra.

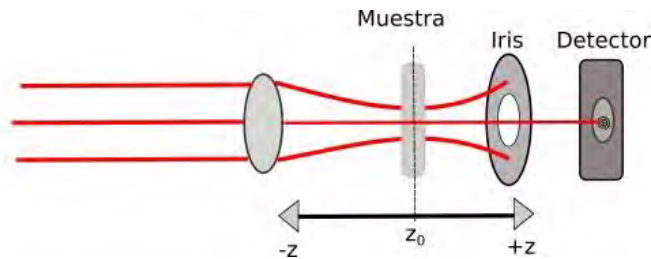


Figura 2.3 Esquema básico de la técnica de z -scan.

Puesto que el haz láser tiene una sección transversal Gaussiana, el centro del haz es más intenso que sus extremos, lo cual por medio de n_2 induce un efecto de lente, conocido como autoenfocamiento. Dicha lente puede ser positiva o negativa dependiendo del signo de n_2 . Ahora, conforme la muestra se acerca o aleja del foco, la intensidad cambiará y por lo tanto también lo hará la divergencia del haz; esto hace que el tamaño del haz al llegar a la apertura parcialmente cerrada cambie, lo cual afecta la transmisión del haz conforme se escanea la muestra en z , obteniendo una curva como la mostrada en la Figura 2.4.

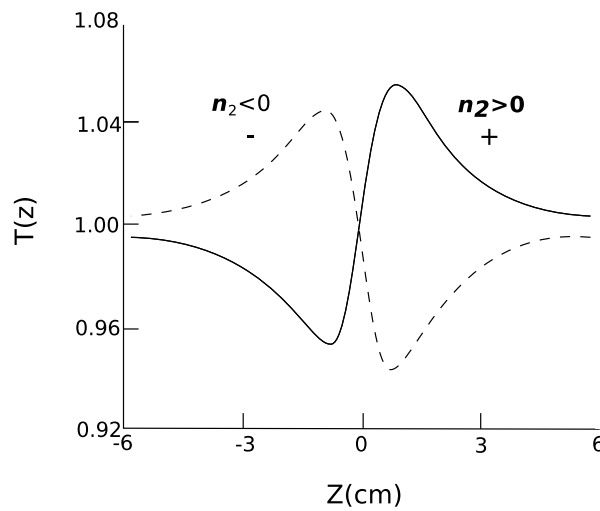


Figura 2.4 Curva de transmisión normalizada de z-scan de apertura cerrada, para un efecto de lente negativa (línea punteada) y lente positiva (línea sólida).

Existe una relación empírica para extraer n_2 a través de ajustar la curva experimental de transmisión. El efecto de lente que genera el medio no lineal sobre el haz que se propaga da lugar a un cambio de fase $\Delta\Phi_0$ del frente de onda. Este cambio de fase guarda una relación sencilla con el cambio de transmisión $\Delta T = T_p - T_v$ entre la transmitancia en el pico, T_p , y la transmitancia en el valle, T_v . La expresión que relaciona estos parámetros con el índice de refracción no lineal n_2 es [41]:

$$\Delta T(z) \cong 0.406(1 - S)^{0.27} |\Delta\Phi_0|, \quad (2.15)$$

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (2.16)$$

L_{eff} es el espesor efectivo de la muestra, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, S es la transmisión de la apertura sin la muestra, comúnmente para obtener una buena relación señal-ruido este valor es del 40% o $S = 0.4$. Además en un sistema estándar de z -scan, es decir con un haz gaussiano con cintura ω_0 y una apertura en campo lejano existe también una relación entre las distancias Z_P del pico y Z_V del valle de transmisión. La relación de distancia ΔZ_{PV} definida como $\Delta Z_{PV} = Z_P - Z_V$, para una respuesta únicamente refractiva es una medida directa de la difracción del haz incidente debido a la respuesta no lineal y está dada por la siguiente relación:

$$|\Delta Z_{PV}| = 1.7 Z_0 \quad (2.17)$$

siendo Z_0 la distancia de Rayleigh del haz, definida a su vez como $Z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ [41].

Para apertura abierta tenemos $S = 1$, en este caso el detector no es sensible a los cambios refractivos que genera el haz sobre la muestra sino únicamente a los efectos de absorción. Cuando se tienen efectos de absorción no lineal, al incrementar la intensidad pico que incide sobre la muestra, observaremos una reducción de la transmisión, proporcional a la magnitud de β y representada en las curvas para apertura abierta como “un valle” (ver Figura 2.5). Esto es válido para valores pequeños de la intensidad I , tales que $\Delta\alpha L = \beta I_0 L_{eff} \ll 1$. La energía normalizada transmitida por la apertura $S = 1$ estará dada por [41]:

$$\Delta T(z) = -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1+z^2/Z_0^2]} \quad (2.18)$$

donde $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$, para valores de $|q_0| \ll 1$. Realizando un ajuste a los datos para obtener q_0 , es posible estimar beta.

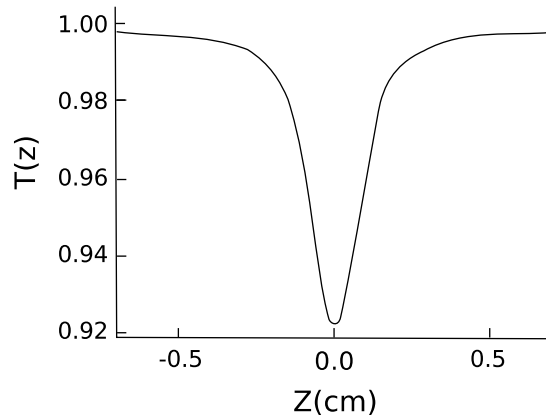


Figura 2.5 Curva de típica de transmisión normalizada de z-scan a apertura abierta cuando está presente el efecto de absorción de dos fotones.

2.2.2 Arreglo experimental de técnica z-scan con excitación sintonizable

La técnica de *z-scan* es frecuentemente usada para la caracterización de propiedades no lineales de tercer orden debido a la sencillez en su implementación. Se conforma por los siguientes elementos principales: una fuente láser de excitación, una plataforma de desplazamiento, una apertura y un sistema de detección de la intensidad. El software de adquisición se encarga de controlar el desplazamiento de la plataforma y la adquisición de datos, la cual, en nuestro caso, se realizó con un osciloscopio (Figura 2.6).

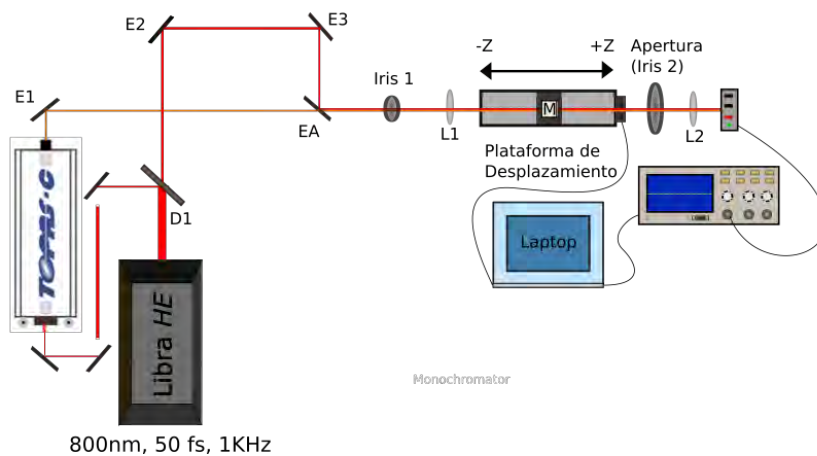


Figura 2.6 Esquema experimental sistema z-scan.

En este trabajo el arreglo de *z-scan* se implementó con dos fuentes de excitación; la primera a una longitud de onda fija y la segunda sintonizable. La primera fuente fue un láser Libra HE-USP de Coherent que es un sistema amplificador regenerativo de Titanio: zafiro (Ti:za) con longitud de onda central de 800nm, pulsos de 50 fs., tasa de repetición de 1 KHz y potencia promedio máxima de 3.4 W. Debido a que la técnica requiere energías bajas (típicamente menores a <100 nJ/pulso), solo se utilizó un fracción pequeña de la potencia total. La segunda fuente de excitación consistió en un amplificador óptico paramétrico TOPAS-C de Light Conversion, bombeado por 1 W proveniente del láser Libra HE-USP. Este amplificador paramétrico es sintonizable desde 290 hasta 2600 nm, lo cual permitió obtener espectros de los coeficientes no lineales.

El haz empleado para la excitación de la muestra es enfocado por medio de una lente plano-convexa con distancia focal $L1=12.5$ cm; la plataforma sobre la cual se desplaza la muestra es una plataforma Zaber Modelo T-LSR300A con una resolución por paso de $0.1 \mu\text{m}$; un diafragma de iris define si el sistema es apertura abierta o cerrada. La luz transmitida a través de la apertura es recolectada con una lente plano-convexa con distancia focal $L2=5$ cm, para hacerla incidir en un fotodiodo de área grande. Se cuenta con dos fotodiodos marca Newport, uno para la región del infrarrojo (modelo 2317NF con una detección de 800 a 1700 nm) y uno para el visible (modelo 2031 con una detección de 400 a 1070 nm). La señal de los fotodiodos es medida por un osciloscopio Tektronix, Modelo TBS1000B-EDU, encargado de monitorear la variación pico-pico de la señal. Para esta tesis se desarrolló un software de control en LabView encargado de automatizar y almacenar todos los datos obtenidos por el sistema de *z-scan*.

2.2.3 Calibración del sistema *z-scan*

Como se mencionó en el apartado 2.2.1, existe una relación entre la distancia valle-pico $\Delta Z_{PV} = Z_P - Z_V$ en los trazos de *z-scan* para apertura cerrada por medio de la cual es posible la verificación del buen funcionamiento del sistema. De acuerdo a la expresión (2.17) un sistema de *z-scan* debe obedecer $|\Delta Z_{PV}| = 1.7Z_0$.

Para la calibración de nuestro arreglo de *z-scan* se usó disulfuro de carbono (CS_2) (ver Figura 2.7) como material de referencia, ya que es un material que presenta alta refracción no lineal y ha sido ampliamente estudiado lo que lo vuelve un material de referencia idóneo.

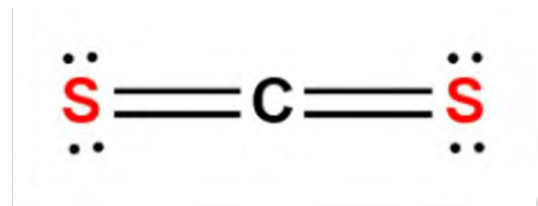


Figura 2.7 Estructura molecular de CS_2 . Las esferas amarillas representan átomos de S, la negra de C; se muestra también el diagrama de Lewis correspondiente.

En nuestra estrategia experimental, de un trazo de *z-scan* a apertura cerrada para CS_2 se obtiene la distancia valle-pico $|\Delta Z_{PV}|$ y, usando la ecuación (2.17), obtenemos el valor de Z_0 ; finalmente de este último valor obtenemos la cintura del haz ω_0 correspondiente a la longitud de onda de análisis, de la relación para la distancia de Rayleigh $Z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$. El valor obtenido para la cintura del haz calculada por $|\Delta Z_{PV}|$ es de $w_0 = 1.81 \times 10^{-3} \text{ cm}$.

Finalmente se realiza el ajuste a los datos del trazo de *z-scan* a apertura cerrada para CS_2 por medio de la siguiente ecuación [41]:

$$T(Z) = 1 - \frac{\frac{8\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} (Z/Z_0)}{\left[1 + (Z/Z_0)^2\right] \left[9 + (Z/Z_0)^2\right]} \quad (2.19)$$

En la Figura 2.8 se presenta un trazo de *z-scan* a apertura cerrada para CS₂ a longitud de onda de 800 nm, energía por pulso de 20 nJ y potencia pico de 25 GW/cm². El valor obtenido para n_2 es de $\sim 10^{-15}$, el cual se encuentra dentro del rango de lo reportado por R.A. Ganeev et al [42]. Al obtener del ajuste un valor de n_2 en concordancia con lo reportado en la literatura podemos confirmar el funcionamiento correcto del sistema de *z-scan*.

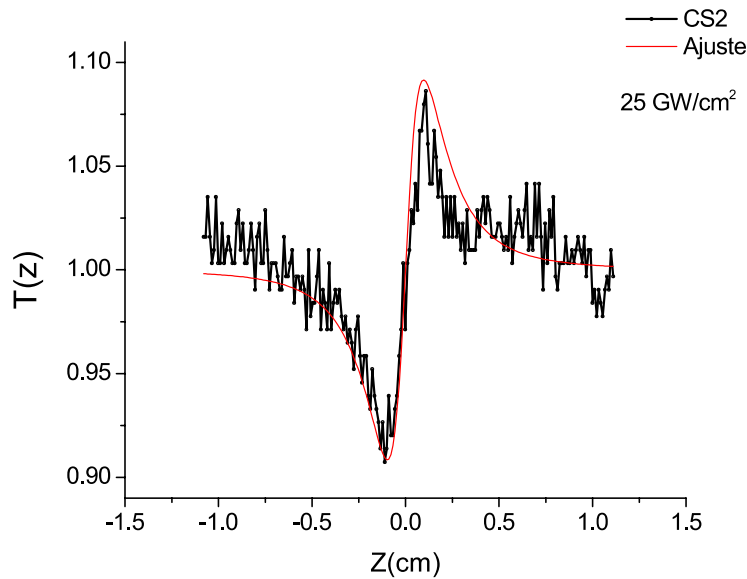


Figura 2.8 Trazo de *z-scan* apertura cerrada a 800 nm para CS₂. La línea continua es un ajuste a los datos experimentales.

Este proceso es repetido para cada una de las longitudes de onda de análisis que se deseen estudiar obteniendo la señal de CS₂; en el caso de apertura abierta, se usa como referencia la Rodamina 6G (R6G) a fin de comprobar los valores de n_2 y β .

2.2.4 Fluorescencia por excitación de dos fotones (Técnica TPEF)

Z-scan es una técnica ampliamente usada y relativamente sencilla de implementar para caracterización no lineal; sin embargo, existe una técnica aún más sencilla de implementar llamada fluorescencia por excitación de dos fotones o TPEF (por sus siglas en inglés), la cual presenta la única desventaja de necesitar una muestra cuya fluorescencia sea notable de manera que por un proceso de comparación con una referencia conocida sea posible determinar σ_{TPA} por medio de la ecuación (2.20).

$$\sigma_{TPA} = \sigma_R \frac{F_S C_R \Phi_R \eta_R}{F_R C_S \Phi_S \eta_S} \quad (2.20)$$

Donde F es la integral del área bajo la curva del espectro de emisión, C es la concentración molar, Φ es el rendimiento cuántico de fluorescencia y η el índice de refracción del solvente, y donde S y R denotan la muestra y la referencia respectivamente. Usualmente la referencia usada en estos casos es la Rodamina 6G debido a ser ampliamente conocida y estudiada [43].

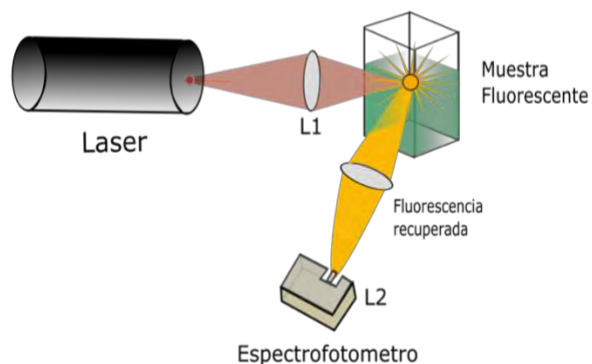


Figura 2.9 Sistema de fluorescencia por excitación de dos fotones.

La técnica consiste en incidir un haz láser pulsado enfocado sobre una muestra que presente fluorescencia, posteriormente la fluorescencia inducida por la absorción de dos fotones es recolectada perpendicularmente al haz de excitación, finalmente es

redirigida a un espectrómetro de manera que se obtiene el espectro de emisión de la muestra dependiente de la longitud de onda e intensidad de excitación (ver figura 2.9).

2.3 Sistema de absorción transiente tipo bombeo-prueba con luz blanca

La espectroscopia de absorción transiente es una técnica ultrarrápida del tipo bombeo-prueba que se usa para el estudio de la fotodinámica de materiales; por ejemplo, la dinámica de estados excitados o la identificación de especies fotogeneradas. En este trabajo es de interés la dinámica de estados excitados, la respuesta transiente de dichos estados se obtiene al medir la absorción de intensidad de un pulso de prueba, inducida por un pulso de bombeo en función de la diferencia de arribo temporal en la muestra de ambos pulsos.

2.3.1 Espectroscopia de absorción transiente

Los sistemas del tipo bombeo-prueba para medir absorción transiente se conforman por un pulso ultrarrápido el cual se divide en dos, uno más energético que el otro (por lo regular en una relación de 10:1). El pulso más energético se denomina pulso de bombeo y el de menor energía pulso de prueba. El bombeo se encarga de crear estados excitados al incidir en la muestra de interés, mientras que el pulso de prueba monitorea el cambio de absorción de la muestra como función del retraso temporal entre ambos pulsos. El retraso temporal se induce en cualquiera de ambos pulsos por medio de un cambio en el camino óptico al enviar el pulso a una línea de retardo conformada por una plataforma de traslación y un retroreflector.

Uno de los factores importantes del sistema de absorción transiente es la duración temporal del pulso ultrarrápido; éste último en conjunto con la resolución del retraso temporal inducido por el cambio de camino óptico y la dispersión de los materiales, definen la resolución temporal obtenible. El segundo elemento determinante es el

ancho espectral del pulso de prueba; se recomienda que el ancho espectral sea lo más amplio posible, tal que se pueda obtener un espectro transiente con suficiente contenido espectral para poder capturar la fotodinámica de la muestra.

A continuación, se revisa la idea básica de la técnica de absorción transiente. En este caso nuestra señal de interés es el cambio foto-inducido en la transmisión (ΔT). Se mide la transmisión del pulso de prueba al pasar por la muestra, la cual es recolectada y enviada a un espectrómetro, para incidir finalmente en una cámara CCD. Este proceso se realiza con el bombeo presente y sin él, de tal forma que se obtienen dos señales que conforman el cambio de la transmisión $\Delta T = T - T_0$, donde T es la transmisión de la muestra cuando está presente el pulso de bombeo y T_0 en ausencia del mismo. Usualmente la señal es normalizada por la transmisión estacionaria T_0 .

De manera más intuitiva se puede representar estas relaciones en términos de la intensidad del haz de prueba como:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{[I(\tau) - I_0]}{I_0}, \quad (2.21)$$

donde I_0 es la intensidad transmitida en ausencia del pulso de bombeo e $I(\tau)$ la intensidad transmitida en presencia del pulso de bombeo, la cual está en función del tiempo de retardo entre pulsos τ . Para asociar claramente el cambio en la transmisión ΔT con un proceso físico, tenemos que analizar la población de los diversos niveles de energía [44]. El coeficiente de absorción para las transiciones entre dos estados energéticos i y j está dado por:

$$\alpha(\omega) = \sum_{i,j} \sigma_{ij}(\omega)(N_i - N_j), \quad (2.22)$$

σ_{ij} es la sección transversal de absorción, N_j y N_i la población de los estados respectivos, donde el coeficiente de absorción α es positivo para absorción y negativo para ganancia cuando $N_j > N_i$ siendo estas últimas las poblaciones de los respectivos

estados. Por lo cual σ_{ij} es positiva para transiciones a estados de mayor energía y negativa para transiciones hacia estados de menor energía.

Para el caso de absorción transiente, el pulso de bombeo modifica la población en el nivel basal, adquiriendo los estados excitados la población proveniente de aquel. La transmisión se altera conforme a la expresión siguiente [44] :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = - \sum_{i,j} \sigma_{ij}(\omega) \Delta N_j(\tau) L, \quad (2.23)$$

en donde L es el grosor de la muestra y $\Delta N_j(\tau) = N_i(\tau) - N_j(\tau)$.

Expresando finalmente la transmisión normalizada, en términos de la absorción transversal reescribimos (2.23) como:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \Delta \alpha_0 \exp(-\tau/\tau_e) L, \quad (2.24)$$

donde $\Delta \alpha_0$ es el cambio de la absorción y τ_e el tiempo de decaimiento del estado censado.

De la relación (2.23) vemos que dependiendo de la longitud de onda del haz de prueba podemos observar 3 tipos de transiciones cuando el pulso de bombeo ha generado una distribución de estados excitados a partir del estado base:

1.- El pulso de prueba es resonante con la transición $i \rightarrow j$ con $i \neq 0$. En este caso los fotones provenientes del pulso de prueba son absorbidos por la molécula, lo que reduce la intensidad transmitida del pulso de prueba en comparación al valor de referencia sin el bombeo presente. Esta señal se asocia al fenómeno de absorción de estados excitados (ESA), para este caso $\Delta T/T_0$ es negativo.

2.- El pulso de prueba resuena con la transición $0 \rightarrow j$ (absorción del estado base), la intensidad transmitida del pulso de prueba será mayor en comparación con la transmisión en ausencia del pulso de bombeo. Lo anterior se debe a que la presencia del haz de bombeo excita la población del estado base, produciendo una transparencia temporal sobre la muestra. Este cambio se asocia con fotoblanqueo (PB) y se observan señales $\Delta T/T_0$ positivas.

3.- El pulso de prueba es resonante con la transición $1 \rightarrow 0$, se tiene emisión estimulada (SE) inducida por los fotones del pulso de prueba y por ende se observa un aumento en la intensidad transmitida. Igualmente para este caso se observan señales $\Delta T/T_0$ positivas.

En la Figura 2.10 se puede ver un diagrama de las transiciones mencionadas.

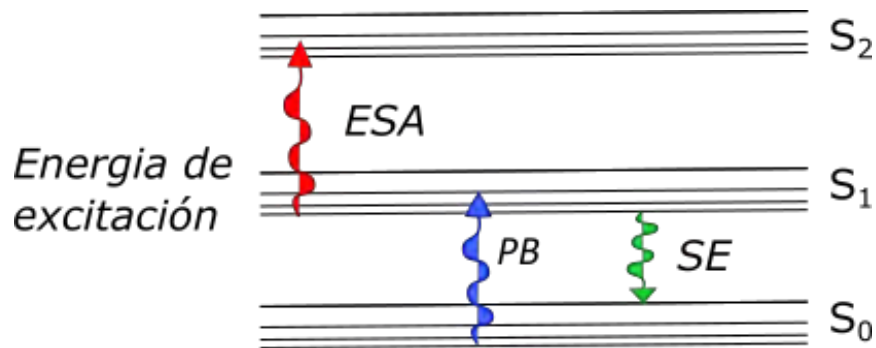


Figura 2.10 Diagrama de transiciones posibles en absorción transiente.

2.3.2 Generación de Supercontinuo como pulso de prueba

Ya se mencionó que el ancho espectral del pulso de prueba es determinante para el sistema de TA ya que entre mayor fuera éste, más transiciones entre niveles energéticos pueden analizarse de manera simultánea. También se vió como dependiendo de la longitud de onda se observan distintos fenómenos asociados a la señal de absorción transiente. Debido a lo anterior, para utilizar un pulso de prueba de amplio contenido espectral se decidió usar un pulso de luz blanca obtenido por medio de generación de supercontinuo (SC) en un cristal de zafiro [45,46].

El SC es la generación de “luz blanca” producida en un material que interactúa pulsos ópticos cortos de intensidad alta y que resulta de múltiples procesos no lineales; presenta un gran ancho espectral, que depende del material específico que se use para generarlo, alrededor de la longitud de onda central del pulso de excitación. Es posible abarcar desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo utilizando diversos materiales como cuarzo, zafiro, CaF_2 , etc. [47–49]. Algunos de los procesos involucrados en la generación de SC son mezcla de cuatro ondas, esparcimiento Raman y dispersión pero principalmente automodulación de fase (*SPM self phase modulation*) [50]. Al propagarse un pulso ultracorto de gran intensidad por un medio, se modifica el índice de refracción del material, a su vez este cambio altera la fase temporal, amplitud y frecuencia del pulso incidente, causando un barrido en la frecuencia de la portadora dentro de la envolvente del pulso, este efecto es la *SPM* [51,52]. Debido a que la frecuencia instantánea de una onda se calcula con la derivada de la fase respecto a la frecuencia, la modulación de fase lleva a una modulación de la frecuencia, dando paso a un ensanchamiento espectral del pulso de salida.

En la práctica, con pulsos de femtosegundos se obtienen ensanchamientos de hasta 500nm ($20,000\text{cm}^{-1}$) [53], lo cual prácticamente es un continuo de luz blanca. Una de las ventajas más importantes del SC es que, debido a su coherencia, la duración de cualquier componente espectral no difiere de la duración del pulso que lo genera [54], aunque debido a la dispersión el SC en sí puede tener duraciones de varios ps.

2.3.3 Esquema y montaje sistema de absorción transiente (TA) con SC

El sistema de TA desarrollado en el CIO es alimentado por el mismo sistema láser usado en el arreglo de *z-scan* (Libra HE-USP, 800nm, 50fs, 1KHz y 3.4 W). De la potencia total del láser, se usa un aproximado de 100 mW para alimentar el sistema de TA, esta energía es repartida entre el haz de bombeo y el haz de prueba. Un diagrama del sistema se presenta en la Figura 2.11.

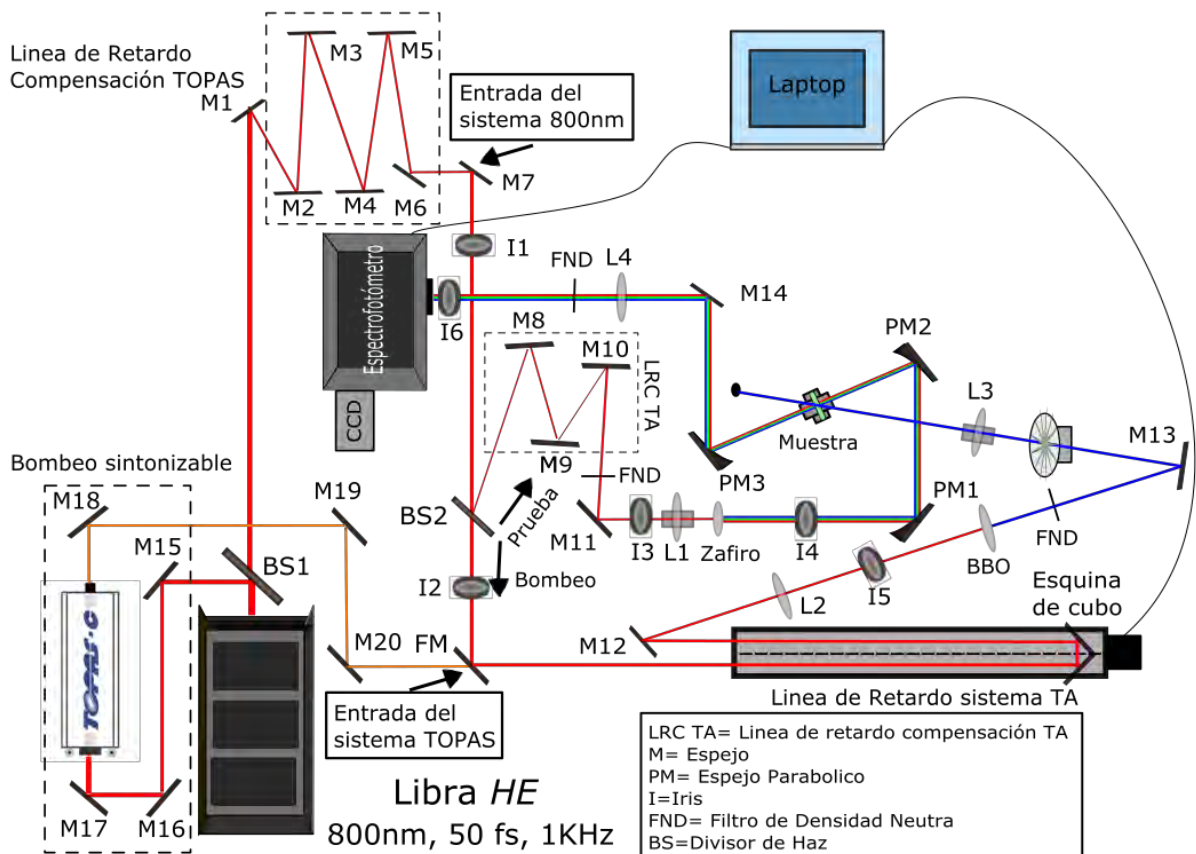


Figura 2.11 Esquema del sistema de TA.

El sistema de TA fue diseñado con la posibilidad de tener varias configuraciones para el bombeo-prueba:

- 800nm (bombeo)-SC (prueba)
- 400nm (bombeo)-SC (prueba)
- Bombeo Sintonizable-SC (prueba)

El bombeo sintonizable se obtiene por medio del amplificador óptico paramétrico TOPAS descrito con anterioridad, en tanto que el SC es generado en un cristal de zafiro con un grosor de 5mm. El bombeo de 400 nm se obtiene por medio de un proceso de generación de segundo armónico (SHG) en un cristal de BBO con un grosor de 500 micras. Estas configuraciones permiten variar la energía por fotón del bombeo para poder ajustarse a cada muestra.

En el sistema de TA (ver Figura 2.11) el haz principal se divide por medio del divisor de haz BS1, la parte reflejada alimenta el sistema TOPAS (~ 1 W) y la transmitida sigue al sistema TA; esta última, antes de entrar al sistema, pasa por una línea de retardo (espejos M2-M6) para compensar el camino óptico del haz que viaja al sistema TOPAS. La entrada al sistema se alinea con M7 usando como referencia los iris I1 e I2. El haz de entrada se divide en el divisor de haz BS2 para obtener los haces de prueba y bombeo, siendo el haz reflejado la prueba que pasa por una línea de retardo (espejos M8-M10) para compensar el camino óptico del haz de bombeo. El espejo M11 envía el haz de prueba a un sistema de lentes, montado sobre una plataforma traslacional (L1), para enfocar el haz en el cristal de zafiro; sobre esta línea los diafragmas I3 e I4 son usados para alineación. El iris I3 funciona como un filtro espacial el cual mejora la estabilidad del SC generado por el cristal de zafiro. Subsecuentemente el SC obtenido es colimado por el espejo parabólico PM1. PM2 se encarga de enfocar el haz sobre la muestra, posteriormente el haz es recolimado con PM3. Finalmente el haz de prueba es redirigido por M14 y reenfocado por L4 en la entrada del espectrómetro. Por otro lado, el haz transmitido por BS2, denominado haz de bombeo, incide en un espejo abatible (FM), el cual se considera como el punto de entrada al sistema del haz proveniente del TOPAS en caso de ser usado. FM redirecciona el haz a la línea de retardo conformada por una plataforma traslacional y una esquina de cubo reflectora. La plataforma tiene una longitud de 45 cm, que se traduce en un retardo máximo de ~ 3 ns (considerando la distancia que viaja el haz por ida y regreso en la plataforma). A la salida de la línea de retardo M12 envía el bombeo a I5, que sirve como referencia para la alineación del haz de bombeo, y termina enfocado en el cristal de BBO para generar 400 nm por SHG. El haz de bombeo de 400 nm es modulado en intensidad por una rueda de rendijas (*Chopper*) a fin de obtener espectros de SC con y sin bombeo presente. El haz de bombeo se enfoca sobre la muestra con una lente montada sobre una plataforma traslacional para ajustar el enfoque y una vez que el bombeo pasa la muestra es descartado. La muestra se

encuentra sobre una plataforma traslacional X-Y para desplazarla a lo largo de una sección transversal, donde se pueda encontrar el punto correcto de empalme espacial de los pulsos de bombeo y prueba. Cabe mencionar que para observar la señal es necesario tener tanto empalme espacial como temporal, en el siguiente apartado se describirá como obtener este último.

Para la detección de la señal de TA es preferente que el haz de bombeo incida en un ángulo pequeño respecto al haz de prueba; además es recomendable que el haz de prueba sea paralelo al eje de traslación de la muestra de manera que se pueda encontrar el punto de empalme espacial solo desplazando la muestra en esta dirección. El área del haz de bombeo debe ser mayor que el área de la prueba en la región de empalme, para asegurar una excitación homogénea de la muestra.

El haz de prueba (la señal) pasa por algunos filtros a fin de ajustar su intensidad y es enviada a un espectrómetro equipado con una CCD. El espectrómetro modelo ACTON SP-2150, tiene una longitud focal de 150 mm y cuenta con 1 torreta intercambiable con 2 rejillas para el infrarrojo y 2 rejillas para el visible (en ambos casos de 150 y 300 líneas/mm); estas características permiten cubrir la mayoría de la región espectral relevante del SC en una sola toma. La CCD con la que cuenta el sistema es modelo PROEM1024B, cuenta con la capacidad de multiplicar la señal obtenida por lo que su sensibilidad es muy alta y es posible obtener ~500 cuadros/s de manera constante. El chopper usado tiene la capacidad de sincronizarse con una señal de entrada y rotar a armónicos o subarmónicos de dicha señal. Todos estos elementos juegan un papel muy importante para la detección de la señal, ya que es necesario realizar una sincronización de todos los sistemas para obtener una alta sensibilidad en la medición de ΔT .

En las primeras pruebas del funcionamiento del sistema se intentó obtener la señal de TA directamente del espectro de SC, a partir del promedio de varios pulsos; sin

embargo, la máxima sensibilidad lograda fue de solamente $\Delta T \sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Finalmente se concluyó que el mejor esquema de medición era obtener 2 espectros de SC para cada pulso individual, uno con bombeo y otro sin él, repetir varias veces la detección y promediar los pulsos para obtener la señal de TA. Nuestro primer intento de implementación de este esquema fue usar como reloj maestro del sistema la señal de disparo de la celda Pockell's de extracción del amplificador regenerativo (1 kHz); esta señal se alimentaba al *chopper* y la señal de los subarmónicos del mismo se usaba para iniciar la toma de datos de la cámara. El problema encontrado fue que, debido a fluctuaciones del *chopper*, no podíamos garantizar el orden de adquisición de los espectros; es decir, en algunas series de datos no era posible distinguir los espectros correspondientes a la señal sin bombeo, con los correspondientes a la señal con bombeo, lo cual en el caso ideal serían sin bombeo los impares (1°, 3°, 5°, etc.) y con bombeo los pares (2°, 4°, 6°, etc.) quedando fuera de nuestro control y conocimiento cual era el caso específico en cada experimento.

Para resolver la situación anterior, se construyó un circuito electrónico divisor de frecuencias basado en un contador binario (usando un flip flop J-K) (Ver Figura 2.12) para obtener un subarmónico del reloj maestro. Esta señal se envía simultáneamente a la cámara para iniciar la adquisición y al *chopper* para modular el haz láser a la mitad de la frecuencia de detección de la cámara. (ver Figura 2.13).

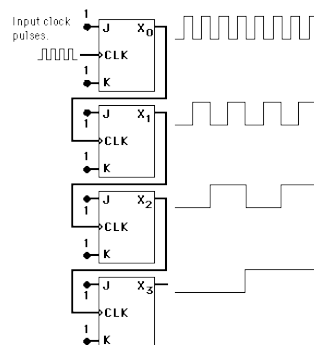


Figura 2.12 Circuito divisor de frecuencias (contador binario con chips flip flop).

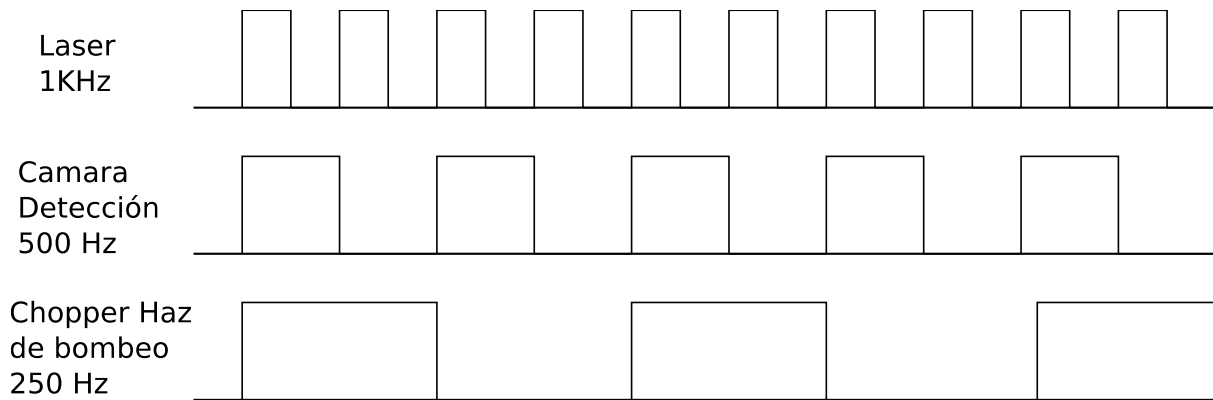


Figura 2.13 Esquema de sincronización para la detección del sistema TA.

Con la sincronización anterior es posible obtener de manera alternada espectros con el haz de bombeo presente o ausente, uno por cuadro adquirido de la cámara, ya que la modulación generada por el chopper únicamente permite el paso de dos pulsos y dentro de esa ventana la cámara únicamente puede observar uno.

2.3.4 Caracterización del sistema (uso de tertiofeno y autocorrelación con SC)

Debido a la complejidad del sistema, es necesario realizar una calibración que asegure confiabilidad y repetitividad en las señales observadas, y a su vez permita determinar la sensibilidad y resolución temporal del sistema. El proceso de calibración comienza encontrando tanto el empalme espacial como el temporal de los pulsos de bombeo y de prueba. El traslape temporal se puede determinar por medio de correlación cruzada entre el haz de bombeo y el haz prueba (ver Figura 2.14 a, que ilustra el caso en que prueba y bombeo tienen la misma frecuencia), la cual consiste en hacer incidir ambos pulsos en un cristal no lineal para poder generar suma de frecuencias (SFG) no colineal. En este esquema se varía el retraso relativo de los pulsos de bombeo y prueba, previamente traslapados espacialmente dentro del cristal, hasta que se observa la señal de SFG saliendo del cristal; el retraso relativo entre los pulsos en donde se da el máximo de SFG se denomina como el retraso cero, esto es, $\tau = 0$ (ver Figura 2.14 b).

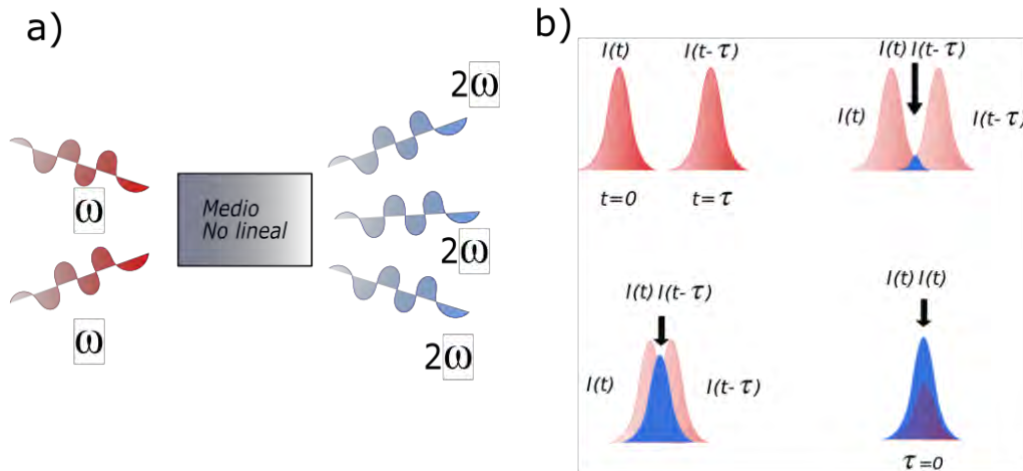


Figura 2.14 a) Esquema de correlación cruzada no colineal. b) Esquema del proceso de SFG conforme se logra el traslape temporal de los pulsos de bombeo y prueba, los pulsos rojos corresponden a los pulsos incidentes y el azul a la señal generada por la superposición de los pulsos.

Una vez que se encuentra el tiempo de retraso $\tau = 0$ usando correlación cruzada del haz de bombeo y el de prueba, ambos con la misma frecuencia óptica, se procede a realizar correlación cruzada entre el haz de bombeo y haz de SC; en éste caso se observa que la longitud de onda de la señal de SFG dependerá del componente espectral específico del SC con el que se esté traslapando el bombeo (ver Figura 2.15). Una vez determinada la posición de traslape temporal entre pulsos de bombeo y el SC es posible comenzar a medir la señal de TA.

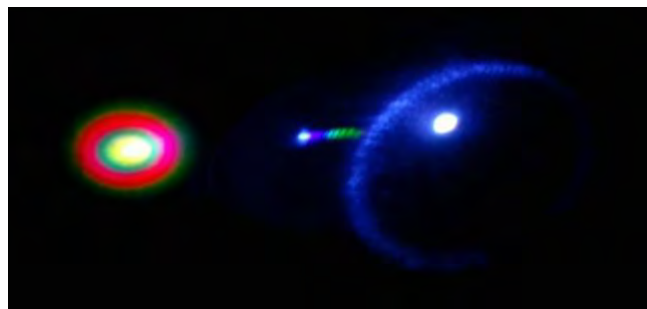


Figura 2.15 Fotografía de la generación de suma de frecuencias entre el haz de prueba (SC, en el extremo izquierdo) y el de bombeo (en el lado derecho), al centro puede observarse la señal de SFG en azul y verde (hay dos colores debido al chirp del haz de SC y ocurren en posiciones espaciales distintas por las condiciones de empatamiento de fase).

Como muestra de referencia para la optimización y caracterización del sistema se usó tertiofeno (3T) pues ha sido ampliamente estudiado en la literatura [55,56]. La Figura 2.16 presenta su estructura molecular. El 3T presenta una señal de TA del orden de $\Delta T \sim 10^{-2}$ en concentraciones de $1 \times 10^{-3} M$ en cloroformo; asimismo, ya que su máxima absorción se encuentra en 350 nm (ver Figura 2.17), no presenta absorción en la región de detección del SC (400 nm-650 nm) por lo que es posible obtener una razón señal-ruido alta de TA.

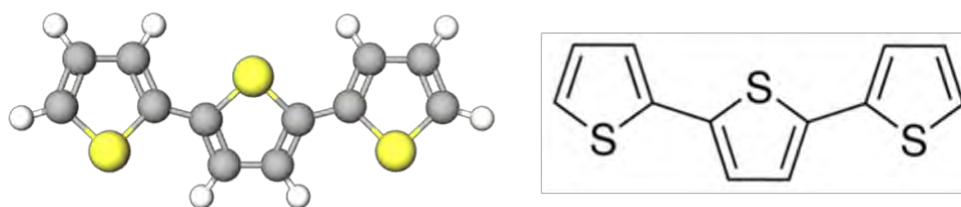


Figura 2.16 Estructura molecular del tertiofeno. Las esferas amarillas representan átomos de S, las grises de C y las blancas de H.

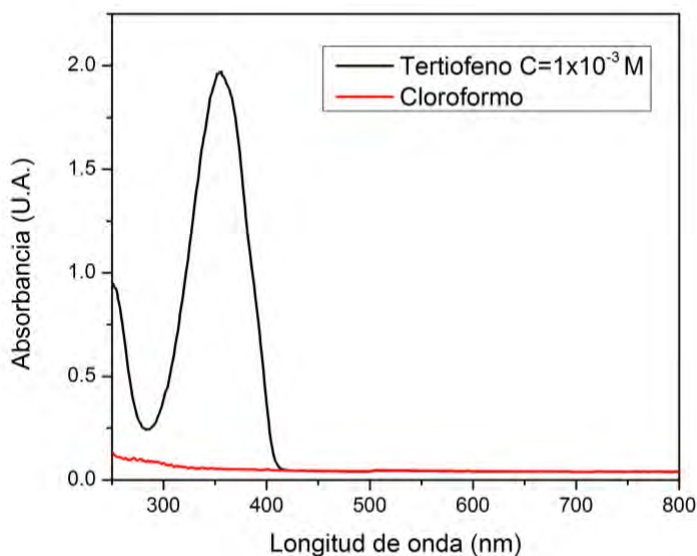


Figura 2.17 Espectro de absorción del tertiofeno en solución de cloroformo con una concentración de $10^{-3} M$.

El proceso de detección de la señal de TA, como se mencionó en el apartado anterior, fue realizado por dos métodos distintos:

- Método 1 (sin chopper): La detección de los espectros que componen la señal de TA, es decir T_0 (sin bombeo presente) y T (con bombeo presente), se realizó tomando un solo espectro con tiempos largos de integración ~ 100 a 500 ms, bloqueando o desbloqueando manualmente el pulso de bombeo según el espectro requerido. Finalmente, de la diferencia normalizada de ambos espectros se obtiene la señal de TA de acuerdo a la expresión (2.21).
- Método 2 (con chopper): La detección de los espectros es pulso a pulso, es decir se obtiene un espectro de T_0 y subsecuentemente uno de T , la cantidad recomendada de espectros para una buena señal es alrededor de 5000 (mitad de ellos correspondientes a T_0 , y la otra mitad a T), posteriormente todos los espectros individuales de T_0 y T se promedian, obteniendo 2 espectros finales de donde se calcula la señal de TA.

En las primeras etapas experimentales de esta tesis, el método 1 fue la mejor aproximación obtenida, ya que no se tenía el chopper ni la automatización del sistema capaz de realizar la detección de los espectros pulso a pulso; de esta manera la señal de TA para $3T$ era detectable pero la sensibilidad de la técnica resultó ser muy baja, $\Delta T \sim 10^{-2}$ (ver Figura 2.18). A pesar de esto, debido a la facilidad de detección de la señal de TA por medios visuales, se decidió mantener el método 1 para alineación, una vez obtenida una buena señal por este método se prosigue a realizar la adquisición de datos por el método 2.

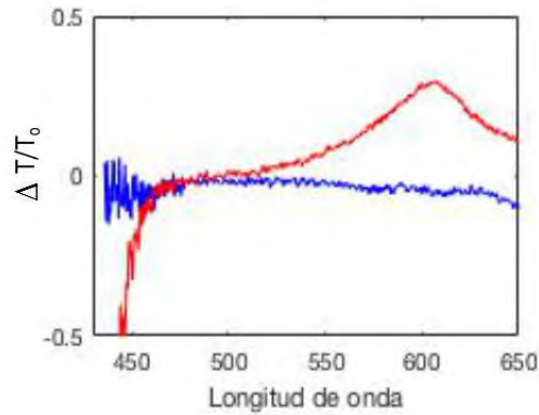


Figura 2.18 Señal de TA de 3T obtenida por el método 1; longitud de onda del bombeo 400 nm, energía de bombeo 3 μ J. La línea roja es la señal de TA a 0 ps y la azul es la señal sin bombeo.

Finalmente, el uso del *chopper* y la comunicación entre los diferentes instrumentos y equipos utilizados (láser, *chopper* y cámara CCD) permitió la adquisición de espectros pulso a pulso (método 2) obteniendo una sensibilidad del orden de $\Delta T \sim 10^{-4}$ (ver Figura 2.19).

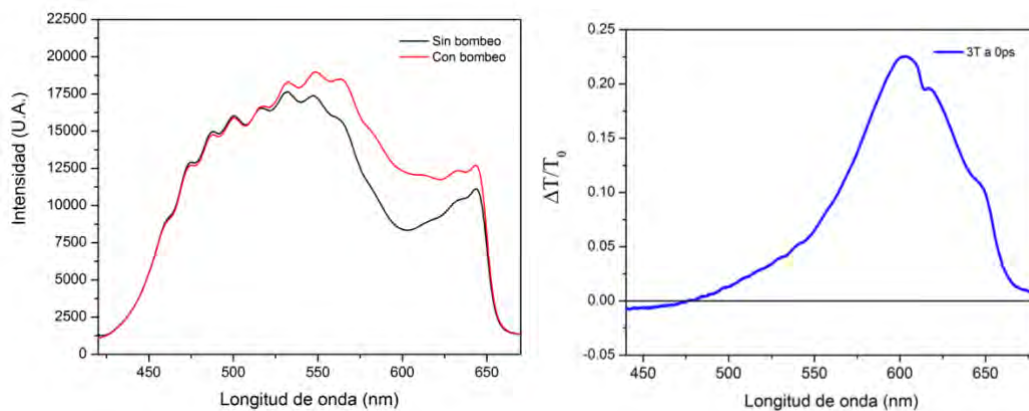


Figura 2.19 Señal de TA de 3T bombeado a 400 nm, tiempo de retardo 0 ps, energía de bombeo 3 μ J usando el método 2. Panel izquierdo, espectros de SC bombeado y no bombeado. Panel derecho $\Delta T/T_0$ calculado con los espectros del panel izquierdo

La desventaja del método 2 es que no es posible confirmar la detección de la señal ΔT monitoreando el haz de prueba en tiempo real en la cámara CCD bloqueando y desbloqueando el bombeo; en contraste con el método 1.

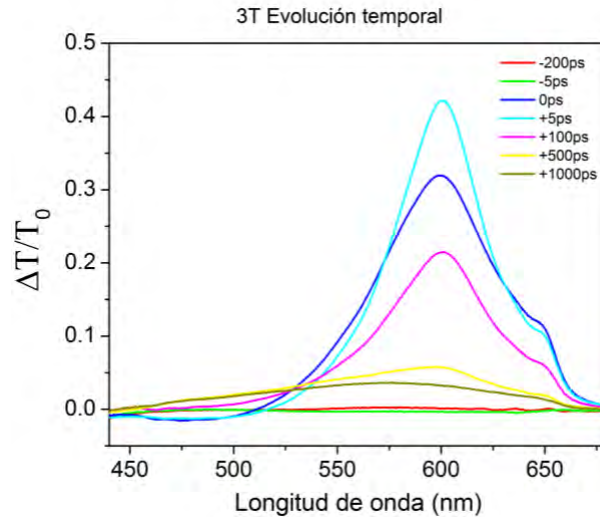


Figura 2.20 Evolución temporal de la señal de TA de 3T bombeado a 400 nm, energía de bombeo 3 μ J usando método 2.

La Figura 2.20 presenta los datos de calibración obtenidos para el estándar 3T, donde es posible observar que a tiempos de retardo cortos, cercanos a $\tau \sim 0$ ps, el espectro tiene un pico bien resuelto centrado en 600 nm asociado a la absorción de estados excitados, mientras que alrededor de 475 nm se tiene un valle de amplitud negativa correspondiente a emisión estimulada. La figura muestra claramente la evolución de los estados excitados en 3T. Posteriormente estos estados evolucionan de manera que para retardos alrededor de 1 ns el pico de 600 nm desaparece y es reemplazado por una banda con pico a 575 nm con un ancho que abarca desde 450 a 650 nm.

Es importante destacar que los datos obtenidos por nuestro sistema de TA concuerdan con los publicados por Yang et. al. [57], lo cual confirma el funcionamiento adecuado del sistema. Nuestro sistema tiene una sensibilidad de $\Delta T \sim 10^{-4}$ y es capaz de medir retardos τ máximos de 3 ns.

3. Complejos de Rutenio

3.1 Aspectos básicos sobre el uso de óxido nítrico para fototerapia

Este capítulo presenta la primera familia de compuestos π -conjugados estudiados en esta tesis, que para propósitos de esta tesis llamamos complejos de rutenio; éstos son capaces de liberar óxido nítrico (NO^{\bullet}) bajo excitación óptica. Primeramente, se dará un panorama general sobre el uso del NO^{\bullet} para fototerapia de tejidos y el estado del arte sobre compuestos orgánicos que liberan NO^{\bullet} . Posteriormente se presentarán a detalle los complejos de rutenio estudiados en este trabajo, y se discutirán los resultados obtenidos para la excitación de uno y dos fotones; finalmente se presentan las conclusiones obtenidas para el estudio de estos compuestos.

El óxido nítrico es un gas incoloro e inoloro involucrado en la regulación de un gran número de funciones celulares; por ejemplo, actuando como mediador en señales neurológicas, procesos de vasodilatación y ciertas funciones gastrointestinales y respiratorias [58]. Una característica del NO^{\bullet} que sea ha vuelto de gran interés para la medicina es su interacción con el sistema inmune, donde estimula derivados de oxígeno para generar sustancias tóxicas como el peroxinitrito, el cual es un poderoso oxidante capaz de generar apoptosis (muerte celular) [59]. La generación de NO^{\bullet} puede activarse en diversas moléculas fotoactivas por medio de radiación óptica. Un análogo al NO^{\bullet} como agente terapéutico son las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) (ver Figura 3.1) el cual es un tema de investigación muy activo en ciencia de materiales y biofotónica [60].

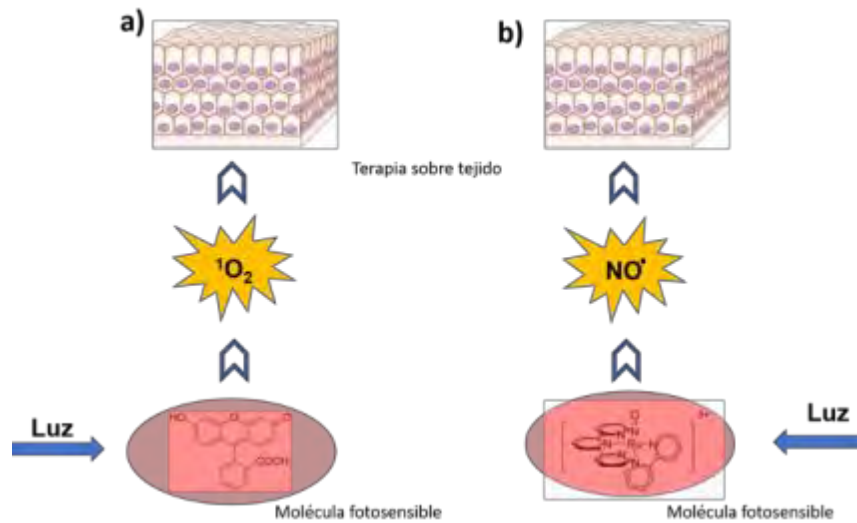


Figura 3.1. Fototerapia de tejido celular mediante el empleo de a) especies reactivas de oxígeno, la molécula rosa de bengala genera singletes de oxígeno 1O_2 ; b) especies generadoras de óxido nítrico, ejemplo un complejo de rutenio.

Es posible usar el NO^* como terapia contra células cancerosas, por lo que se ha generado un gran interés en los últimos años por la búsqueda de moléculas capaces de liberar grandes cantidades de NO^* de manera localizada para aplicaciones en tratamientos terapéuticos en tejido [61]. Algunos de los grupos moleculares capaces de generar NO^* más conocidos y estudiados son los nitratos orgánicos [62], derivados de nitrobenzenos [63], diolatos de diazenio [64] y complejos de nitrosilo metálico [65], siendo este último grupo de particular interés para este trabajo de tesis.

Los complejos de nitrosilo metálico pueden ser activados con radiación en el rango de 300 a 500 nm. No obstante, este rango espectral no es el ideal pues el tejido tiene alta absorción y esparcimiento a estas longitudes de onda, y por lo tanto la terapia queda limitada a una profundidad de penetración pequeña. Un esquema de la profundidad de penetración de la radiación óptica en el tejido celular se presenta en la Figura 3.2.

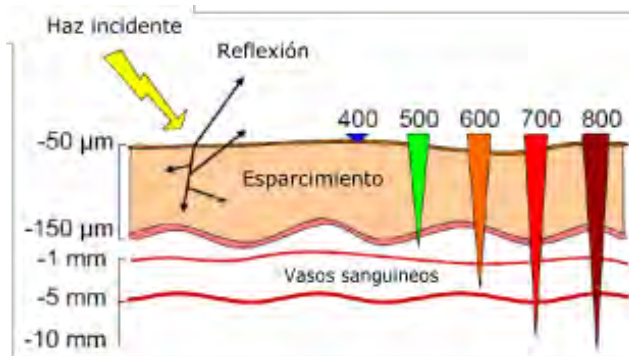


Figura 3.2. Esquema de profundidad de penetración de la radiación óptica a diferentes longitudes de onda [66].

Para revertir la desventaja de tener que excitar las moléculas generadoras de NO^{\bullet} en el rango 300 – 500 (UV-verde), proponemos una estrategia de fotoactivación por medio del fenómeno de absorción de dos fotones (TPA) de manera que sea posible excitar los complejos dentro de la ventana de interés biomédico (700 – 950 nm) y por lo tanto tener mayor penetración en el tejido. El proceso de excitación por medio de TPA se esquematiza en la Figura 3.3, como comparación se muestra también el proceso de excitación con un solo fotón. El reto científico fue diseñar moléculas en las que la sección transversal de TPA (σ_{TPA}) sea lo suficientemente grande para ser usadas en aplicaciones prácticas. Recordemos que TPA es un proceso óptico no lineal de tercer orden cuya eficiencia está determinada por las probabilidades de las transiciones dipolares cuánticas, que a su vez están determinadas por la estructura molecular.

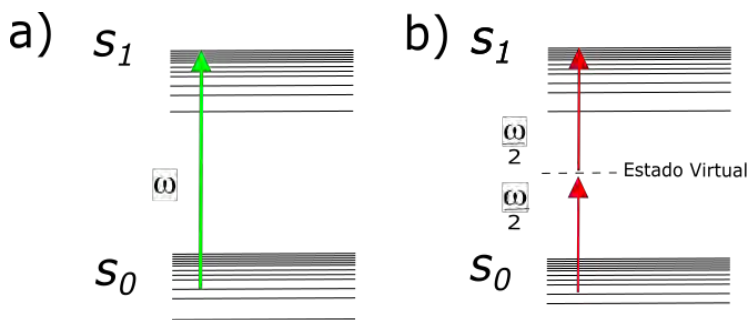


Figura 3.3. Excitación óptica mediante absorción de a) un fotón de frecuencia ω ; b) dos fotones de frecuencia $\omega/2$. A manera de ejemplo se esquematiza una transición electrónica del tipo $S_0 \rightarrow S_1$.

Desde el punto de vista de la síntesis molecular, lo que se busca es diseñar moléculas orgánicas π -conjugadas cuya estructura no solo garantice una producción eficiente de NO sino también realce los valores de σ_{TPA} . Las estrategias seguidas para dicho fin son, i) seleccionar un esqueleto de alta conjugación π ; ii) usar grupos sustituyentes donadores y aceptores electrónicos; iii) decorar la molécula con otros grupos funcionales. Típicamente, la conjugación π se logra con una combinación de cadenas de carbono lineales y/o carbo-ciclos o heterociclos, como se había discutido en un capítulo anterior. En este trabajo, los valores de σ_{TPA} , en complejos de rutenio como materiales generadores de NO^{\bullet} se modificaron con la introducción de grupos sustituyentes π -conjugados como fluorenos, carbazoles y bipyridinas en la estructura de estos complejos.

3.2 Antecedentes generales de materiales que liberan NO^{\bullet}

Se han desarrollado distintos grupos de materiales liberadores de NO^{\bullet} , los cuales podemos agrupar de manera general en tres distintas familias [67]:

1. Fotoliberadores de NO^{\bullet} libres de metales de transición
2. Fotoliberadores de NO^{\bullet} con metales de transición
3. Complejos Metálicos sensibles a liberación de NO^{\bullet}

Para comparar estos materiales, un factor determinante es la eficiencia cuántica de liberación, definida como el número de grupos NO^{\bullet} liberados por número de fotones absorbidos a la longitud de onda de radiación $\Phi_r = \frac{n_{libe}}{n_{foto}}$.

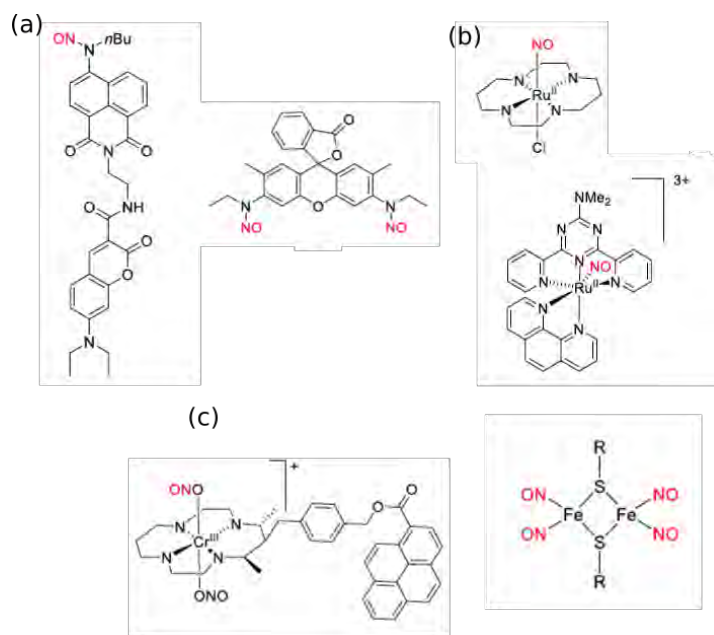


Figura 3.4 Familias de materiales liberadores de NO•, a) fotaliberadores de NO• libres de metales de transición, b) fotaliberadores de NO• con metales de transición, c) complejos metálicos sensibles a liberación de NO•.

Entre los fotaliberadores de NO• libres de metales de transición se tiene: N-nitrosaminas, diolatos de diazenio y compuestos aromáticos con al menos un grupo nitro (NO₂). Estos sistemas pueden liberar NO• por excitación directa o por transferencia de un sistema excitado. Las N-nitrosaminas presentan absorción muy limitada en el visible e infrarrojo cercano (NIR), por lo que usualmente se combinan con algún sensibilizador. En estos materiales se ha reportado la liberación de NO• *in vitro* e *in vivo* al ser irradiados por 700nm [68], aunque más comúnmente estos materiales tienden a liberar NO• al ser irradiados en la región de 450 a 550 nm con una eficiencia de liberación de NO• de $\Phi_r \sim 1 \times 10^{-3}$ [69,70]. En algunos materiales basados en naftalimida y con sustituyentes de coumarina se ha obtenido liberación de NO• irradiando a 740nm y 800 nm respectivamente.

Los diolatos de diazenio (ver Figura 3.5 b) liberan NO^\bullet por procesos térmicos, su mayor ventaja reside en que son insensibles a factores biológicos y su liberación depende más que nada de su estructura. Dentro de los primeros trabajos de liberación de NO^\bullet por irradiación en estos materiales se reportaron excitaciones en 365 nm y 532 nm, con $\Phi_r \sim 8 \times 10^{-3}$ [71,72].

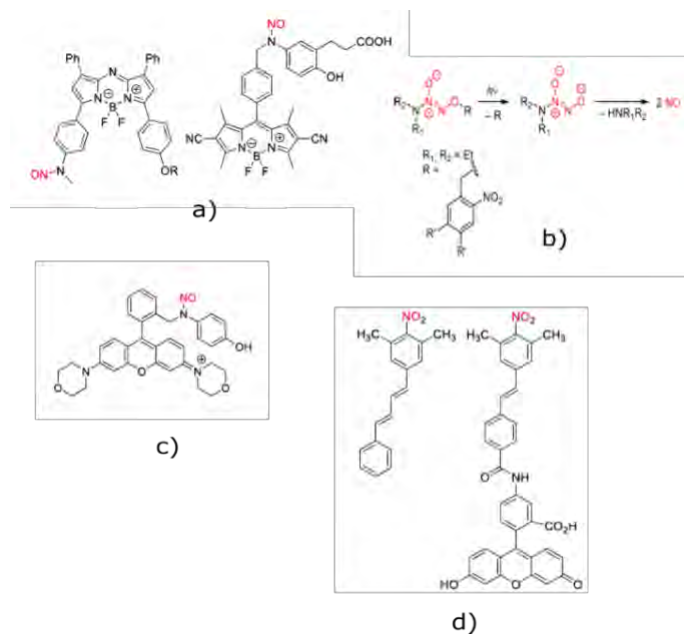


Figura 3.5 Moléculas fotoliberadoras de NO^\bullet libres de metales de transición a) basadas en bodipys, b) diolatos de diazenio, c) basadas en rosamina y d) basadas en dimetilnitrobenzeno.

Entre los compuestos aromáticos con al menos un grupo nitro (NO_2) tenemos moléculas basadas en nitrobenzenos los cuales son activados con excitación entre 300 y 400 nm. Se han estudiado también moléculas de estos derivados con extensiones de tipo puentes π con la intención de obtener liberación de NO^\bullet por radiación en el visible, obteniendo materiales con $\Phi_r \sim 0.55$ y, en otros casos, al modificar con fluoresceína como sensibilizador se ha obtenido liberación de NO^\bullet por 2 fotones con σ_{TPA} de 0.12 GM y 0.98 GM [73,74].

En los fotoliberadores de NO[•] con metales de transición los ligantes NO[•] están débilmente unidos, lo que facilita su liberación por activadores externos; en estos materiales la excitación debilita los enlaces π con el ligante de NO[•] permitiendo la transferencia de electrones del centro metálico al NO[•], el cual es liberado posteriormente. En estos sistemas se han utilizado ampliamente metales en complejos como Cr^{III}, Fe^{III}, Mn^{II}, Co^{III} y Ru^{II} [75–83]. En los materiales con Cr^{III}, se obtuvo $\Phi_r = 0.0092$ al irradiar con 436nm [75] pero al combinarse con ligantes de pirenos o antraceno, capaces de recolectar luz y actuar como elementos fluorescentes, se obtuvieron valores de $\Phi_r = 0.2$ [76,77]. En materiales con Fe^{III} se puede destacar su combinación con protoporfirina IX como sensibilizador para liberación de NO[•] a 436nm y 546 nm con eficiencias de $\Phi_r=5.2 \times 10^{-4}$ y $\Phi_r=2.5 \times 10^{-4}$, respectivamente [78]. Igualmente se demostró que este compuesto podía ser activado con 400nm (un fotón) o con 800nm (dos fotones) agregando sustituyentes de fluoresceína o con “antenas” con absorción de dos fotones conformadas por sustituyentes de benzotiazol unidos a grupos fluorenos obteniendo $\sigma_{TPA}=246$ GM [84] (figura 3.6 b).

De entre los metales mencionados con anterioridad, el Ru^{II} se destaca por su estabilidad térmica y fotoreactividad; en este grupo específico es en el que recaen los materiales a estudiar en nuestro trabajo. Algunos de los complejos con Ru^{II} en la literatura presentan ligantes con puentes π , al irradiar el complejo con $\lambda= 546$ nm se observa una eficiencia de $\Phi_r = 0.07$, con ligantes de Cl⁻ [79,80], Cabe destacar que recientemente se han obtenido valores de $\sigma_{TPA}=1600$ GM con complejos de rutenio con estructuras de tres ramas [85]. Sobre el uso de Co^{III} como metal principal se ha sintetizado un compuesto el cual irradiado bajo luz blanca $\lambda= 385-740$ nm, presenta

$\Phi_r = 0.78$, éste ya ha sido usado en simulaciones en tiempo real de señalamiento celular [81].

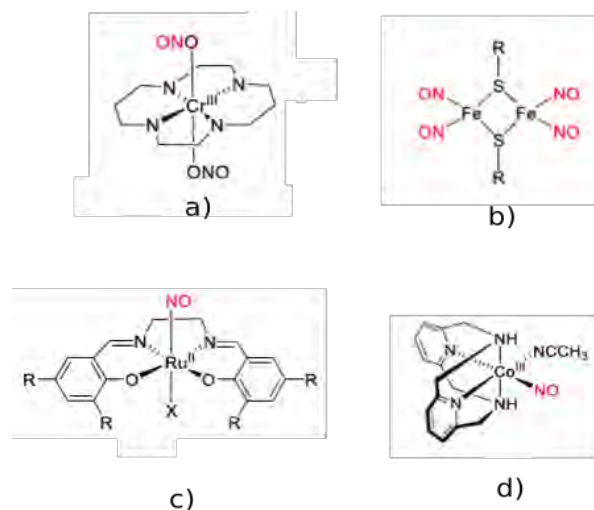


Figura 3.6 Sistemas fotoliberadores de NO[•] con metales de transición como núcleo a) cromo, b) hierro, c) rutenio y d) cobalto.

Finalmente, los complejos metálicos para liberación de NO[•] fueron generados teniendo en mente la baja absorción molar y máxima región de absorción de entre 400 y 500 nm típica de los sistemas con metales de transición. En estos complejos, las modificaciones usuales, basadas en hidrólisis (separación molecular por intermediación de una molécula de agua), para generar corrimientos hacia el rojo (efecto batocrómicos) no funcionan pues se vuelven inestables y su liberación de NO[•] se vuelve ineficiente. Debido a ello se han diseñado varias estrategias de desarrollo, como: i) Conjugación de los fotoliberadores con unidades que actúen como antenas receptoras; por ejemplo complejo de Fe^{III} funcionalizado con protoporfirina IX, o materiales diseñados con indicadores internos de liberación de NO[•] por fluorescencia [86]. ii) Excitación multifotónica de fotoliberadores de NO[•]; un clúster de hierro-azufre conjugado con fluoresceína libera 4 veces el equivalente de NO por molécula al ser excitado por 800 nm (dos fotones) que por 436 nm (un fotón) con $\Phi_r = 0.014$

[87]. iii) Puntos cuánticos semiconductores encargados de liberar NO^\bullet al ser irradiados en el infrarrojo cercano; complejos de Cr^{III} con un recubrimiento de puntos cuánticos de CdSe bajo radiación de 450 nm [88], o Mn^{II} dopado de puntos cuánticos de ZnS encapsulados y conjugados con sales negras de Roussin que bajo excitación de 1160nm presentan fotoluminiscencia por dos fotones a 589 nm la cual es reabsorbida por las sales de Roussin induciendo liberación de NO^\bullet [82,83].

iv) Combinación de fotoliberadores de NO^\bullet con nanopartículas de conversión ascendente (upconverting nanoparticles); la nano partícula es excitada por dos o más fotones en el NIR y emite fotones desplazados al azul, que son absorbidos por complejos de Cr^{III} o de sales negras de Roussin.

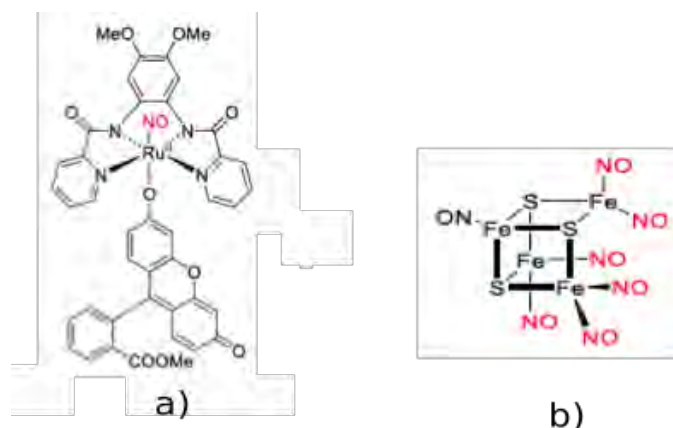


Figura 3.7 Ejemplos de complejos metálicos sensibles a liberación de NO^\bullet a) complejos con antenas, b) complejos basados en clústers de hierro y sulfuro.

3.2.1 Motivación del uso de complejos metálicos basados en rutenio para liberación de NO^\bullet por medio de TPA

En el contexto de la gran variedad de trabajos y diseños en sistemas liberadores de NO^\bullet , el uso de Ru^{II} , ha sido de los más trabajados y en el que se han obtenido los mejores resultados. Los complejos de rutenio se destacan por su baja citotoxicidad ante la ausencia de fotoexcitación, alta especificidad y capacidad de entrega localizada

de NO[•]. Ópticamente tienen una virtud, su fotoestabilidad, ya que producen NO[•] bajo radiación en el rango de 300 a 500 nm de manera estable y sin degradación [86]; aunque como se ha dicho anteriormente, su mayor inconveniente consiste en que esta región de excitación no coincide con la ventana de interés biomédico [89]. Debido a lo anterior se ha propuesto para estos sistemas la generación de NO[•] por medio del fenómeno TPA a fin de excitar dentro de la ventana espectral de interés biomédico. Se desean complejos con un alto valor de σ_{TPA} para aumentar la generación de NO[•]. Para ello se han introducido elementos π -conjugados en la estructura de estos complejos.

En este trabajo se estudió el efecto inducido en σ_{TPA} por la sustitución con grupos de fluorenos, carbazoles, y bipyridinas, así como por su posición geométrica dentro del complejo de rutenio. Los fluorenos son compuestos de particular interés, ya que han sido reportados por realzar la capacidad de TPA en diversas moléculas [90]. Conocer la relación respuesta no lineal-estructura en complejos de rutenio proporciona información para el futuro desarrollo de estos complejos.

3.3 Nuevos complejos de nitrosil rutenio

Los complejos de rutenio estudiados en esta tesis se diseñaron y sintetizaron en varias series. Cada serie constituyó un conjunto de varias moléculas cuyas propiedades no lineales se visualizaron *a priori* siguiendo guías conocidas en la literatura. Este trabajo de síntesis recayó en el grupo de químicos con los que se colaboró para la realización de esta investigación. Una vez diseñada y sintetizada cada serie, se realizó su caracterización óptica, en particular la determinación de su σ_{TPA} , y con esta información se discutía con los colaboradores para proyectar el diseño y síntesis de una nueva serie de complejos con propiedades optimizadas. En este sentido el

desarrollo de nuevos materiales fotoliberadores de NO[•] fue un proceso multidisciplinario cíclico que abarcó varios semestres de investigación entre el estudio de cada serie. Los primeros complejos de nitrosil diseñados fueron isómeros de complejos de rutenio, estos complejos se conforman por un núcleo de rutenio ligado a una terpiridina y a ligantes de cloro en posición *cis* y *trans*, (ver Figura 3.8 paneles 1 y 2) denominados como **3.1** y **3.2**, junto con un fluoreno como elemento donador para generar un sistema dipolar *push-pull*. La posición *cis* implica que los sustituyentes se encuentran del mismo lado del doble enlace, mientras en la configuración TRANS éstos son opuestos [91]. Dichos complejos presentan un par de desventajas:

- Los complejos son isómeros por lo que su proceso de purificación es más complejo.
- Los ligantes de cloro pueden llevar a reacciones no deseadas en medios biológicos.

Para resolver las desventajas mencionadas se desarrolló el compuesto **3.3** (ver Figura 3.8 panel 3) conformado por un núcleo de rutenio ligado a una terpiridina y a una bipyridina en lugar de los ligantes de cloro, manteniendo el ligante de fluoreno como donador para completar un sistema *push-pull*. Una ventaja particular del sistema **3.3** es un mejor funcionamiento como bloque base para la construcción de complejos multidimensionales (de repuesta multipolar).

Con la finalidad de evaluar el efecto del grupo fluoreno en el valor de σ_{TPA} , se realizó una sustitución con un grupo diferente en la misma posición del complejo. En ese sentido se modificó **3.3** cambiando el fluoreno donador por un carbazol, obteniendo la molécula ilustrada en el panel 4 de la Figura 3.8, denominada **3.4**. En este nuevo diseño se predijo *a priori* incrementar las propiedades de TPA del sistema *push-pull*

debido a la amina terciaria presente en el carbazol, la cual permite generar enlaces de hidrógeno con facilidad con moléculas con enlaces tipo O-H o N-H [92].

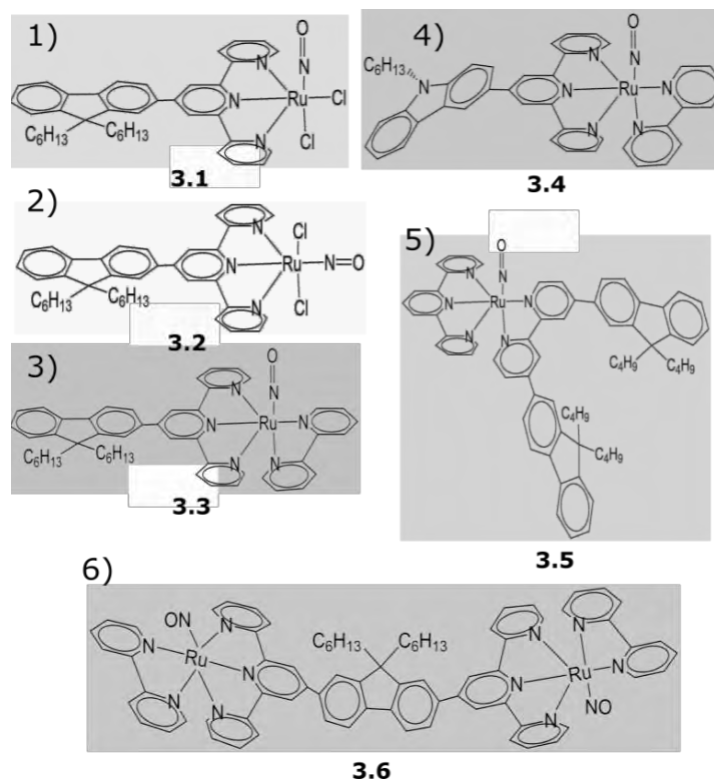


Figura 3.8 Nuevos complejos de nitrosil rutenio liberadores de NO[•] susceptibles de ser fotoexcitados por TPA, 1) complejo con átomos de cloro en posición *cis*, 2) complejo con átomos de cloro en posición *trans*, 3) complejo funcionalizado con bipyridina, 4) complejo con elemento carbazol en lugar de fluoreno, 5) complejo funcionalizado por dos fluorenos unidos a la bipyridina, 6) complejo con un fluoreno central y dos núcleos de rutenio con bipyridina

En la misma línea de pensamiento, se conceptualizó la contribución de dos fluorenos según su posición geométrica respecto al ligante obteniendo la estructura del panel 5 de la Figura 3.8, un sistema donde tenemos dos fluorenos ligados a la bipyridina en lugar de la terpiridina como en **3.3** [93] y denominado como **3.5**. Finalmente, se realizó el diseño de dos núcleos de rutenio con ligantes de bipyridina y terpiridina enlazados a un fluoreno central en una estructura A-D-A como se presenta en el panel 6 de 3.8, denominada **3.6**.

Todas las estructuras mencionadas representan diferentes estrategias de optimización de propiedades ópticas en base a una modificación estructural. Como se mencionó más arriba, cada molécula representó una etapa de investigación.

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis en complejos de rutenio

Como se mencionó con anterioridad en el capítulo 2, la obtención de los espectros de absorción es primordial para realizar una primera estimación de la relación estructura-propiedad de los materiales, ya que éstos revelan las transiciones electrónicas entre estados energéticos y como se ven afectadas por la presencia o posición de los grupos sustituyentes.

La Figura 3.9 muestra los espectros de absorción lineal obtenidos para cada molécula; en este caso el estudio se realizó en soluciones de acetonitrilo a una concentración molar de 1×10^{-5} M y las medidas se hicieron en celdas de cuarzo de 1 cm de longitud.

<i>Absorción de un fotón</i>			
<i>Nombre</i>	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (mol ⁻¹ *L*cm ⁻¹)	E _g (eV)
3.1	389	24950	*
3.2	414	23600	*
3.3	455	16700	2.42
3.4	517	14600	2.05
3.5	362	39400	2.90
3.6	460	38000	2.39

Tabla 3.1 Longitud de onda de máxima absorción y valor de la brecha energética óptica E_g calculada a partir de las curvas de ϵ

*no fue posible calcular los valores para estas moléculas por una carencia de datos.

En la Tabla 3.1 se presentan los valores de la longitud de onda en la que se presenta el máximo de absorción en los espectros UV-Vis de todos los complejos analizados.

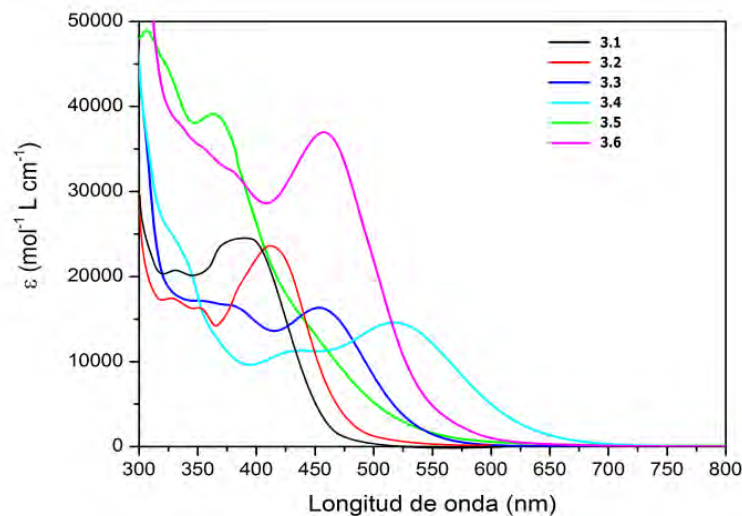


Figura 3.9 Espectros UV-Vis de las moléculas presentadas en acetonitrilo a una concentración de 1×10^{-5} M.

Podemos observar en la Figura 3.9 que entre **3.1** y **3.2** hay un corrimiento hacia el rojo en el máximo de absorción, lo cual significa una reducción de la brecha energética, aunque relativamente pequeña; por otra parte el máximo de absorción molar en ambos compuestos es prácticamente el mismo. Esto es de esperar ya que dichos complejos son isómeros que comparten ligantes de cloro. En comparación, la presencia del ligante bipyridina, **3.3**, resulta en un pequeño desplazamiento hacia el rojo (reducción de la brecha energética) aunque va acompañado de una disminución de la absorción.

La mayor reducción de la brecha energética se obtiene cuando el complejo de rutenio tiene la sustitución de un grupo carbazol. El desplazamiento hacia el rojo del pico de absorción en **3.4**, en comparación con el máximo de **3.3**, es de ~ 60 nm que sugiere un realce del efecto *push-pull*, ya que aumenta la longitud de conjugación y la estabilidad de la molécula atribuible a las capacidades donadoras del carbazol.

Por otra parte, tenemos los complejos de rutenio sustituidos con dos unidades de fluoreno. Esta unidad de fluoreno, como se mencionó anteriormente, es ampliamente usada como antena para realzar la absorción no lineal. Para **3.5** se observa que el

máximo de absorción aparece en el UV, en este caso 362 nm, pero se tiene un hombro en aproximadamente 450 nm. A pesar de ello se observa que la brecha energética de **3.5** es mucho menor que **3.1**, **3.2** y similar a **3.3**. El pico de máxima absorción en **3.5** parece coincidir con los exhibidos por unidades de fluoreno aisladas [94]. Esto podría ser un indicativo de una conjugación pobre o parcial de los sustituyentes fluoreno en el complejo de rutenio. El desplazamiento hacia el azul del máximo de absorción es un fenómeno contrario a lo que deseamos observar en nuestros sistemas, ya que son menos polarizables con fotones de baja energía. Es también factible que el corrimiento hacia el azul del máximo de absorción en **3.5** se deba a la geometría generada al tener los dos fluorenos ligados a la bipyridina, lo que causa en esta estructura una reducción en el efecto *push-pull* en contraste con lo observado en los sistemas anteriores.

Finalmente, en el espectro de absorción de **3.6** observamos un incremento notable en la absorción molar en el rango visible respecto al resto de los compuestos, con un máximo en 460 nm y una brecha energética que es la segunda más pequeña de todos los compuestos estudiados. Como veremos más adelante, este sistema presentó el mayor valor de absorción de dos fotones y un mínimo desplazamiento hacia el rojo (~20 nm), el cual se fundamenta en la longitud de conjugación del material, ya que en este caso, al tener dos núcleos de rutenio, el tamaño del sistema conjugado incrementa considerablemente. A su vez la presencia del segundo núcleo facilita la absorción y donación por parte del sistema fluoreno en el centro, el cual seguramente se encuentra limitado por las capacidades donadoras del fluoreno por lo que el incremento del efecto *push-pull* es menor al obtenido por la modificación del ligante fluoreno por un carbazol.

3.3.2 Espectroscopia no lineal de absorción de dos fotones (TPA)

3.3.2.1 Efectos de sustitución y número de unidades de rutenios

El objetivo particular de la modificación estructural de los complejos de rutenio reside en poder incrementar las propiedades no lineales, en específico la absorción de dos fotones, de manera que se pueda potencializar su aplicación a terapias fotodinámicas para tratamientos cancerígenos. La caracterización de la TPA se realizó por la técnica de *z-scan* con el sistema mencionado en el capítulo 2. Se usaron celdas de cuarzo de 1mm, con soluciones preparadas a una concentración molar de 1×10^{-2} M, irradiadas a 800nm con distintas intensidades. A continuación, se presentan los trazos de *z-scan* obtenidos para cada una de las moléculas de la Figura 3.4. Usando la ecuación (2.18) se realizaron los ajustes correspondientes y se calculó el valor de β para cada trazo.

El mayor reto en estas mediciones residió en la posibilidad de generar efectos térmicos en la muestra, los cuales son el mayor inconveniente de la técnica cuando se tienen muestras a altas concentraciones y cuando la longitud de onda de excitación corresponde a una energía relativamente cerca de la brecha energética. Otro posible inconveniente es la generación de NO durante la medición, debido al proceso de absorción de dos fotones, ya que es posible que la generación de dicha especie modifique la señal observada para los trazos de *z-scan*. Las energías por pulso utilizadas estuvieron en el rango de 30 a 500 nJ con pulsos de 80 fs. A pesar de que las muestras se irradiaron en algunos casos con energías relativamente altas, no se observó degradación de las muestras, sugiriendo que son altamente fotoestables. Como ejemplo de los trazos de *z-scan* que se obtuvieron, la Figura 3.10 presenta el caso de la molécula **3.4** para diferentes energías. Como puede observarse, los trazos son bien comportados, no observándose asimetrías que aparecen cuando procesos distintos de TPA están presentes. Los ajustes realizados con (2.18) reprodujeron satisfactoriamente los datos experimentales, indicativo de que el proceso no lineal que genera los trazos es TPA.

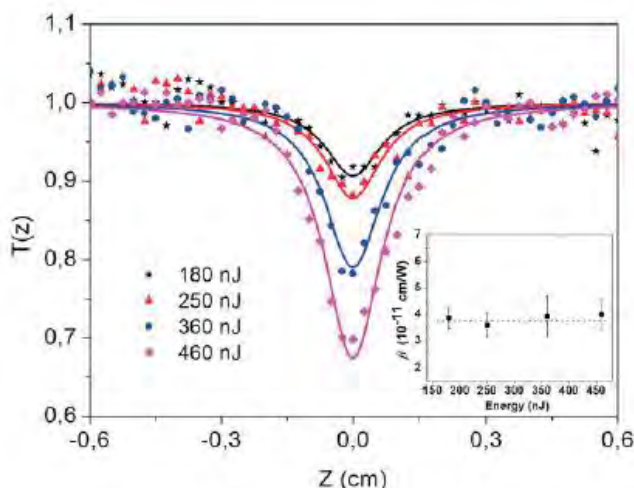


Figura 3.10 Trazo de *z-scan* de apertura abierta con transmisión normalizada de **3.4**; solución preparada en acetonitrilo con una concentración molar de 1×10^{-2} M, longitud de onda de excitación 800nm, a varias energías.

<i>Propiedades no lineales</i>		
<i>Nombre</i>	β (10^{-11} cm/W)	σ_{TPA} (GM)
3.1	2.43 ± 0.32	100.2 ± 13
3.2	2.12 ± 0.34	87.3 ± 14
3.3	2.63 ± 0.43	108 ± 18
3.4	3.85 ± 0.55	159.2 ± 22
3.5	3.8 ± 0.59	156 ± 23
3.6	35.3 ± 5.7	923 ± 181

Tabla 3.2 Coeficiente de absorción no lineal (β) y sección transversal de absorción de dos fotones (σ_{TPA}) a 800 nm.

En la tabla 3.2 se presentan de manera resumida los parámetros obtenidos para β , coeficiente de absorción no lineal, y σ_{TPA} , sección transversal de absorción de dos fotones, para todos los complejos de rutenio bajo estudio; las incertidumbres y los valores presentados fueron obtenidos de un promedio de al menos 5 mediciones. Podemos notar que los valores de σ_{TPA} para **3.1**, **3.2** y **3.3** son muy similares y están en el rango de 87 a 108 GM. En particular **3.1**, **3.2** comparten ligantes de cloro en posición *cis* y *trans* respectivamente, la posición *cis* aparentemente ofrece una mejora

en la absorción de dos fotones. De manera similar en **3.3** tenemos un ligante bipyridina que genera una mejora marginal de σ_{TPA} al compararlo con **3.1**.

En **3.4** tenemos la modificación del sustituyente fluoreno por un carbazol, cuyas capacidades donadoras en esta molécula tienden a ser mayores que las del fluoreno. Se observa un incremento en σ_{TPA} significativo en comparación de los resultados obtenidos para **3.1**, **3.2** y **3.3**, sistemas diseñados con fluorenos como sustituyentes. Dicha mejora a $\sigma_{TPA}=159.2$ GM se correlaciona con el desplazamiento hacia el rojo del pico de absorción lineal generado por la presencia del carbazol y la capacidad donadora de este sustituyente ya que aumenta la longitud de conjugación y reduce la brecha energética, como se mostró en la Tabla 3.1, favoreciendo la absorción de dos fotones a la longitud de onda de análisis.

El valor obtenido para **3.5** demuestra como dos sustituyentes fluoreno ligados a bipyridinas, a pesar de no estar en las posiciones óptimas, mantienen un nivel de no linealidad $\sigma_{TPA}=156$ GM similar al de **3.4**. Es posible que en el caso particular de los fluorenos la reubicación facilita el desplazamiento de los electrones entre éstos y el núcleo, otra posibilidad es que el incremento de σ_{TPA} se deba a la presencia de dos fluorenos siendo los sistemas **3.1**, **3.2** y **3.3** limitados por la presencia de un solo fluoreno.

Finalmente en **3.6** el ligante fluoreno se usa como puente entre dos núcleos de rutenio. En este sistema particular se obtuvieron valores de $\sigma_{TPA}=923$ GM lo cual es el valor más alto obtenido dentro de nuestros complejos de rutenio. Cabe mencionar que este resultado presenta una incertidumbre mayor a los casos anteriores debido a la presencia de efectos termo-ópticos en las muestras; a pesar de esto fue posible obtener un valor del promedio de mediciones realizadas el cual nos muestra un sistema con valores prometedores de absorción de dos fotones.

3.3.2.2 Efectos de puentes de enlace carbon-carbon dobles y triples

Otro aspecto que se evaluó de la estructura-propiedad para los complejos de rutenio es el efecto del puente de conjugación entre la unidad de rutenio y el sustituyente en las no linealidades medidas. Manteniendo una estructura dipolar (*push-pull*) se evaluó el efecto que tiene el usar un puente conjugado del tipo $-\text{CH}=\text{CH}-$, doble, o $-\text{C}\equiv\text{C}-$ entre una unidad fluoreno y la terpiridina. Usando entonces como modelo el complejo **3.3** arriba discutido, se diseñaron dos nuevos complejos con las inserciones de puentes conjugados como se muestran en la Figura 3.11.

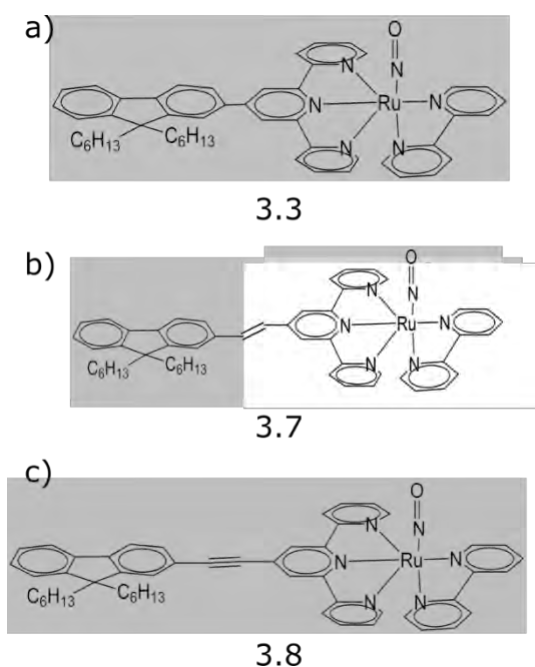


Figura 3.11 Complejos de nitrosil rutenio diseñados para comprobar el efecto del puente de conjugación en las propiedades de TPA.

Las dos moléculas **3.7** (configuración *trans*) y **3.8** tienen puentes de conjugación extendidos respecto a **3.3**, muestran características espectroscópicas (ver Figura 3.12) similares al resto de los complejos estudiados en esta tesis: una banda de absorción intensa de baja energía con máximos alrededor de 450-500 nm y una banda de alta energía que en la mayoría de los casos no está bien resuelta y que representa un conjunto de varias transiciones electrónicas en el rango 325-425 nm. De manera notoria se tiene que existe un corrimiento hacia el rojo de 39 nm y 11 nm en la banda

de baja energía yendo de **3.3**, a **3.7 (trans)** y **3.8**, respectivamente. Las intensidades de estas transiciones (los coeficientes de absorción molar, ϵ) se incrementan ligeramente en **3.7** y **3.8** versus **3.3**.

Como se discutió más arriba, en general se espera que ambos efectos (excitaciones lineales a longitudes de onda más largas e incrementos de las intensidades de absorción) incidan en cromóforos con propiedades de TPA realizadas.

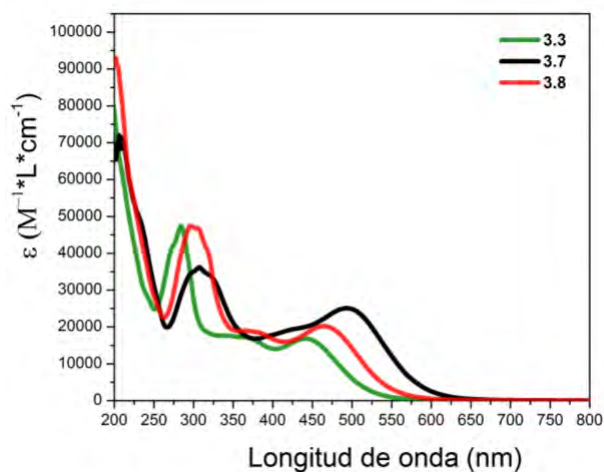


Figura 3.12 Espectros UV-Vis de los moléculas **3.3**, **3.7** y **3.8** presentadas en acetonitrilo.

Además **3.7** y **3.8** tienen puentes de conjugación extendidos respecto a **3.3**, muestran características espectroscópicas (ver Figura 3.12) similares al resto de los complejos estudiados en esta tesis: una banda de absorción intensa de baja energía con máximos alrededor de 450-500 nm y una banda de alta energía que en la mayoría de los casos no está bien resuelta y que representa un conjunto de varias transiciones electrónicas en el rango 325-425 nm. De manera notoria se tiene que existe un corrimiento hacia el rojo de 39 nm y 11 nm en la banda de baja energía yendo de **3.3**, a **3.7** y **3.8**, respectivamente. Las intensidades de estas transiciones (los coeficientes de absorción molar, ϵ) se incrementan ligeramente en **3.7** y **3.8** versus **3.3**. muestran un realce en la no linealidad respecto a **3.3**, como se resume en la Tabla 3.3. Los resultados son interesantes debido al efecto relativo que tienen los enlaces dobles y triples en las

propiedades de TPA. En general, se asume que los enlaces triples (-C≡C-) son menos conjugados que los enlaces dobles (-CH=CH-), por la diferencia energética entre los niveles π - π y π^* - π^* dentro de la conexión C(sp)-C(sp²) a lo largo del esqueleto con deslocalización π . Por lo que en la mayoría de los casos la respuesta no lineal sería mayor en los sistemas con enlaces dobles [95]; sin embargo, esto no siempre da lugar a diferencias pronunciadas en las propiedades de TPA. Muchos reportes en la literatura muestran en efecto que σ_{TPA} puede ser más grande en cromóforos conteniendo puentes del tipo CH=CH- [96], y aun mayor en puentes del tipo -C≡C- [97].

<i>Propiedades no lineales de {3}, {7} y {8}</i>		
<i>Nombre</i>	β (10 ⁻¹¹ cm/W)	σ_{TPA} (GM)
3.3	2.63±0.43	108±18
3.7	3.17±0.45	131±19
3.8	3.63±0.71	150±29

Tabla 3.3 Comparación de coeficiente de absorción no lineal (β) y sección transversal de absorción de dos fotones (σ_{TPA}) a 800 nm en función de puentes de conjugación.

3.3.3 Capacidad de liberación de NO[•] en complejos de rutenio

El obtener un gran valor de σ_{TPA} es el primer paso para el uso de los complejos de rutenio como sistemas liberadores de NO[•] en la ventana biológica; sin embargo, la capacidad de liberación de NO[•] es igualmente importante para evaluar la efectividad de las moléculas diseñadas y su posible utilidad.

El proceso de análisis de la eficiencia de liberación de NO[•] consiste en obtener el rendimiento cuántico (Φ_{NO}) de la molécula en un proceso fotoquímico. Como ya se mostró, el rendimiento cuántico es la razón entre el número de moléculas de NO[•]

liberadas y los fotones absorbidos. Al observar el espectro de absorción tiempo después de ser irradiada, éste se verá afectado por la presencia de la especie generada por la fotoexcitación. Obteniendo el espectro de absorción de cada molécula estudiada antes y después de un determinado tiempo de haber sido irradiada se puede estimar el rendimiento cuántico. Dichas mediciones de rendimiento cuántico fueron realizadas por nuestros colaboradores en Francia, y son complementarias a los resultados de propiedades no lineales obtenidos en nuestros laboratorios del CIO, por lo que solo mencionaremos los resultados obtenidos, los cuales se presentan en la segunda columna de la Tabla 3.4.

El producto de Φ_{NO} y σ_{TPA} determinan el parámetro de liberación de NO^{\bullet} por TPA, el cual estima la capacidad de liberación de NO^{\bullet} generado por el proceso de TPA. En primera instancia, de los resultados de eficiencia cuántica podemos observar que el mayor valor obtenido para la generación de NO^{\bullet} es para **3.1** por lo que su factor de liberación por TPA es el más alto de todos los sistemas a pesar que este compuesto muestre resultados relativamente pobres para TPA. Por lo contrario, el menor valor obtenido de Φ_{NO} es para **3.5**; sin embargo, éste obtuvo uno de los valores más altos para la sección transversal de TPA. Lamentablemente para **3.6** no se cuenta con un valor de Φ_{NO} hasta el momento de la escritura del presente trabajo, por lo que no es posible determinar el parámetro de liberación por TPA, ya que las investigaciones siguen en desarrollo por los colaboradores, es de esperar que debido a su alta σ_{TPA} , entre 6 y 10 veces mayor que los otros compuestos, podría haber sido el sistema más prometedor.

Es de resaltar en particular el parámetro de liberación por TPA observado en **3.4** donde la modificación del fluoreno por un carbazol es favorable para la generación de TPA pero detrimental para Φ_{NO} ; posiblemente el aumento del efecto *push-pull* ejerce

alguna reducción en la generación de NO[•] debido al aumento de la longitud de conjugación y la mejora en el desplazamiento de los electrones. En general se puede observar que nuestros parámetros de liberación de NO[•] por TPA presentan valores menores de 10, con excepción de **3.1** el cual presenta una alta Φ_{NO} en comparación con otros sistemas similares mencionados en la literatura.

<i>Liberación de NO[•]</i>		
<i>Nombre</i>	Φ_{NO}	$\sigma_{TPA} \times \Phi_{NO}$
3.1	0.31	31.062
3.2	0.10	8.73
3.3	0.06	6.5
3.4	0.01	1.5
3.5	0.033	5.14
3.6	-	-

Tabla 3.4 Eficiencia cuántica de liberación de NO[•] y eficiencia por absorción de dos fotones

El rendimiento cuántico Φ_{NO} de las moléculas estudiadas se encuentra dentro de lo reportado en la literatura para complejos con rutenio; comparativamente los valores obtenidos para estos nuevos sistemas únicamente se encuentran debajo de los nitrobenzenos con puentes π y complejos con Co^{III}.

<i>Estado del arte</i>		
<i>Nombre</i>	Φ_{NO}	<i>Ref</i>
N-nitrosaminas	0.001	[69,70]
Diolatos de diazenio	0.008	[71,72]
Nitrobenzenos con puentes π	0.550	[73,74]
Complejos con Cr ^{III}	0.009	[75]
Complejos con Fe ^{III}	0.0005	[78]
Complejos con Ru ^{II}	0.070	[79,80]
Complejos con Co ^{III}	0.78	[81]
Complejo 3.1	0.31	[91]
Complejo 3.4	0.01	[91]

Tabla 3.5 Comparación de Φ_{NO} para complejos liberadores de óxido nítrico.

Si se toma además en consideración su σ_{TPA} podemos notar que los complejos de rutenio muestran resultados prometedores, ya que presentan valores promedio de $\sigma_{TPA} \sim 100 GM$, siendo superados en este campo únicamente por los complejos de Fe^{III} con $\sigma_{TPA} \sim 246 GM$, pero comparando el factor $\sigma_{TPA} \times \Phi_{NO}$ se observa que los complejos de Fe^{III} quedan lejos de los complejos de rutenio, volviendo estos últimos destacables para la generación de NO^{\bullet} por absorción de dos fotones.

3.4 Conclusiones

Se caracterizaron las propiedades lineales, no lineales y de generación de NO^{\bullet} para varios complejos de rutenio de reciente diseño que presentaban diferentes elementos como cloro, bipyridinas, fluorenos, carbazoles, etc.

Dichos complejos presentaron valores aceptables de TPA, pero valores pequeños de liberación de NO^{\bullet} con excepción de un par de materiales. De estos parámetros se determinó un factor de liberación de NO^{\bullet} por medio de TPA, cuyo valor fue similar para los materiales estudiados.

Una tendencia observada en la caracterización fue una reducción en la generación de NO^{\bullet} al incrementar las propiedades no lineales de TPA, lo cual podría estar relacionado con saturación de los elementos donadores. Este mismo punto destaca la importancia del estudio y comprensión de la relación estructura-propiedad de los materiales, en específico de los complejos de rutenio. Es necesario realizar más estudios y análisis para comprender mejor la relación estructura-prioridad, por ejemplo por medio de técnicas como absorción transiente, de manera que se pueda

determinar claramente los mecanismos involucrados y el efecto sobre las propiedades de los complejos.

Para finalizar es de destacar que se tienen complejos capaces de liberar NO[•] por procesos de absorción de dos fotones dentro de la ventana de tratamiento terapéutico, con resultados moderados. Los resultados cobran importancia al ser una guía para el diseño de próximas generaciones de complejos de rutenio. Si bien se ha logrado incrementar por un factor de 10 las no linealidades modificando la estructura y los sustituyentes en el conjunto de las familias de complejos de rutenio, aún es deseable incrementar las no linealidades a un orden de magnitud mayor.

Por otra parte, solo se estudiaron las respuestas no lineales a 800 nm, que sin duda es una longitud de onda importante, no solo porque cae dentro de la ventana de interés biológico, sino porque es una longitud de onda de fácil acceso dadas las actuales tecnologías de láseres de fs. No obstante, para nuevos diseños se contempla en un futuro estudiar las no linealidades a longitudes de onda más largas (IR).

4. Polímeros homoconjugados

4.1 Polímeros π -conjugados

Los polímeros π -conjugados o polímeros semiconductores son reconocidos como materiales orgánicos con propiedades ópticas y/o electrónicas muy particulares, que pueden ser competitivas con aquellas que tienen los semiconductores inorgánicos tradicionales. Además, los polímeros semiconductores tienen propiedades mecánicas que facilitan su procesamiento y deposición en películas activas para diversos dispositivos optoelectrónicos y fotónicos por métodos húmedos (soluciones moleculares). Existe una gran versatilidad en métodos de síntesis a bajo costo de producción, ya que no necesitan de ambientes excesivamente controlados. Estos materiales también pueden ser fácilmente escalados a superestructuras por medio de la polimerización con capacidades multifuncionales para aplicaciones como LEDs orgánicos [98,99], celdas solares orgánicas [100,101], dispositivos flexibles [102,103], sensores [104,105], etc.

Como se mencionó con anterioridad, los polímeros pueden ser dopados para aumentar su conductividad de manera que los dopantes extraigan electrones (proceso de oxidación) de los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO, por sus siglas en inglés), o inyecten electrones (proceso de reducción) a orbitales moleculares desocupados de menor energía LUMO (por sus siglas en inglés). El movimiento de cargas a lo largo, o entre, las cadenas poliméricas es responsable de su conductividad. Los procesos de oxidación y reducción química corresponden a un dopado tipo **p** y **n**, respectivamente; por lo tanto, la densidad de portadores de carga y su movilidad puede ser modificada según se requiera para la aplicación específica.

Como ejemplo de algunos de los polímeros semiconductores más conocidos se pueden mencionar poliacetileno (PA), politiofeno (PT), P3HT, PEDOT, etc. El

poliacetileno presenta buena conductividad eléctrica, fotoconductividad, permeabilidad a gases y su estructura permite insertar sustituyentes en cada extremo de las unidades monoméricas; el dopado de este polímero generó de manera seminal el desarrollo de los polímeros conductores [106]. Su mayor desventaja, en comparación con otros polímeros, es su baja solubilidad dificultando su procesabilidad, también la exposición al aire causa una reducción en su flexibilidad y conductividad por oxidación de la cadena [107]. En el politiofeno como paradigma de polímeros semiconductores tenemos una conductibilidad eléctrica alta y estable, los estudios han demostrado que oligómeros con 11 unidades de tiofenos tienen la misma conductividad que aquellos politiofenos con mayor peso molecular [108]. Resulta muy atractivo el hecho de que las propiedades ópticas de los politiofenos son susceptibles de ser modificadas mediante diversos procesos, por ejemplo mediante el enlace a otras moléculas, el solvente, temperatura, etc., por lo que resultan muy útiles como plataformas para sensores [109]. Uno de sus derivados más conocidos, denominado como PEDOT, se utiliza ampliamente como inyector de huecos en celdas solares orgánicas; a su vez, otro derivado de tiofeno ampliamente conocido es el P3HT, que en combinación con fulerenos, forma heterouniones de bulto como plataforma de donador/aceptor electrónico en el desarrollo de celdas solares orgánicas [110].

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, resulta que los polímeros π -conjugados pueden construirse con una propiedad óptica y/o eléctrica específica a partir de los monómeros que lo conforman. Se puede generar, por ejemplo, polímeros que permitan la conductividad con unidades de monómero con propiedad de donador y un acepto electrónico; o se pueden generar polímeros en los cuales exista transferencia de energía por interacciones dipolares entre dos monómeros diferentes lo cual conforma en sí un copolímero. Extendiendo esta última idea, en esta tesis es de interés investigar la posible transferencia de energía o interacciones del tipo dipolar entre dos

monómeros (interacciones entre las unidades R₄ y R₅ como se describió brevemente en la Figura 2 de la síntesis de esta tesis) de un copolímero.

4.1.1 Tipos de polímeros π conjugados

Los polímeros pueden ser clasificados en dos familias principales dependiendo del número de especies de monómeros que componen el polímero: homopolímeros y copolímeros [111].

- Homopolímeros: se componen de un solo monómero que se replica en la cadena polimérica, usualmente de forma lineal. Ejemplos: poliestireno, polietilenglicol, polietileno.
- Copolímeros: se componen de 2 o más monómeros que se repiten dentro de la cadena polimérica. Ejemplos: Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), caucho estireno-butadieno (SBR), baquelitas, poliamidas.

A su vez los copolímeros pueden ser clasificados dependiendo del acomodo de los monómeros dentro del polímero.

- Copolímero aleatorio: como su nombre lo indica el polímero resultante no tendrá un orden particular en los monómeros que lo componen por lo que la cadena tendrá monómeros ordenados de manera aleatoria, también se les llega a conocer como copolímero estadístico, ya que su distribución puede tener un orden estadístico (Ver Figura 4.1 a).
- Copolímero alternado: el polímero se compone por monómeros ordenados de manera alternada (Ver Figura 4.1 b).

- Copolímero de bloque: se componen por bloques o secuencias de los monómeros que lo componen, estos pueden ser también nombrados por el número de bloques que componen el polímero (Ver Figura 4.1 c)
- Copolímero ramificado: en estos copolímeros se insertan bloques de un monómero en la columna o secuencia de otro (Ver Figura 4.1 d).

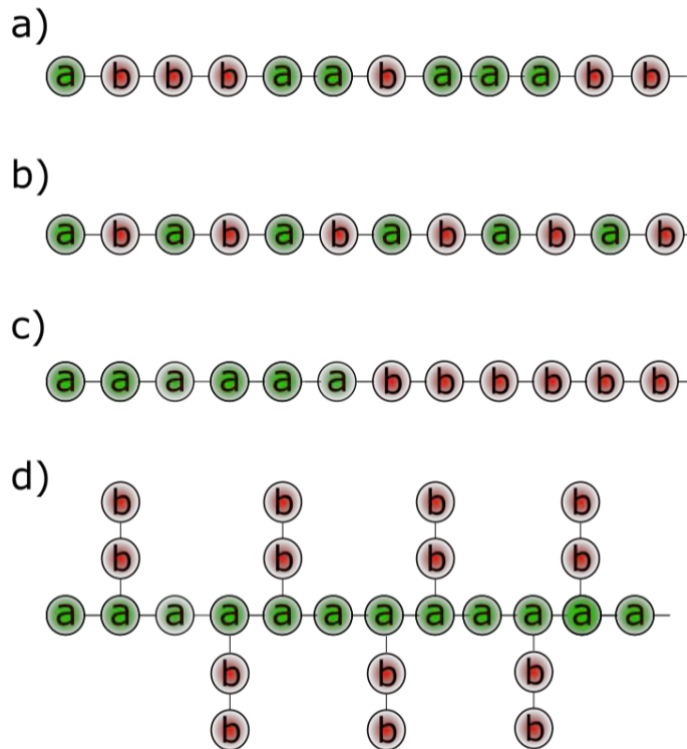


Figura 4.1 Tipos de copolímeros según la distribución de los monómeros **a** y **b** a) aleatorio, b) alternado, c) bloques, d) ramificado.

Los polímeros π -conjugados también pueden agruparse dependiendo del tipo de conjugación que presenten: enlace tipo π - π , p- π ó complejos con hapticidad, como fue mencionado en la introducción; además de estos existe otro tipo de conjugación especial denominada conjugación cruzada. La conjugación cruzada se presenta cuando en un compuesto de tres grupos, dos no se encuentran conjugados entre ellos pero cada uno se conjuga a un tercero [3]. Dicho de otra manera, la cadena de enlaces dobles y sencillos en los sistemas conjugados cruzados no se mantiene linealmente si

no que se bifurca, a su vez la cadena principal se conjuga con un grupo lateral, resultando en que no todas las partes se encuentran conjugadas entre sí. Algunos ejemplos de sistemas con conjugación cruzada son: la benzofenona, el éter vinílico y los fulerenos. Una consecuencia de la conjugación cruzada es que el enlace de la unidad C=C conjugada tiene una longitud mayor que la longitud del enlace no conjugado.

En particular la conjugación cruzada se relaciona con la homoconjugación en que existen unidades C=C en cercanía, pero no conjugadas mutuamente. La homoconjugación se presenta cuando dos sistemas- π ortogonales se encuentran en cercanía y son unidos por sus extremos por medio de un átomo de carbono tetraédrico, este proceso de homoconjugación sucede en los polímeros estudiados en este trabajo, donde se observa un puente de fenilisatina conectando los monómeros de los polímeros (ver Figura 2 de la síntesis de esta tesis y la Figura 4.2).

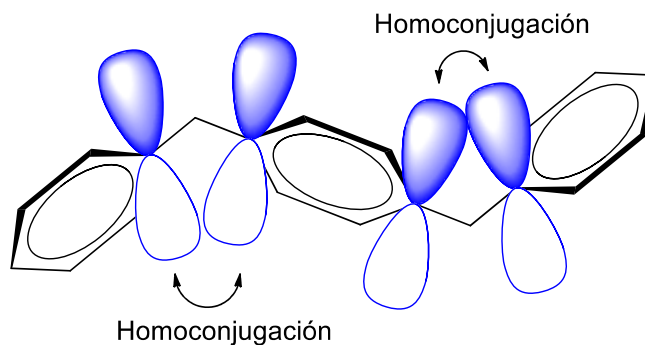


Figura 4.2 Ejemplo de homoconjugación en donde dos sistemas conjugados están separados por un grupo no conjugado.

4.2 Copolímeros con homoconjugación y FRET

Los polímeros derivados de fluorenos presentan alta fluorescencia, actividad de TPA, conductividad eléctrica y otras propiedades [112,113]. Las unidades de fluoreno han resultado incluso muy activas en polímeros con conjugación cruzada, en donde

también se presenta una fuerte transferencia de carga intramolecular, la cual da paso a altas intensidades de fluorescencia [114].

En estudios realizados previamente, nuestro grupo de investigación ha utilizado ampliamente el grupo fluoreno en monómeros (ver Figura 4.3) para desarrollar polímeros para los cuales se demostró utilidad en biomarcadores, OLEDs y láseres [31–33]. A nuestro monómero basado en fluorenos lo denotamos como **MC300** (Ver figura 4.3 a), y contiene un núcleo de benzotiadiazol que es un buen elemento aceptor en términos de los dos fluorenos que lo flanquean. Más recientemente nuestros colaboradores desarrollaron un monómero denotado como **OH500** (Ver figura 4.3 b), conteniendo un núcleo de naftaleno diimida y que en conjunto puede actuar como un monómero aceptor en términos de las propiedades de **MC300**. Es de nuestro interés entonces investigar si en polímeros con homoconjugación los monómeros **MC300** y **OH500** pueden interaccionar por procesos de interacción dipolar, esto es, por transferencia de energía resonante tipo Förster (FRET, por sus siglas en inglés) [115].

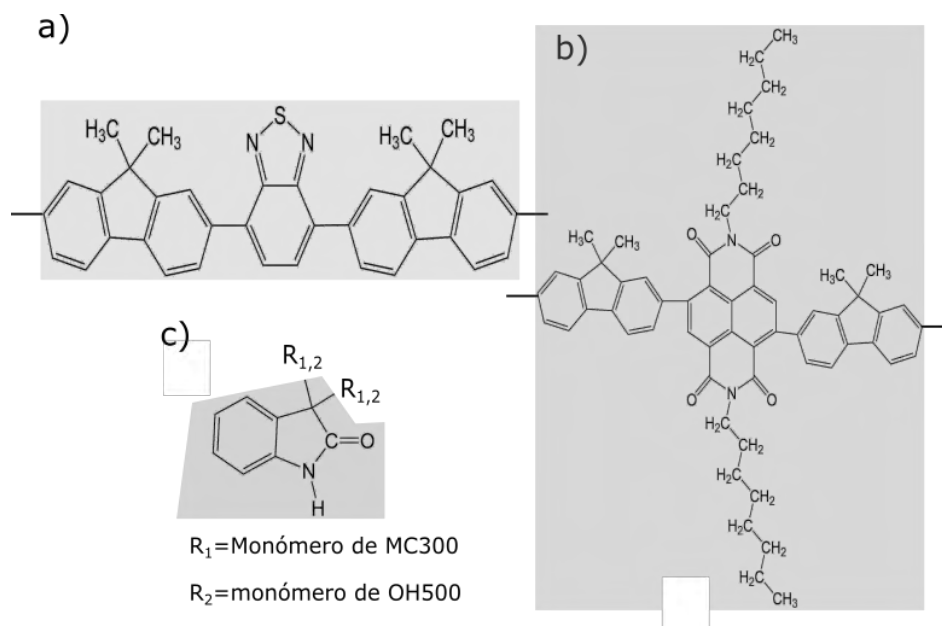


Figura 4.3 Monómeros de los polímeros estudiados a) **MC300**, b) **OH500**, c) puente de fenilisatina.

FRET consiste en un proceso no radiativo de transferencia de energía proveniente del acoplamiento dipolo-dipolo del estado excitado de un fluoróforo donador al estado base de un aceptor; el proceso sucede cuando existe una superposición espectral y proximidad entre donador y aceptor. La superposición espectral entre la emisión del donador y la absorción del aceptor es necesaria para la transferencia de energía en resonancia para FRET; esto se puede cuantificar por la integral J (ecuación 4.1) donde, \bar{I}_D es la intensidad de emisión normalizada del donador, ε_A el coeficiente de extinción molar del aceptor y λ la longitud de onda:

$$J = \int \bar{I}_D \varepsilon_A \lambda^4 d\lambda. \quad (4.1)$$

La proximidad espacial se define por la distancia de Förster (R_0), esta distancia corresponde a la separación entre el donador y el aceptor cuando se tiene una eficiencia de transferencia de energía del 50%. Se define por la ecuación (4.2) con unidades de nm⁶

$$R_0^6 = 0.021 J \kappa^2 \Phi_D n^{-4} \quad (4.2)$$

donde J es la integral obtenida con la ecuación (4.1), κ^2 la orientación de los momentos dipolares respectivamente, Φ_D la eficiencia cuántica del donador y n el índice de refracción del medio.

Los polímeros a estudiar para este fenómeno son los mostrados en la Figura 4.4, los cuales presentan homoconjugación. Estos polímeros son preparados en una mezcla con fenilisatina y polimerizados con un superácido como catalizador, en específico ácido triflico (mejor conocido como ácido trifluorometansulfónico). Este proceso de polimerización tiene un rendimiento mayor a 90% para **PMC300**, **POH500** y el copolímero **POH496**. Como se puede observar, **PMC300** y **POH500** solo contienen monómeros **MC300** y **OH500** respectivamente, pero **POH496** contiene a ambos en una proporción de 1 a 1 de manera aleatoria. Para una mejor visualización de cómo

puede darse una interacción entre **MC300** y **OH500** la Figura 4.5 muestra como es la homoconjugación entre dos diferentes monómeros a través del acoplamiento electrónico entre fragmentos de fluoreno mediante un puente sigma. Se destaca que el interés en estudiar la transferencia de energía en este tipo de polímeros es motivada por el hecho de que la técnica de polimerización empleada se considera “limpia” en comparación con otros procesos, ya que no se usan metales.

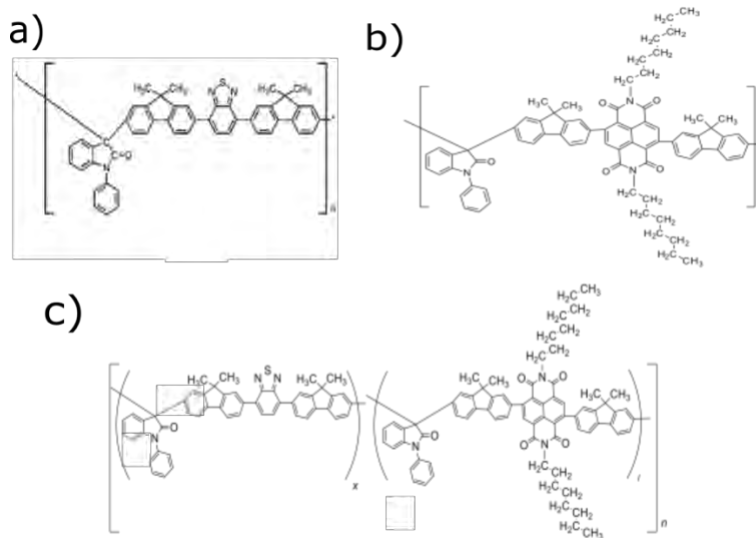


Fig 4.4 polímeros estudiados a) **PMC300**, b) **POH500**, c) copolímero **POH496**.

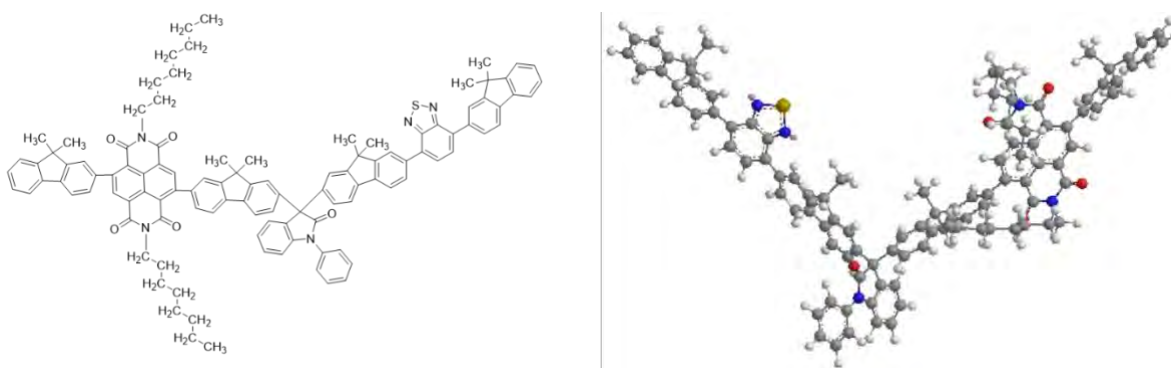


Figura 4.5 Modelo generado para ilustrar el acoplamiento electrónico entre fragmentos de fluoreno mediante un puente sigma.

4.2.1 Espectroscopia UV-Vis en polímeros con homoconjugación

El análisis de las propiedades espectroscópicas de los polímeros **PMC300**, **POH500** y **PH496**, comprende el espectro de absorción y el análisis de la fluorescencia de los polímeros en diferentes solventes.

Los espectros de absorción presentados en la Figura 4.6, fueron obtenidos a una concentración de 1×10^{-5} M en cloroformo, en azul el espectro de **PMC300**, en verde **POH500** y en negro el copolímero **POH496**. **PMC300** presenta un máximo de absorción alrededor de 420 nm, mientras que en **POH500** observamos un máximo alrededor de 490 nm, el desplazamiento está relacionado con la longitud de conjugación del núcleo la cual es mayor para el naftaleno diimida. Además en la región de 350 a 400 nm se puede notar para **POH500** una serie de picos consecutivos, los cuales son característicos de la presencia del núcleo de naftaleno diimida [116].

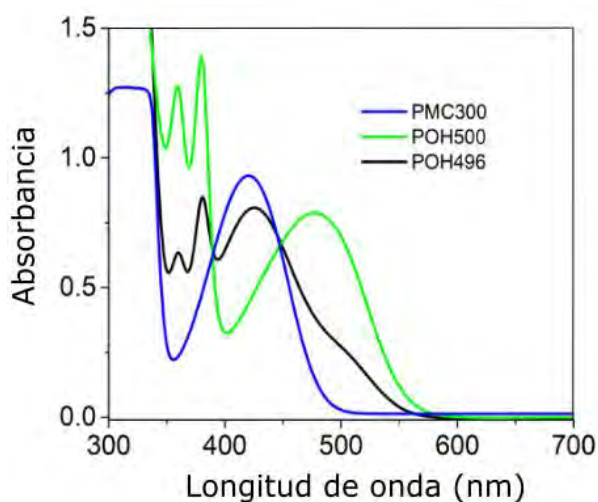


Figura 4.6 Espectros de absorción de los copolímeros **PMC300** (en azul), **POH500** (en verde) y **POH496** (en negro).

En **POH496** se tiene un máximo alrededor de 430 nm y un hombro alrededor de 500 nm, que coinciden con los picos máximos de absorción de los polímeros **PMC300** y **POH500**, respectivamente, pero con un desplazamiento hacia el rojo de 10 nm; en la región de 350 a 400 nm también se puede notar la señal característica del núcleo de

naftaleno diimida. Llama la atención que en el espectro de **POH406** la banda de absorción de **PMC300** se resuelve bastante bien, en tanto que la banda característica de **POH496** se resuelve solo como un hombro, esto a pesar de que la proporción de ambas unidades en el copolímero es 1:1.

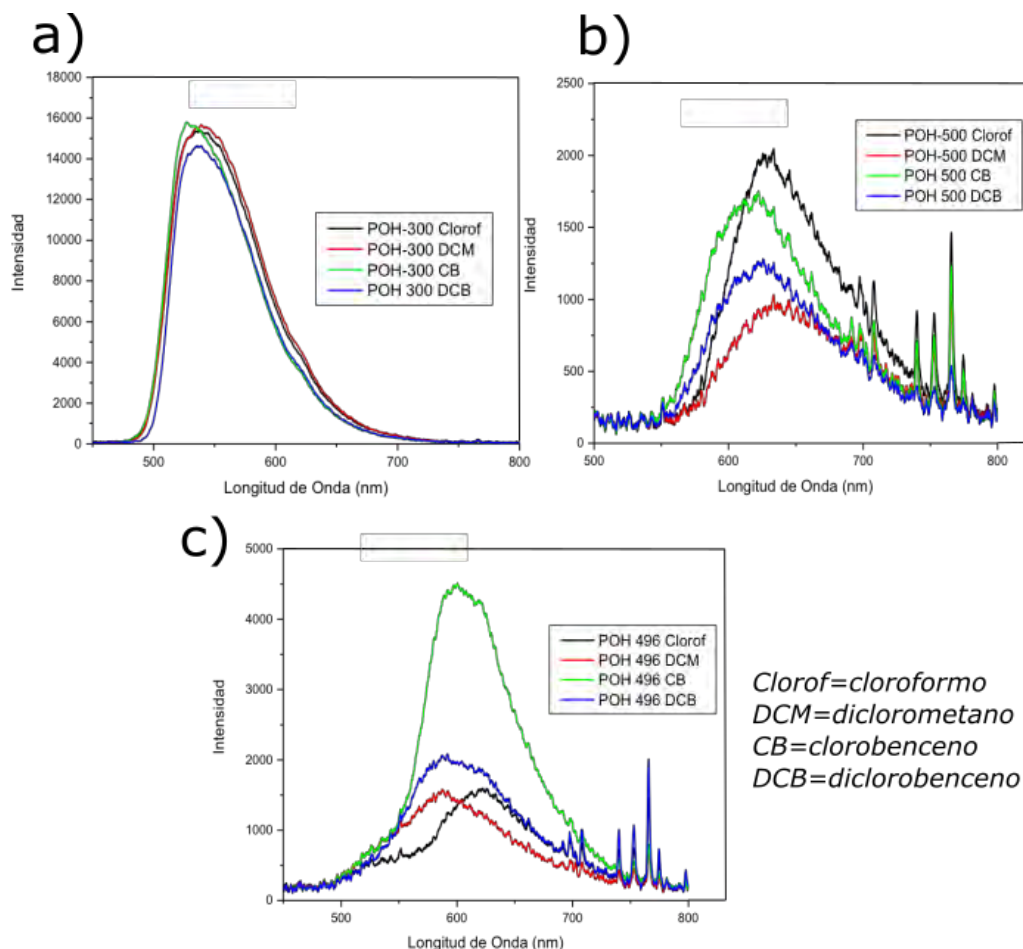


Figura 4.7 Espectros de emisión de los copolímeros excitados a 400 nm en 4 solventes: cloroformo (Clorof), diclorometano (DCM), clorobenceno (CB), diclorobenceno (DCB) para a) **PMC300**, b) **POH500** y c) **POH496**. Las señales observadas a 750 y 800 nm en **POH 496** y **POH 500** son atribuibles al ruido debido a la baja fluorescencia de ambos polímeros.

Prosiguiendo con los espectros de fluorescencia de los polímeros, se puede observar en la Figura 4.7 que **PMC300** presenta una alta fluorescencia centrada en 540 nm, esto sin importar el solvente en el que se encuentre. En comparación observamos como **POH500** presenta emisión alrededor de 630 nm; se observan desplazamientos

ligeros en los picos de emisión en función del solvente. La eficiencia cuántica de fluorescencia de **PMC300** es de $\phi=1$ [37] en tanto que para **POH500** y **POH496** es muy baja. Se resalta el hecho de que en el espectro de emisión de **POH496** dominan las características de **POH500** sobre **PMC300**, al contrario de lo que pasaba en los espectros de absorción. Esto es un primer indicio de la posible transferencia de energía entre **MC300** y **OH500**, como se discutirá más adelante. Como una primera comprobación de que el proceso de transferencia de energía puede ser del tipo FRET, se calculó el área de traslape que aparecería en la integral J (ver figura 4.8) conforme a la ecuación (4.1) citada más arriba:

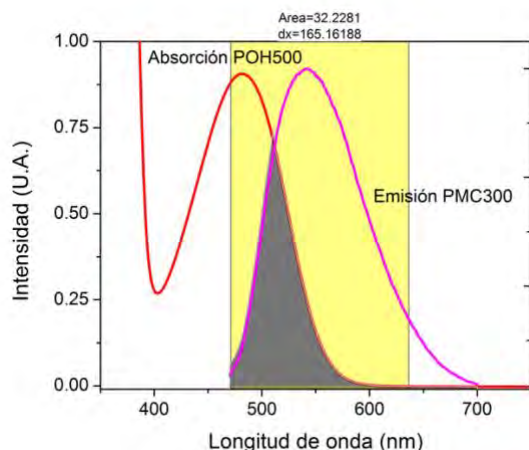


Figura 4.8 Traslape del espectro de emisión del donador en PMC300 y el aceptor en POH500.

4.2.2 Fotodinámica de polímeros con homoconjugación

Para corroborar que en efecto puede existir FRET en el copolímero **POH496**, se proyectó la obtención de señales de TA para determinar la dinámica de estados excitados. Nótese que de existir FRET, las señales de TA deberían resolver una dinámica diferente de estados excitados en **MC300** del polímero **PMC300** en presencia de **OH500** en el polímero **POH496**. Como se describió en el Capítulo 2, el sistema de TA desarrollado en el CIO funcionó adecuadamente lo cual se comprobó al caracterizar una solución de la molécula tertiofeno usada como estándar (ver Figura

2.20). Desafortunadamente, no fue posible obtener resultados favorables en las primeras pruebas sobre los polímeros bajo estudio las cuales coincidieron con el inicio de la pandemia por COVID-19, por lo que los datos presentados en este trabajo son los obtenidos por medio de un sistema comercial de TA modelo HARPIA de Light Conversion durante la estancia sabática de uno de mis asesores, el Dr. Gabriel Ramos, en Atlanta, Georgia. Dicho sistema entrega los datos obtenidos en mOD (Optical Density), por lo que algunas graficas se presentan en esta unidad el cambio de unidades de mOD a ΔT se obtiene por medio de la ecuación 4.3.

$$mOD = 100 \times \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4.3)$$

En la figura 4.9 tenemos los mapas bidimensionales de soluciones de **PMC300**, **POH500**, **POH496** y una mezcla de ambos polímeros en una relación de peso 1 a 1; esta última solución fue preparada para realizar una comparación con la fotodinámica de **POH496**. Para este experimento los datos fueron obtenidos con bombeo a 430 nm, que es donde **PMC300** tiene su banda principal de absorción $S_0 \rightarrow S_1$.

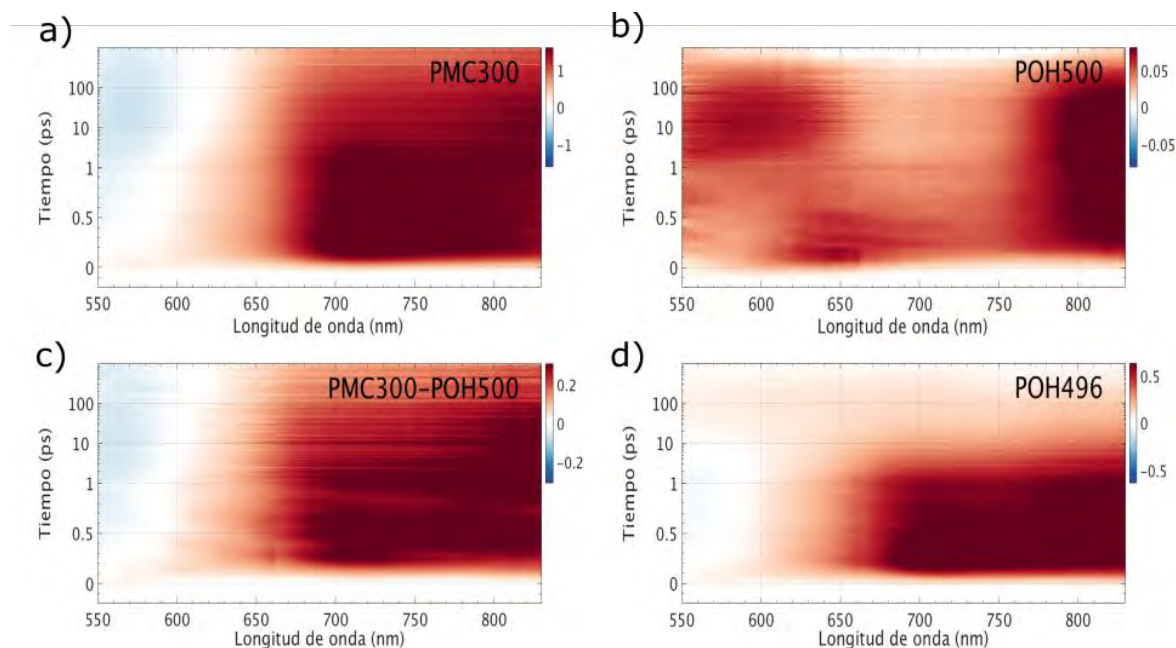


Figura 4.9 Mapa bidimensional de señales de TA para a) **PMC300**, b) **POH500**, c) mezcla 1:1 de **PMC300** y **POH496**, d) **POH496**. Muestras bombeadas a 430 nm.

Para **POH500** se observa una historia completamente diferente a **PMC300** (ver Figura 4.9 b); en este caso solo se puede notar absorción de estado excitados lo que explica la pobre fluorescencia de **POH500**; se destacan 3 bandas principales, cada una con una evolución temporal particular, las cuales se encuentran en 575 nm, 650nm, y 820 nm. En la Figura 4.11 se observa la evolución temporal de las bandas mencionadas. Notamos una evolución tardía de la banda de 575 nm, la cual llega a su máximo a los 8 ps para posteriormente regresar a su estado basal. En contraste la banda de 650 nm llega a su máximo unos cuantos fs después de la excitación, pero decae rápidamente en 1ps y se mantiene en una población estable hasta los 100 ps aproximadamente para después decaer. La banda de 710 nm presenta un comportamiento similar. En contraste, la señal a 820 nm indica que la población llega a un máximo alrededor de los 8 ps, se mantiene hasta los 50 ps y finalmente decae.

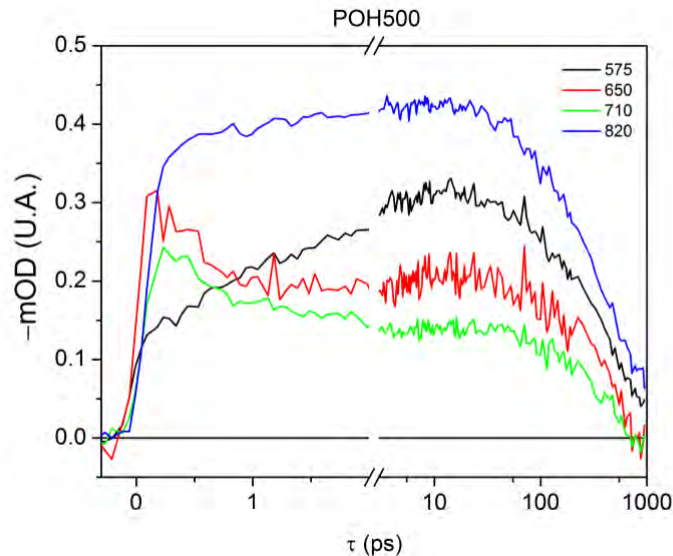


Figura 4.11 Evolución temporal de **POH500** en mOD. En negro 575 nm, 650 nm en rojo, 710 nm en verde y 820 nm en azul. Todas las señales corresponden a absorción de estados excitados.

Finalmente, para la mezcla de polímeros PMC300 y POH494 en proporción 1:1 y para **POH496**, de las Figuras 4.9 c) y d), respectivamente, se puede observar que la mezcla 1:1 presenta una fotodinámica diferente a la de **POH496**; en la mezcla 1:1 parece predominar una dinámica similar a la de **PMC300**. En contraste, para **POH496** se

observa presencia de emisión estimulada y absorción de estados excitados, coincidente con las de PMC300 pero solo para tiempos de retardo cortos. En la figura 4.12 se aprecia más la evolución mencionada, ya que para 575 nm en tiempos menores a 8 ps se presenta emisión estimulada, pero al pasar los 8 ps se revierte por absorción de estados excitados; es decir, existe una competencia de fenómenos dentro del polímero, donde el carácter fluorescente de **PMC300** domina a tiempos cortos, pero a tiempos más largos la absorción de estados excitados es la de POH496.

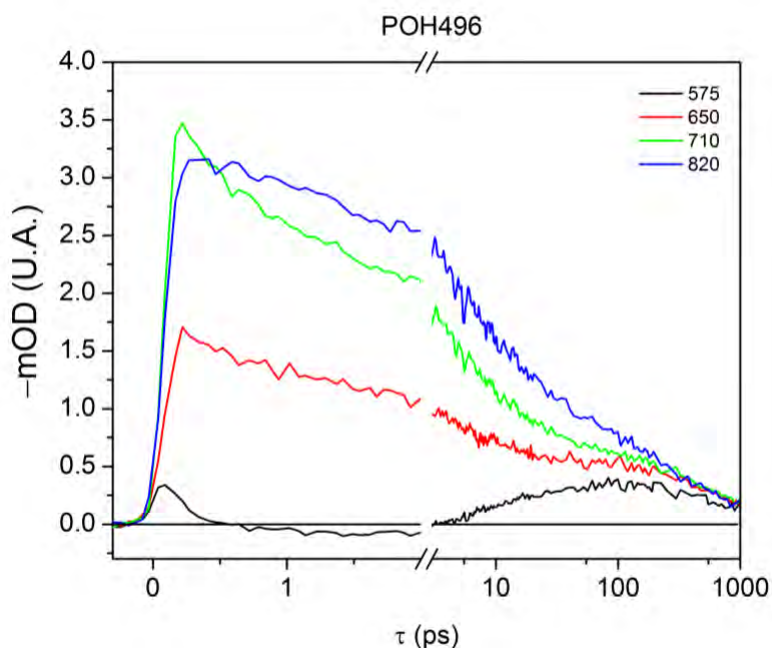


Figura 4.12 Evolución temporal para **POH496** en mOD. En negro 575 nm, señal asociada en tiempos menores a 8 ps con emisión estimulada y a tiempos mayores con absorción de estados excitados así como para 650 nm en rojo, 710 nm en verde y 820 nm en azul.

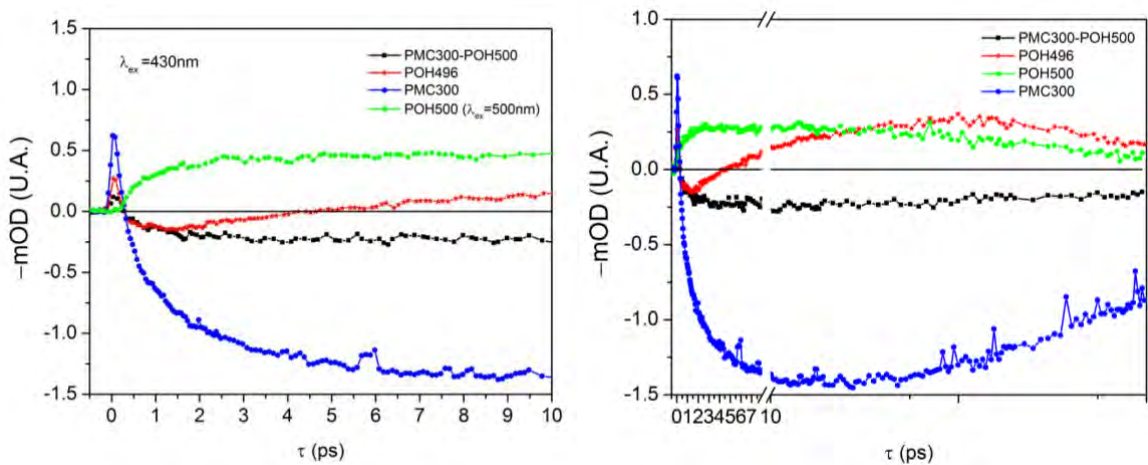


Figura 4.13 Evolución temporal de la absorción transiente en los polímeros **POH496** (excitación $\lambda_{ex}=430$ nm), **PMC300** (excitación $\lambda_{ex}=430$ nm), **POH500** (excitación $\lambda_{ex}=500$ nm) y la mezcla (excitación $\lambda_{ex}=430$ nm) en mOD. Panel izquierdo, tiempos menores a 10 ps. Panel derecho, tiempos mayores a 10 ps hasta 1ns. Se observa la existencia de FRET entre **MC300** y **OH500** por medio de la evolución temporal de **POH496** en comparación con **PMC300-POH500**.

Este comportamiento dependiente del tiempo puede ser explicando si consideramos la posibilidad de transferencia de energía entre los monómeros que conforman la molécula a través de FRET (Förster Resonance Energy Transfer). Para tener FRET es necesario el cumplimiento de una serie de factores, los cuales ocurren para el copolímero **POH496**. Primero es necesaria la superposición de los espectros de emisión y de absorción de las moléculas involucradas, donde la emisión de **PMC300** coincide con la absorción de **POH500**, tal que mientras un material emite el otro absorbe, lo que explica el cambio de signo del trazo de 575 nm en la Figura 4.12. El segundo punto a cumplir es que ambos monómeros deben encontrarse en cercanía física, este punto también es cubierto gracias al enlace de fenilistatina entre los monómeros de **MC300** y **OH500** en **POH496**. Los tiempos observados en la Figura 4.13 refuerzan esta hipótesis de transferencia de energía en donde es claro que cuando la excitación se sintoniza a $\lambda_{ex}=430$ nm (aquella correspondiente a la excitación del monómero MC300) la dinámica de los estados excitados de **POH496** a tiempos cortos coincide con la de los estados excitados de **PMC300**, pero a tiempo largos coincide

con la de los estados excitados de **POH500** cuando esta última es excitada a $\lambda_{\text{ex}}=500$ nm. Por su parte, la dinámica de estados excitados en la mezcla coincide únicamente con la de **PMC300**. Obsérvese que en este último caso no se espera observar FRET dado que la distancia entre las moléculas en solución es mucho mayor a la que posibilitaría observar dicho efecto.

4.3 Conclusiones

Se realizó un estudio fotofísico de los polímeros **PMC300**, **POH500** y **POH496**, donde se observó una gran eficiencia de fluorescencia para **PMC300**, como ha sido reportado con anterioridad, pero observamos que para un núcleo de naftaleno diimida esta fluorescencia es prácticamente anulada. Además, observamos en el copolímero **POH496** transferencia de energía tipo FRET entre los monómeros, lo que provoca una competencia de fenómenos dentro de la molécula. El descubrimiento del mecanismo de transferencia de energía en estos sistemas da guías de diseño para el desarrollo de diferentes polímeros homoconjugados sintetizados en base a una síntesis de un solo paso libre de catalizadores metálicos que puedan aprovechar la transferencia de energía tipo FRET. Este tipo de materiales pueden ser usados en el desarrollo de sensores o a su vez puedan ser activados por procesos no lineales como absorción de dos fotones.

5. Carbómeros

5.1 Antecedentes: macrociclos π -conjugados

Los compuestos orgánicos ricos en electrones son considerados importantes prospectos dentro del desarrollo de materiales con propiedades ópticas no lineales. En los primeros años del desarrollo de la electrónica molecular las moléculas π -conjugadas de bajo peso molecular con sustituyentes (un ejemplo de moléculas π -conjugadas de bajo peso molecular de nueva generación son los complejos de rutenio presentados en el capítulo 3) recibieron mucha atención, así como los polímeros π -conjugados (los copolímeros presentados en el capítulo 4 son un ejemplo de este tipo de materiales de nueva generación). Estos cromóforos y polímeros π -conjugados exhiben absorción de dos fotones y han sido utilizados en aplicaciones como microfabricación, limitación óptica, almacenamiento de información, terapia fotodinámica y microscopia por fluorescencia de dos fotones [16,117,118]. Más recientemente la atención se ha dirigido a cromóforos conformados por macrociclos, debido al número alto de electrones π que contienen y que pueden contribuir a incrementar la conjugación π y, por tanto, ayudar al realce de las propiedades ópticas no lineales [119–121].

Para contextualizar el interés en desarrollar nuevos materiales orgánicos conteniendo macrociclos π -conjugados, es necesario mencionar que tradicionalmente las propiedades ópticas en moléculas y polímeros orgánicos se han sintonizado mediante la combinación de cadenas lineales no saturadas y/o pequeños homociclos o heterociclos de carbono; tal es la estrategia seguida en el caso de los complejos de rutenio y los homopolímeros presentados en los capítulos 3 y 4. Como se ha mencionado con anterioridad, en estos compuestos π -conjugados tradicionales las no linealidades ópticas se sintonizan por el uso de sustituyentes con capacidades

aceptoras (A) y donadoras (D) de electrones. Dentro de las posibles estructuras para los sistemas conjugados (dipolares, cuadrupolares, octupolares) se ha demostrado que los cromóforos cuadrupolares basados en estructuras D- π -D o D- π -A- π -D, son más eficientes que sus contrapartes A- π -A y A- π -D- π -A [95]. En línea con lo anterior, también se ha observado que los homociclos o heterociclos pequeños de carbono, que típicamente están presentes en cualquier compuesto orgánico, pueden ser sustituidos por ciclos expandidos. Estos ciclos expandidos o macrociclos de estructura persistente se diseñan conteniendo un número definido de electrones π , incrementándose el número de electrones π con el tamaño del macrociclo. El incremento de la conjugación y el uso de estructuras macrocíclicas o unidades de mayor rigidez realzan σ_{TPA} . Varias familias de macrociclos π -conjugados han sido estudiadas como materiales TPA (ver Figura 5.1) como lo son las porfirinas [122], oligotiofenos cíclicos [123], oligofenilenos [124], parafenilenos [117], y más recientemente macrociclos hexagonales de carbono, también llamados *carbo*-bencenos [118], que son parte de la familia de los carbómeros.

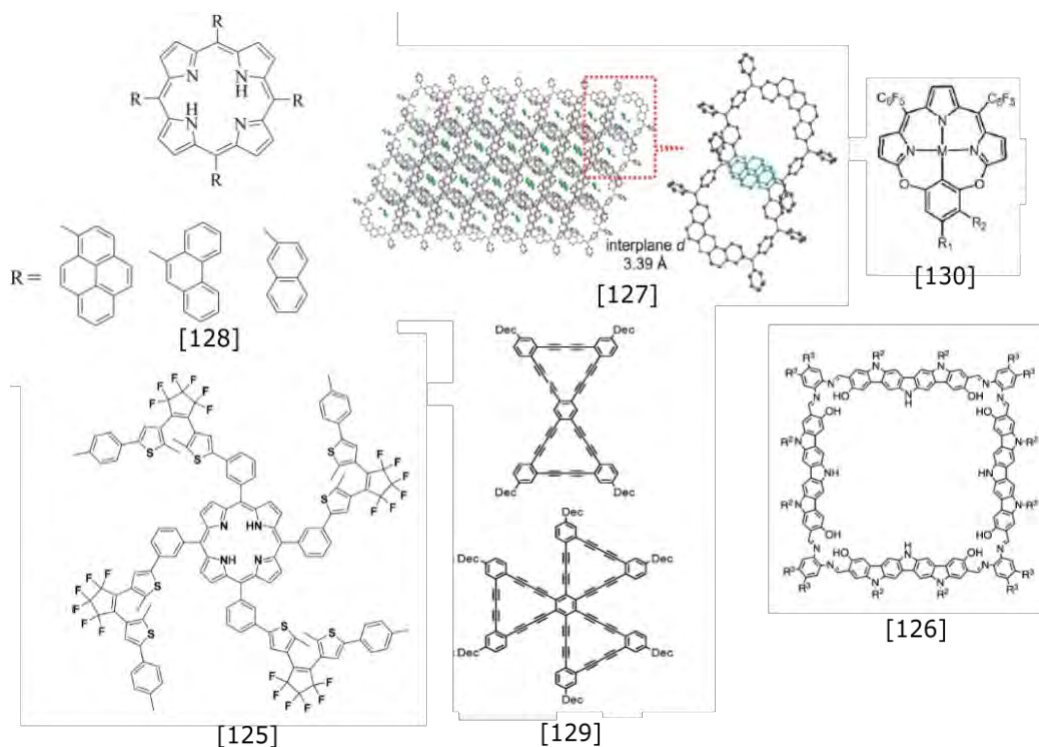


Figura 5.1 Ejemplos de macrociclos π -conjugados [125–130]

Además de ser de interés para aplicaciones basadas en efectos no lineales, los macrociclos π -conjugados han sido utilizados en optoelectrónica, luminiscencia de infrarrojo cercano, sensado de aniones, terapia fotodinámica, switches fotoresponsivos y cristales líquidos [125–127,130,131]; en consecuencia, los carbómeros que se estudian en esta tesis, y que son un caso particular pero novedoso en la literatura de macrociclos, son potencialmente útiles para estas aplicaciones. En la siguiente sub-sección se detalla el concepto de carbómero como un nuevo tipo de macrociclo π -conjugado.

5.1.1 Descripción de carbómeros

Las estructuras moleculares presentan tres características principales que pueden ser usadas como guía para la definición de carbómero:

1. Simetría
2. Tamaño
3. Niveles de Energía

Obsérvese que los niveles de energía de las moléculas orgánicas pueden ser modificados sin alterar su tamaño y simetría si se usan como sustituyentes átomos dentro de la misma columna de la tabla periódica. A partir de esta idea se puede desarrollar un proceso análogo que expanda el tamaño de una molécula sin alterar su simetría, obviamente la expansión de tamaño afecta la longitud de los enlaces por lo que la energía de la molécula se ve afectada únicamente por la contribución de la fuerza interatómica [132].

El proceso de expansión es posible si por ejemplo añadimos una unidad $-C\equiv C-$ entre cada enlace sencillo del tipo (A-B) de una molécula; al realizar este proceso se mantiene la simetría de la molécula. Igualmente, para cada tipo de enlace se puede

introducir diferentes unidades; por ejemplo, para enlaces dobles ($A=B$) se introduce la unidad $C=C$ y para enlaces triples $A\equiv B$, la unidad $C-C$, preservando de esta manera la simetría pero modificando el tamaño. Para ejemplificar esto, la Figura 5.2 muestra el caso de un anillo de benceno y su expansión al insertar enlaces de carbono como se ha descrito.

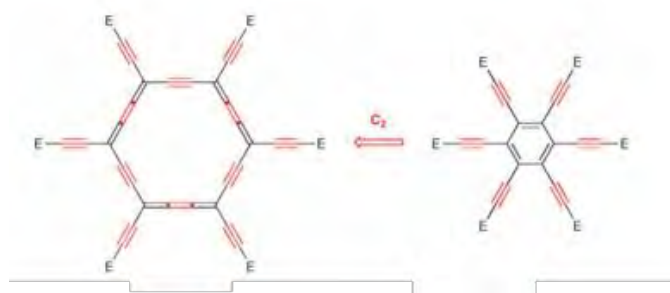


Figura 5.2 Proceso de carbomerización que genera un carbómero, con geometría similar de una molécula parental.

Al proceso de expansión arriba descrito se le llama “carbomerización” y a las moléculas resultantes se les denomina carbómeros. De manera resumida se puede decir que la carbomerización preserva la topología, simetría, forma y las resonancias electrónicas de la molécula parental, en tanto el tamaño molecular se expande por un factor de aproximadamente tres. El ejemplo más estudiado de la carbomerización lo constituyen los carbómeros de anillo tipo benceno, llamados simplemente *carbo-bencenos*. Es de destacar que este proceso en teoría puede ser aplicado no solo en el desarrollo de nuevas moléculas, sino también aplicado a materiales; por ejemplo, materiales como grafito o diamantes, hasta ahora es una realización solamente teórica, pero que puede ser implementado experimentalmente. Obsérvese que en principio es posible también obtener otras estructuras de interés tales como cristales de carbómeros. Es importante mencionar que los carbómeros abren toda una serie de posibilidades como materiales de utilidad en diferentes aplicaciones. No todos los carbómeros diseñados pueden llegar a ser lo suficientemente estables como para ser aislados químicamente, por lo que en muchos casos la síntesis de estos sistemas no es sencilla. Los mayores esfuerzos de investigación en *carbo-bencenos* se han centrado

en desarrollar protocolos eficientes para su síntesis, esto ha dejado rezagado el estudio detallado de sus propiedades ópticas. El discernir el efecto que tiene el proceso de carbomerización en las propiedades del material es un problema relevante y abierto de ciencia básica; más aún porque hasta ahora no existe información amplia sobre sus propiedades ópticas (lineales y no lineales) aun y cuando se vislumbran potenciales aplicaciones para estos materiales. Por ejemplo, debe observarse que dado el incremento en el número de electrones π contenidos, se espera que los *carbo*-bencenos posean propiedades ópticas realzadas. En las siguientes secciones se presenta por primera vez un estudio sistematizado de las propiedades fotofísicas y ópticas no lineales de varios *carbo*-bencenos diseñados para este trabajo de tesis.

5.1.2 Carbómeros para TPA: antecedentes

Para este trabajo de tesis se decidió, con el grupo de colaboradores, sintetizar carbómeros cuadrupolares y octupolares con diseños más avanzados respecto a algunos *carbo*-bencenos reportados previamente y sobre los cuales se realizaron algunas caracterizaciones ópticas básicas. Por ejemplo, inspirado en una estructura estándar cuadrupolar basada en homociclos (Figura 5.3 a), denotada como 5.1, y que se sabe exhibe propiedades de TPA [133], se diseñó el *carbo*-benceno mostrado en la Figura 5.3 b, denotado como 5.2. Desafortunadamente este *carbo*-benceno presentó los inconvenientes de tener mala solubilidad y pobre fotoluminiscencia, lo que dificultó la caracterización lineal y no lineal por métodos convencionales (espectroscopia de emisión, TPEF, *z-scan*) [118]. Tampoco se reportó en su momento algún estudio comparativo entre las propiedades del *carbo*-benceno con respecto a su molécula parental, lo cual hubiese aportado información valiosa sobre el efecto de la carbomerización en las propiedades ópticas.

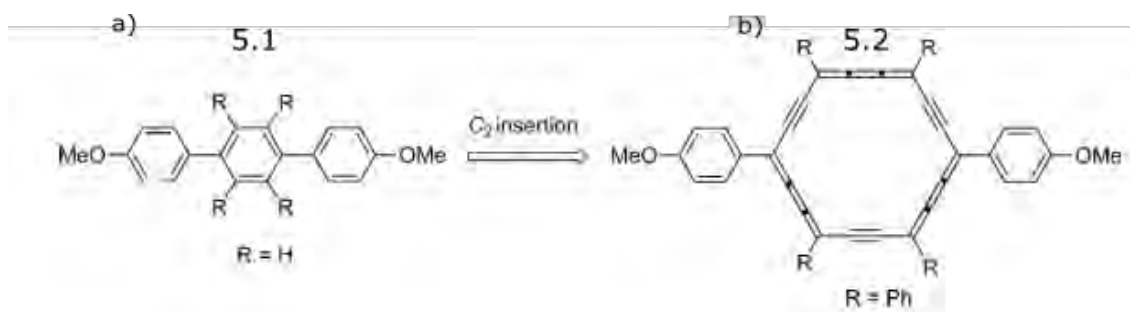
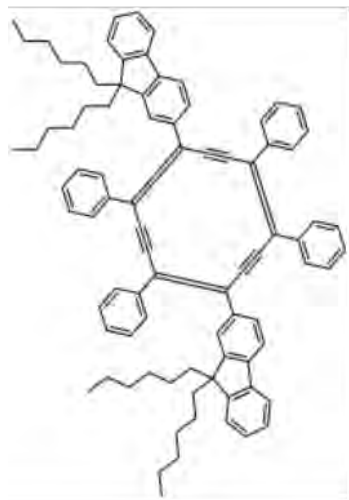


Figura 5.3 Estructura molecular de la molécula parental 5.1 y su correspondiente carbómero 5.2.

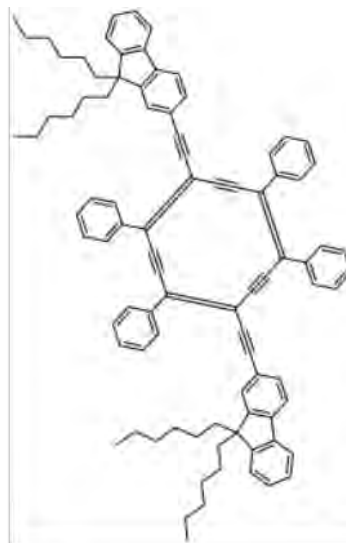
En una segunda etapa del estudio de estos materiales se desarrollaron *carbo*-bencenos cuádrupolares sustituidos en posiciones *para* con grupos fluorenos; estos grupos fluoreno contienen cadenas alquilo (C₆H₁₃) que aportan mejor solubilidad molecular. Es sabido que el fluoreno como grupo sustituyente induce en sistemas moleculares una alta eficiencia cuántica de fluorescencia y no linealidades grandes [134], como ya también se había visto para el caso de los complejos de Rutenio en un capítulo anterior. Basándose en estas propiedades del fluoreno, se diseñaron las moléculas 5.3 y 5.4 (ver figura 5.4); ambas moléculas difieren en su longitud de conjugación, en donde al pasar de 5.3 a 5.4 se introdujo un puente de conjugación C-C≡C-C. Durante sus estudios de maestría, el autor del presente trabajo de tesis participó en la caracterización óptica de 5.3 y 5.4, siendo la primera vez que se reportaban las no linealidades de un carbómero [39].

En los sistemas 5.3 y 5.4 se encontró el pico de absorción en $\lambda_{max} = 493 \text{ nm}$ para ambas moléculas; sin embargo al analizar sus propiedades de TPA por medio de *z-scan* se observaron coeficientes de absorción no lineal, β , a 800 nm de 0.082 y 0.161 cm/GW, respectivamente, lo que resultó en σ_{TPA} de 336 y 656 GM. Se determinó que el incremento de conjugación en 5.4 respecto a 5.3 es causado por la expansión C≡C que incrementa el valor de σ_{TPA} . Los valores que se obtuvieron para estas moléculas, aunque fueron moderados, están dentro del rango de los reportados para otras

estructuras cuadrupolares basadas en derivados de fluorenos, estilbeno y dihidrofenantreno, los cuales se encuentran entre 10^2 - 10^3 GM [117].



5.3



5.4

Figura 5.4 Estructura molecular de 5.3 y 5.4.

Ese primer estudio de carbómeros y sus propiedades no lineales dieron indicios de lo que *a priori* se había predicho, que debido a la alta conjugación- π en un *carbo*-benceno, su no linealidad debería aumentar. El estudio de las moléculas 5.3 y 5.4 permitió visualizar a estas entidades como materiales para fotónica y electrónica molecular [135,136]. A pesar del conocimiento obtenido por nuestro grupo de trabajo, seguían existiendo preguntas importantes; por ejemplo, cuál es el efecto que realmente causa la carbomerización en las propiedades ópticas y la fotodinámica de los *carbo*-bencenos respecto a sus moléculas parentales. Por esta razón, para esta tesis se planeó un estudio comparativo de las propiedades ópticas lineales y no lineales de un *carbo*-benceno versus su molécula parental, como se describe en la siguiente sección. Además, los estudios se extienden a las propiedades de carbómeros octupolares y a una familia particular de los carbómeros denominada *carbo*-quinooides.

5.2 Carbómeros objeto de estudio

El proceso de síntesis de los carbómeros consiste en la fusión de dos fragmentos, que dan lugar al macroanillo central (ver Figura 5.5).

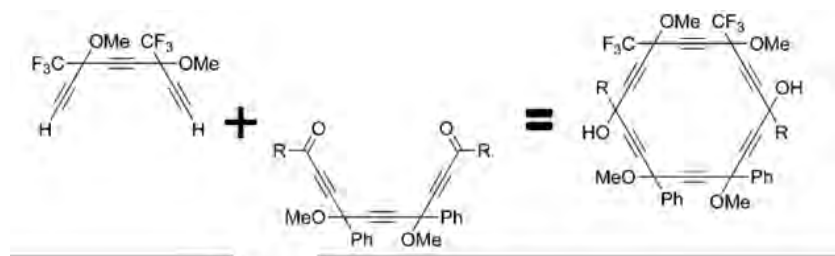


Figura 5.5 Proceso de síntesis usual de un carbómero [137].

Para determinar el efecto de la carbomerización se realizó una comparación directa de las propiedades ópticas lineales y no lineales de un *carbo*-benceno cuadrupolar con estructura D- π -A- π -D (referido como **2a**), contra el sistema bencénico no aumentado o molécula parental (referido como **2P**), donde el anillo central de 18 carbonos del carbómero es reemplazado por el anillo de 6 carbonos del benceno (ver Figura 5.6).

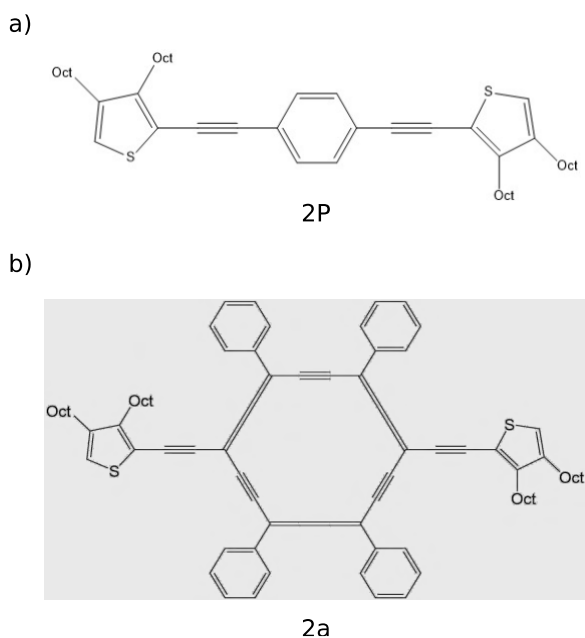


Figura 5.6 a) Molécula parental **2P** con anillo central de 6 carbonos, b) carbómero D- π -A- π -D **2a** con anillo central de 18 carbonos.

En estas moléculas se usan sustituyentes basados en unidades tiofenos como donadores para incrementar el efecto de TPA. A los anillos de tiofeno se les agregan cadenas alquilo para incrementar su solubilidad de manera que sea posible obtener concentraciones de $\sim 10^{-2}$ M para su análisis por medio de *z-scan*.

En complemento al estudio de **2a**, en el grupo de trabajo se proyectó e implementó la síntesis de la contraparte octupolar, cuya estructura se presenta en la Figura 5.7 a) y cuya etiqueta es **MC92**. Por otra parte, en la Figura 5.7 b) se presenta una molécula denominada **CBD425** cuya estructura define un nuevo grupo dentro de los carbómeros denominado *carbo-quinoides* [138]. Los *carbo-quinoides* no son completamente aromáticos, pero pueden químicamente ser convertidos en *carbo-bencenos* aromáticos, su particularidad reside en que este proceso de conversión es reversible [135]. En este trabajo se presentan las primeras caracterizaciones ópticas tanto de un sistema carbómero octupolar como de un sistema *carbo-quinoides*.

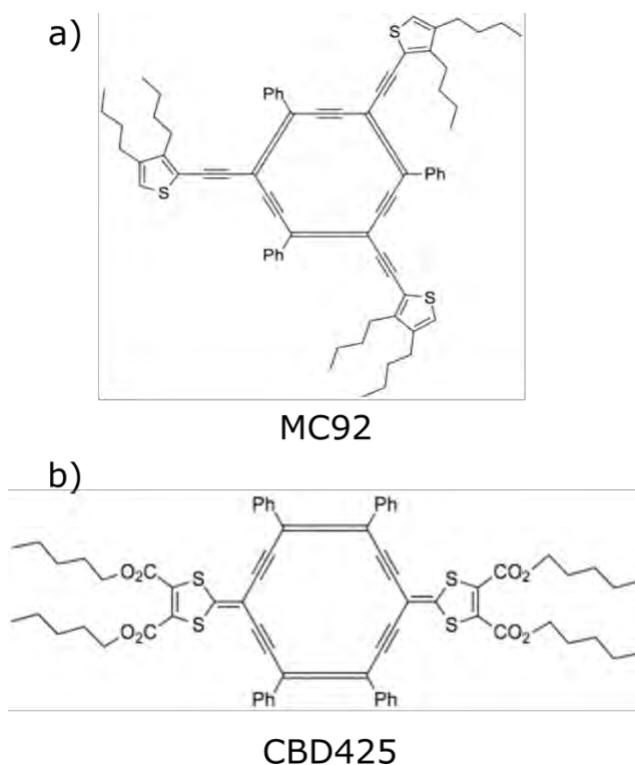


Figura 5.7 Estructura molecular de a) carbómero octupolar **MC92**, b) carboquinoides **CBD425**.

5.2.1 Espectroscopia UV-Vis de 2P, 2a, MC92 y CBD425

Como punto de partida para estudiar el efecto de la carbomerización, se comparan los espectros de absorción de **2P** y **2a**, así como espectros de excitación y de fotoluminiscencia a partir de los cuales se puede determinar las transiciones electrónicas de cada sistema.

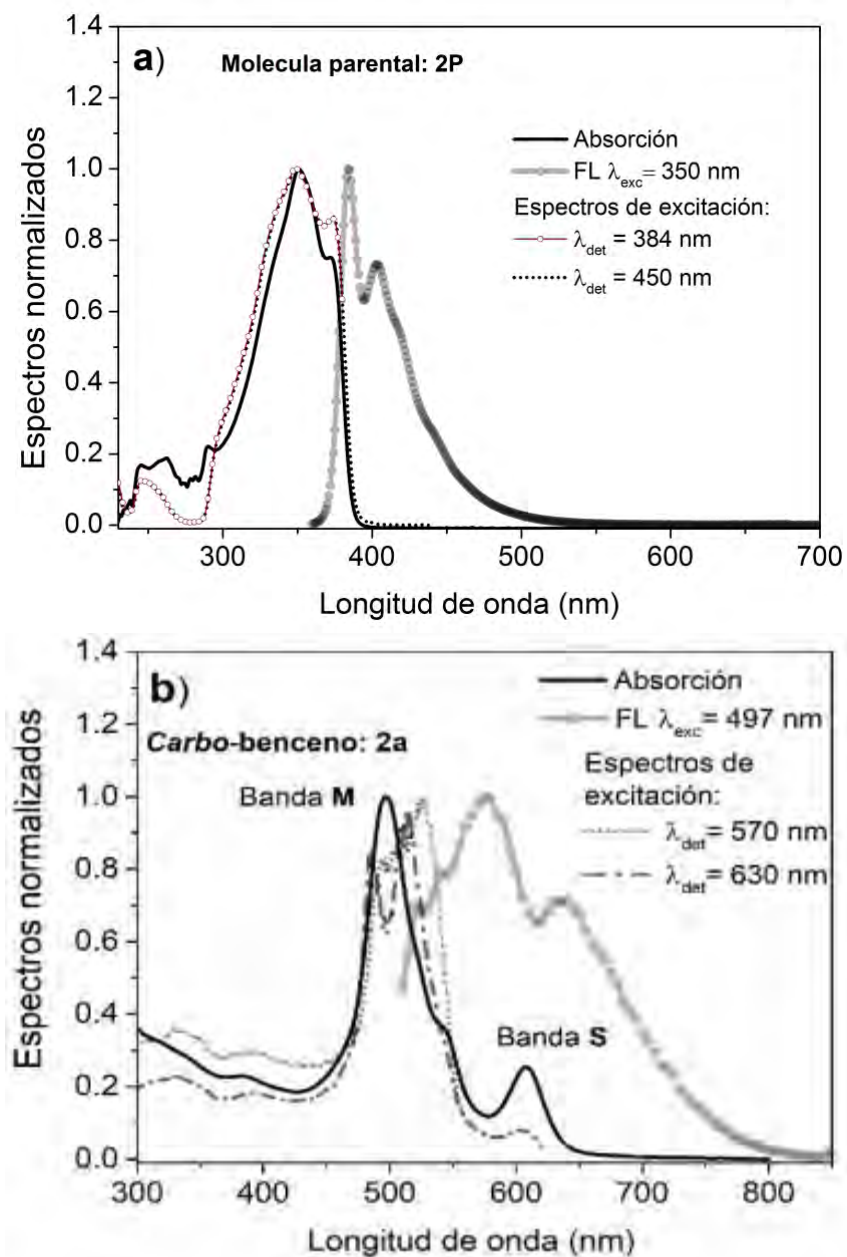


Figura 5.8 Espectros de absorción, excitación y fotoluminiscencia de a) **2P** y b) **2a**.

Analizando el espectro de absorción de **2P** observamos un máximo a 350 nm, asignable a una transición tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ (ver Figura 5.8 a, línea negra continua). En relación a **2a** se ve claramente las características que se encuentran en los *carbo*-bencenos, primero una banda principal intensa y relativamente angosta, que por conveniencia en este trabajo denotaremos como **M**; y segundo, un hombro seguido de una segunda banda de baja energía que se denominara **S**. En **2a** los picos de **M** y **S** se encuentran en 495 nm y 608 nm respectivamente, mientras que el hombro se localiza en 542 nm (ver Figura 5.8 b, línea negra continua). Además de la clara diferencia en los espectros de absorción entre **2a** y **2P**, se nota un incremento en el coeficiente de extinción molar ϵ , donde para **2a** se obtuvo un valor de $\epsilon = 2.25 \times 10^5 M^{-1} cm^{-1}$ y para **2P** $\epsilon = 2.8 \times 10^4 M^{-1} cm^{-1}$; este incremento se debe a un aumento de conjugación causada por el proceso de carbomerización. Usualmente en materiales orgánicos la magnitud de ϵ refleja el grado de polarizabilidad, lo cual a su vez está correlacionado con el grado de conjugación- π de la molécula. En esta comparación simple es evidente el efecto de la carbomerización que reduce notablemente la brecha energética asociada a la banda de más baja energía al pasar de 350 nm en **2P** a 608 nm en **2a**, i.e. un corrimiento al rojo de 258 nm. Es evidente que la carbomerización no solo genera la reducción de la brecha energética, sino también induce la conformación de un espectro de absorción estructurado, que se discute más adelante.

Usualmente en macrociclos π -conjugados diferentes a *carbo*-bencenos se observan espectros de absorción amplios y sin estructura, una excepción a esto son las porfirinas cuyos espectros presentan dos bandas conocidas como banda de Soret (B) y banda Q [139]. En los *carbo*-bencenos la presencia de las bandas **M** y **S** se ha explicado parcialmente adoptando el modelo de 4 orbitales de Gouterman (ver panel derecho de la Figura 5.9) desarrollado originalmente para explicar las bandas Q y B en las porfirinas [39]. En este modelo las bandas de absorción se interpretan como combinaciones aditivas y substractivas de la excitación de los dos orbitales

moleculares ocupados de más alta energía HOMO y HOMO-1 (por sus siglas en inglés) a los dos orbitales moleculares desocupados de menor energía LUMO y LUMO+1 (por sus siglas en inglés).

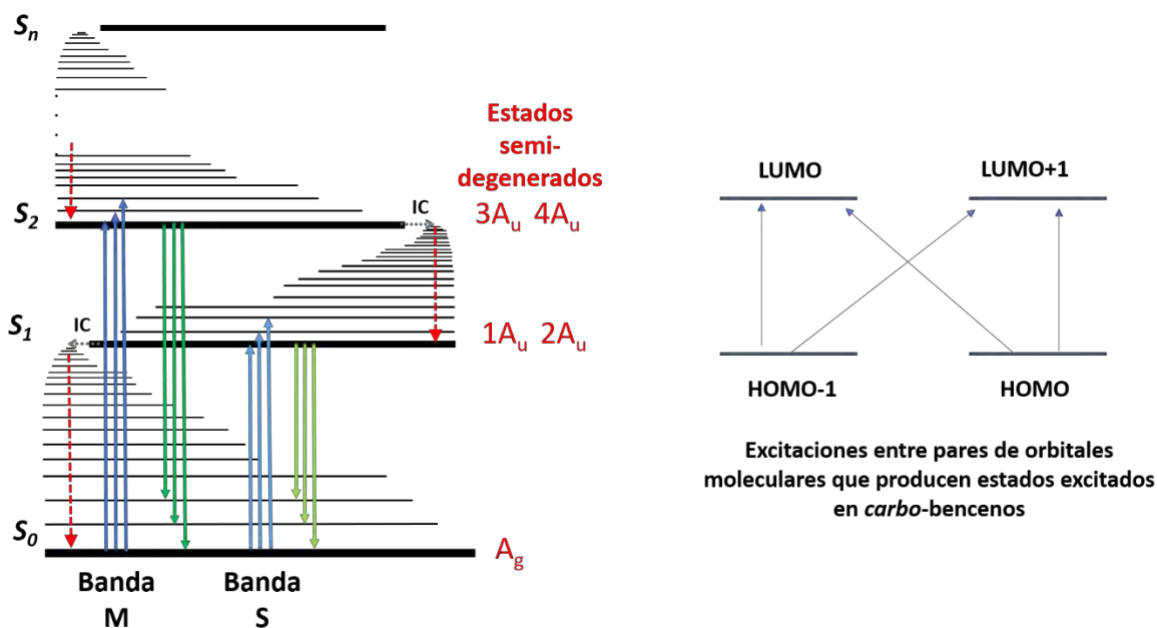


Figura 5.9 Diagrama de Jablonsky propuesto para el *carbo*-benceno **2a** y modelo de 4 orbitales de Gouterman usado para explicar el espectro de absorción.

Por otra parte, al analizar los espectros de fotoluminiscencia (FL) de **2P** y **2a**, es de notar que al excitar **2P** en su banda principal (350 nm) el espectro de FL presenta un desplazamiento de Stokes de 36 nm (ver Figura 5.8 a, línea gris con puntos); mientras que para **2a**, al excitar en la banda principal de 497 nm, se ve una amplia banda de FL distorsionada por los efectos de reabsorción de la banda S. La reabsorción se encuentra presente siempre en los espectros de FL debido a su alto ϵ y poca emisión; sin embargo, es de notar que los decaimientos radiativos ocurren no solo a longitudes de onda mayores que la banda S sino que también a longitudes de onda menores (ver Figura 5.8 b, línea gris con puntos).

El empalme de los espectros de excitación y el espectro de absorción en **2a** mostrado en la Figura 5.8 b indica la contribución de las bandas **M** y **S** en la FL. Además, la

presencia de FL a longitudes de onda con poco corrimiento respecto a la excitación implica cambios geométricos pequeños entre el estado excitado y el estado base molecular, lo cual es de esperarse considerando que el anillo de *carbo*-benceno tiende a ser plano y rígido, aunque su nivel de aromaticidad le confiere cierta flexibilidad. El observar FL a longitudes de onda inmediatas a la excitación de la banda **M** es contrario a la regla de Kasha [140] en la que se asume que si la excitación genera población en el singulete S_2 , la FL proveniente de transiciones desde estados superiores al estado S_1 no debería ocurrir. No obstante, debe mencionarse que el fenómeno de FL de estados excitados superiores ($S_2 \rightarrow S_0$), aunque viola la regla de Kasha, ha sido observado algunas pocas veces en compuestos de bajo peso molecular [141], y también ha sido reportado en macrociclos como los anulenos [142]. Una explicación ampliamente aceptada para la emisión $S_2 \rightarrow S_0$ en moléculas orgánicas es que ésta puede ocurrir cuando la diferencia de energía $\Delta E(S_2-S_1)$ es lo suficientemente grande de manera que se reduce el factor de Franck-Condon [143], tal que la tasa de transiciones de $S_2 \rightarrow S_0$ compiten con la tasa de conversión interna (CI). Una molécula bien conocida por exhibir este fenómeno, el azuleno, presenta una $\Delta E(S_2-S_1) \sim 10\,000\text{ cm}^{-1}$ [141]; nótese que en comparación, **2a** presenta un $\Delta E(S_2-S_1) \sim 3\,673\text{ cm}^{-1}$.

Lo anterior sugiere que la FL de $S_2 \rightarrow S_0$ tiene su origen en la separación significativa entre las bandas **M** y **S**, que reducen la tasa de CI entre S_2 y S_1 . De esta manera, se puede concluir que la FL en los *carbo*-bencenos se origina simultáneamente por decaimientos desde el primer y segundo estado excitado, esto es, $S_1 \rightarrow S_0$ y $S_2 \rightarrow S_0$. El panel izquierdo de la Figura 5.9 muestra el modelo propuesto para el diagrama de Jablonsky que explicaría la FL en carbómeros.

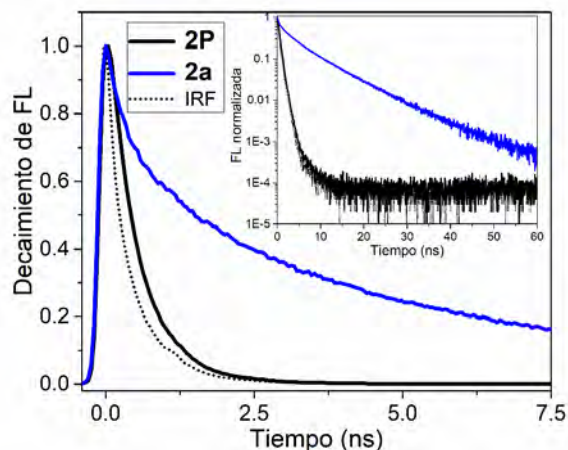


Figura 5.10 Mediciones del tiempo de vida de la fotoluminiscencia de **2a** (línea azul), **2P** (línea negra), y función de respuesta del instrumento (línea punteada). Inset: graficas en escala semilogarítmica.

Otro efecto del proceso de carbomerización se ve reflejado en el incremento de los tiempos de vida de la FL de **2a** en comparación con **2P**. En la Figura 5.10 se ve el decaimiento de la FL para **2P** (en negro) y **2a** (en azul), obtenidos por medio de la técnica de correlación temporal de conteo de fotones individuales (TCSPC por sus siglas en inglés). El tiempo de vida promedio obtenido para **2a** fue de 5.04 ns, mientras que para **2P** fue de 1.02 ns, siendo este valor del orden de la función de respuesta del instrumento. Debido a que el tiempo de vida de los sistemas estudiados es del orden de la resolución temporal de la técnica, no fue posible observar dependencia de la FL en función de la longitud de onda de emisión; dentro del modelo propuesto en el diagrama de Jablonsky, se esperaban dos decaimientos radiativos desde los estados S_2 y S_1 , en principio con distintos tiempos de vida. Sin embargo una posible explicación al incremento del tiempo de vida promedio en **2a** se relaciona con el proceso de carbomerización el cual al generar múltiples caminos de transferencia de energía genera una interferencia del decaimiento preferencial [144]

Por otra parte, la Figura 5.11 presenta los espectros de absorción para otros carbómeros de diferentes estructuras que son las moléculas **MC92** y **CBD425**. El espectro de **MC92** (línea roja) se caracteriza por tener su máximo de absorción en 512

nm correspondiente a la banda **M**, en tanto que aparece un pico secundario en 549 nm, asociado a la banda **S** y además otros dos hombros alrededor de 570 nm y 600 nm. En **MC92** el pico secundario a 549 nm coincide con el correspondiente hombro observado en esa región espectral para **2a**. Las similitudes y diferencias en los espectros de **2a** y **MC92** son propias de sus respectivas estructuras, cuadropolar y octupolar, respectivamente, y del hecho de que el tipo de excitaciones (ver Figura 5.9) que se pueden producir en estas moléculas son similares. Destaca el hecho de que en **MC92** hay un corrimiento hacia el azul de la banda **M**.

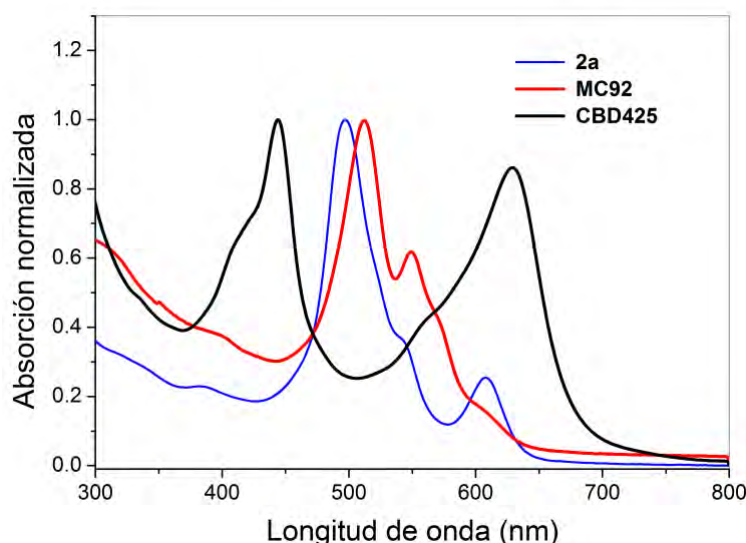


Figura 5.11 Espectros de absorción de **MC92** y **CBD425**. Para propósitos comparativos se incluye el espectro de **2a**.

En contraste, el espectro de absorción del *carbo*-quinoide **CBD425**, presenta dos bandas centradas en 440 nm y 630 nm, en similitud a los *carbo*-bencenos estas bandas pueden estar asociadas a las bandas **M** y **S** mencionadas con anterioridad; la particularidad de su espectro y la separación de las bandas se debe a que dicha molécula no presenta una aromaticidad completa, sino que se determina como un sistema pro-aromático, lo que implica que puede pasar a otro estado estable cuyo compuesto resultante sea aromático, siendo este un *carbo*-benceno [135].

5.2.2 Espectroscopia no lineal de absorción de dos fotones (TPA) de 2P y 2a

Se presenta ahora el efecto que tiene la carbomerización sobre la polarizabilidad no lineal, que es de especial interés en este trabajo. Para determinar σ_{TPA} en **2P** se usó la técnica de emisión de fluorescencia por excitación de dos fotones (TPEF por sus siglas en inglés), ya que la molécula presenta una fluorescencia apreciable (eficiencia cuántica de 22%); además esta técnica presenta una mayor sensibilidad que *z-scan* en moléculas con σ_{TPA} pequeños como se espera sea el caso de **2P**. Los espectros de TPEF de **2P** fueron obtenidos en solución de THF con concentración de 8.43×10^{-5} M y excitando en el rango de 680 nm a 780 nm. A partir de los espectros de TPEF se determinaron los valores de σ_{TPA} a diferentes longitudes de onda, con lo que se obtuvo el espectro presentando en la Figura 5.12, los datos obtenidos se resumen también en la tabla 5.1.

Resultados Z-scan y TPEF de 2P y 2a			
Longitud de onda	2P σ_{TPA} (GM) (Z-scan)	2P σ_{TPA} (GM) (TPEF)	2a σ_{TPA} (GM) (Z-scan)
650			1430
680	507		721
690	137		
700	60		
710	100	112	487
720	115	109	727
730	91		680
740	365	94	635
750	213		749
760	124		
770	51		
780	9		
800			352
860			208
900			181
950			115

Tabla 5.1 σ_{TPA} de **2P** y **2a** obtenidos por la técnica de *z-scan* y *TPEF*.

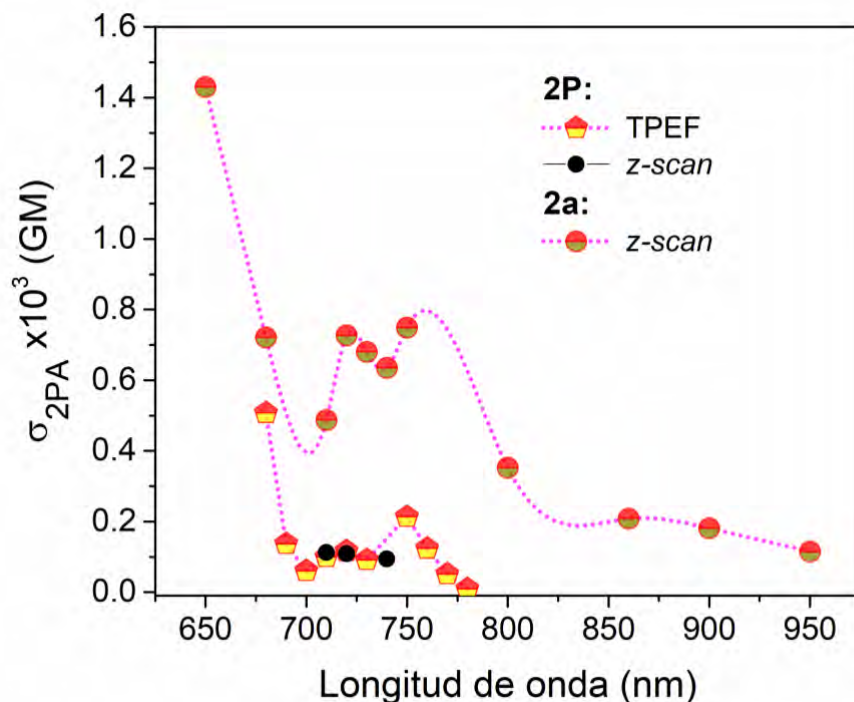


Figura 5.12 Espectros de las secciones transversales de TPA para **2P** (obtenido por TPEF y *z-scan*) y **2a** (obtenido por *z-scan*).

Para **2a** no fue posible obtener el valor de TPA por TPEF debido a su baja fluorescencia, por lo que el espectro de σ_{TPA} fue obtenido por medio de la técnica de *z-scan* en una solución de THF a 8.43×10^{-3} M en un rango de 650 nm a 950 nm (ver Figura 5.12, círculos). Para obtener una mejor comparación entre ambas moléculas también se obtuvo el valor de σ_{TPA} para **2P** en una solución de THF a 8.43×10^{-3} M por medio de *z-scan* en tres diferentes longitudes de onda (ver Figura 5.12, puntos negros).

Además de las mediciones de **2a** con *z-scan*, se obtuvieron también los valores de σ_{TPA} para **MC92** en un rango de 650 a 950 nm, con una concentración de 8.43×10^{-3} M en THF. Por otra parte, se trató de obtener la caracterización no lineal de **CBD425**, la cual generaba trazos de *z-scan* muy pronunciados. Aunque en un principio se pensó que esto significaba altas no linealidades, posteriormente se determinó que los trazos no eran del todo reproducibles. Analizando con cuidado la estabilidad de las

soluciones preparadas de **CBD425**, se determinó que este carbómero tiende a agregarse en solución por lo que muy posiblemente los trazos de *z-scan* resultaban de un artefacto de esparcimiento. Trabajando con una solución en la cual se cuidó el aspecto de la agregación, se logró obtener únicamente una medida a 800 nm con la concentración estimada de 1×10^{-2} M en THF (ver tabla 5.2).

Resultados Z-scan		
<i>Longitud de onda</i>	<i>MC92</i> σ_{TPA} (GM)	<i>CBD425</i> σ_{TPA} (GM)
650	370	
680	296	
710	220	
750	235	
800	409	850
860	190	
900	147	
950	143	

Tabla 5.2 σ_{TPA} de **MC92** y **CBD425** obtenidos por la técnica de *z-scan*.

De las mediciones de *z-scan* (Figura 5.12) observamos no linealidades mayores en **2a**, en comparación con **2P** hay un incremento de 7 veces en σ_{TPA} a longitudes de onda en el rango infrarrojo, la cual es la región de interés para aplicaciones. Los máximos valores de σ_{TPA} fueron de 506 GM para **2P** a 680 nm y 1430 GM para **2a** a 650nm. En comparación con otros macrociclos π -conjugados, el carbómero **2a** presenta valores no lineales intermedios; por ejemplo, en los oligotiofenos gigantes se encontraron valores de 209 y 598 GM para sistemas con 72 o 180 electrones π [123]. Revisando los estados excitados por transiciones de dos fotones, se puede notar que la energía necesaria para excitar **2a** por TPA es mayor que la energía correspondiente a la transición de un fotón de la banda **M**, el desplazamiento hacia el azul de la resonancia de TPA respecto a la de un fotón es de esperar en moléculas simétricas como **2a**, ya que usualmente las transiciones de dos y un fotón son excluyentes según la regla de Laporte [143].

El máximo de σ_{TPA} en **2a** se da en el visible. Es deseable desplazar el máximo de las no linealidades de ese tipo de *carbo*-bencenos de estructura cuadrupolar hacia longitudes de onda más largas. Una estrategia para incrementar la no linealidad en longitudes en el infrarrojo es reducir la simetría del *carbo*-benceno modificando las posiciones de los sustituyentes del núcleo, anteriormente esta estrategia fue aplicada con otros macrociclos para acercar los estados de energía de TPA con los estados energéticos de un fotón [145]. En consecuencia, de nuestros resultados se concluye que para futuros diseños de series de *carbo*-bencenos cuadrupolares se tratará de reducir la simetría molecular.

En **MC92** se notan valores similares de σ_{TPA} a los de **2a** entre 800-950 nm. Para un sistema octupolar cuya estructura química es similar a la de **2a** se esperaba un incremento de σ_{TPA} . Es posible que los valores menores a los esperados en un sistema octupolar se deba a la presencia de contaminantes en la molécula, ya que en los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) se observaron remanentes del material precursor.

Dadas las características de la respuesta no lineal del *carbo*-benceno **2a**, se implementó una demostración del uso de sus propiedades de TPA para limitación óptica. La limitación óptica tiene aplicaciones de utilidad para la protección de sensores, elementos ópticos y el ojo humano. Las mediciones se realizaron a 800 nm con pulsos de 80 fs e intensidades de 0.1 a 250 GW/cm². Aún con energías menores a 20 GW/cm², **2a** presenta desviaciones del régimen lineal llegando a un máximo de desviación a 60 GW/cm² (ver Figura 5.13), para intensidades del orden de 250 GW/cm² ningún daño o degradación fue observado en la muestra, convirtiendo a **2a** en un material apropiado para controlar el daño óptico.

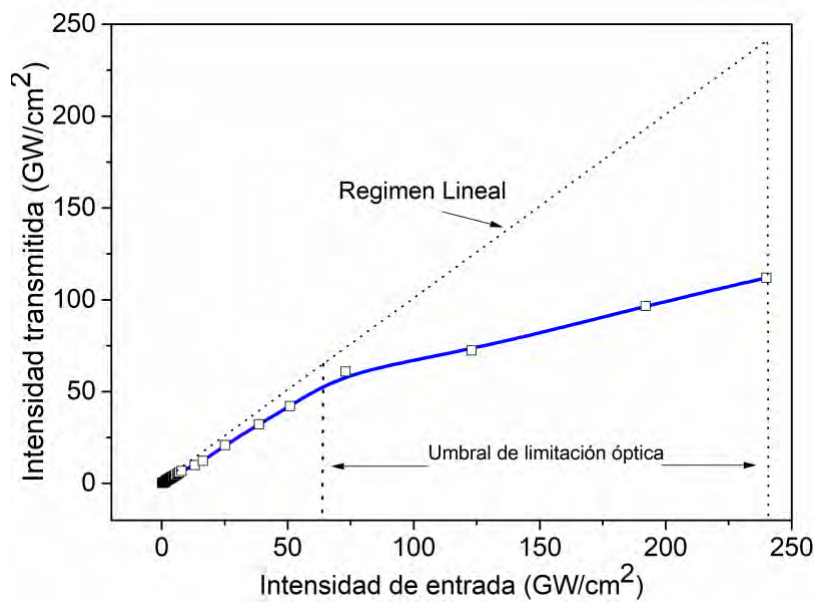


Figura 5.13 Limitación óptica de **2a** a 800 nm.

5.3 Fotodinámica de **2a**, **MC92** y **CBD425**

Se usó TA para conocer la dinámica de los estados excitados de los carbómeros. Se destaca que esta es la primera vez que se resuelve temporalmente la dinámica de estados excitados en un carbómero. No existen reportes previos en este respecto.

Inicialmente la fotodinámica de **2a** fue obtenida con el sistema de TA diseñado en el CIO (ver capítulo 2). La región de sensado con el haz de prueba de SC corresponde al rango de 430-650 nm, la muestra fue bombeada a 400 nm, con una potencia promedio de 8 mW y una muestra a concentración de 8.4×10^{-5} M. La figura 5.14 muestra el trazo espectral de TA obtenido al tiempo de retardo de 0 ps, igualmente en las figuras 5.15 y 5.16 se presenta la fotodinámica de **MC92** y **CBD425** obtenidos bajo las mismas condiciones que para **2a**. En particular en la figura 5.14 para **2a** se aprecian a 500 nm y 630 nm valles negativos, que coinciden con los picos de absorción de las bandas **M** y **S** de **2a**, por lo que estas señales se asocian a un efecto de blanqueamiento del estado basal en la muestra.

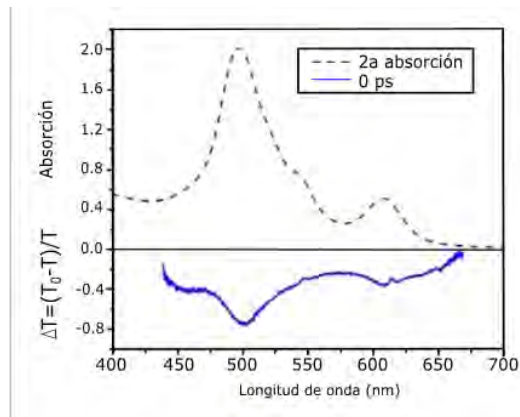


Figura 5.14 Espectro de absorción y de absorción transiente a 0 ps de retardo para **2a** con bombeo a 400nm.

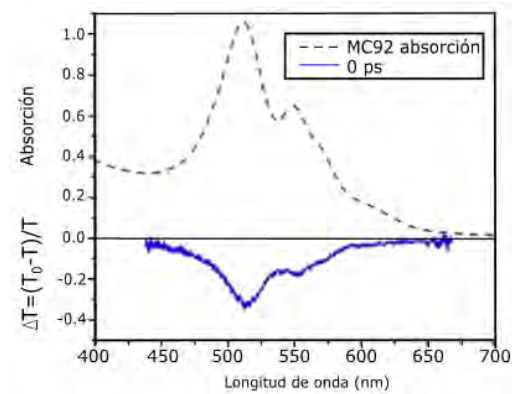


Figura 5.15 Espectro de absorción y de absorción transiente a 0 ps de retardo para **MC92** con bombeo a 400nm.

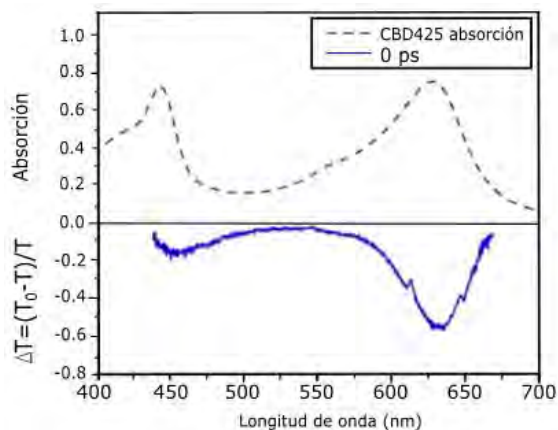


Figura 5.16 Espectro de absorción y de absorción transiente a 0 ps de retardo para **CBD425** con bombeo a 400nm.

En las figuras 5.15 y 5.16 de igual manera se puede observar blanqueo en las regiones que coinciden con las bandas de absorción correspondientes para **MC92** y **CBD425**,

el lograr observar la reproducción de la estructura del espectro de absorción es un buen indicativo de la presencia de la señal de TA.

Cabe mencionar que las señales obtenidas con el sistema de TA del CIO, como la presentada en la Figura 5.14, 5.15 y 5.16, son señales adquiridas durante el proceso de desarrollo del sistema. Lamentablemente debido a la pandemia no fue posible realizar nuevas mediciones en las moléculas con el sistema de TA en su estado actual. No obstante, las señales obtenidas son una buena demostración del funcionamiento correcto del sistema previo a la pandemia.

Los datos obtenidos para **2a** con el sistema de TA desarrollado en el CIO fueron corroborados con un sistema comercial. Las Figuras 5.17 y 5.18 muestran los mapas bidimensionales de TA para el *carbo*-benceno bombeado a 430 y 500 nm, respectivamente. Estos espectros fueron obtenidos con un sistema comercial HARPIA Transient Absorption Spectrometer de Light Conversion. Estos datos fueron obtenidos en colaboración con el grupo anfitrión de una estancia sabática del Dr. Ramos Ortiz en el Georgia Institute of Technology. En los mapas bidimensionales podemos observar bandas negativas alrededor de 530 y 600 nm, coincidentes con el resultado mostrado en la Figura 5.14 el cual fue asociado al blanqueamiento de las bandas **M** y **S**. Observamos que entre los datos generados por el sistema implementado en el CIO y el sistema HARPIA existe una diferencia de aproximadamente 30 nm entre los picos de las bandas de blanqueamiento, debido quizá a diferencias de sensibilidad y resolución espectral entre nuestro sistema desarrollado en el CIO y el sistema comercial. Las Figuras 5.17 y 5.18 muestran la respuesta transiente de **2a** bombeada a 430 y 500 nm respectivamente, las señales presentan además de las bandas negativas observadas, bandas positivas, en el rojo e infrarrojo asociadas a la absorción de estados excitados. En la Figura 5.19 en específico se presenta el mapa bidimensional de **2a** bombeado a 605nm, con 1.5 mW (en este caso la tasa de repetición del láser de bombeo es de 100 kHz); igualmente

que en los mapas anteriores observamos blanqueamiento desde 550 a 620 nm. El hecho de observar blanqueamiento en la banda **M**, al excitar la banda **S**, confirma el modelo de Jablonsky presentado en la sección 5.2.1, en el sentido que ambas bandas se originan a partir de un mismo estado basal; en otras palabras, la banda **M** se blanquea al excitar la banda **S**, y viceversa. En este sentido, una vez excitado el carbómero mediante la banda **M** o **S**, la dinámica de estados excitados es la misma. Esto confirma obviamente el proceso de CI y los decaimientos de S_2 a S_1 y S_1 a S_0 mostrados en el mencionado diagrama.

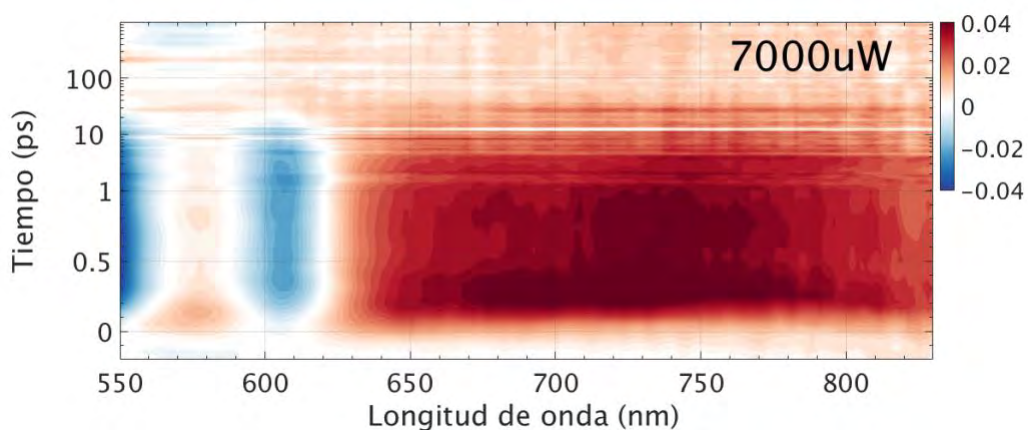


Figura 5.17 Mapa bidimensional de TA para **2a**, bombeo a 430 nm, potencia 7 mW. En 530 nm y 605 nm se observa blanqueamiento, mientras que de 570 a 580 nm y en la región de 630-830 nm se identifica absorción de estados excitados.

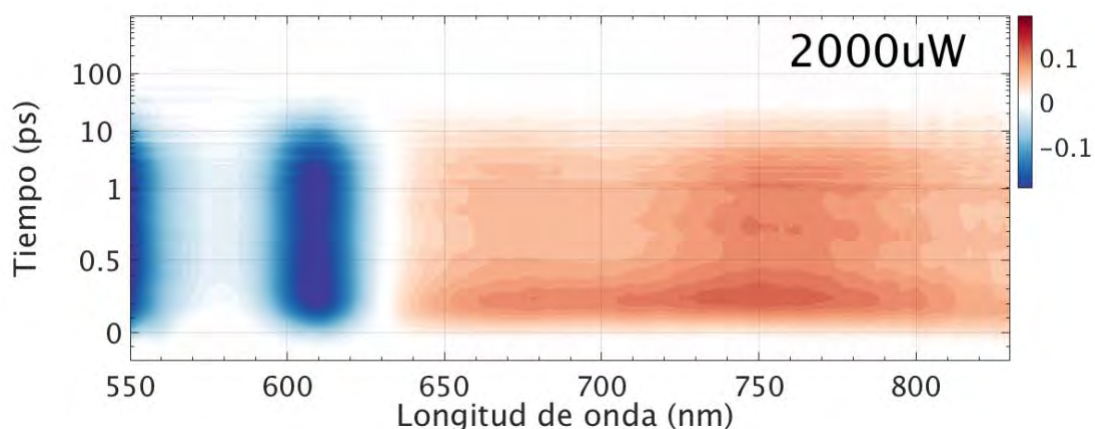


Figura 5.18 Mapa bidimensional de TA para **2a**, bombeo a 500 nm, potencia 2 mW. Se observa blanqueamiento en 530 nm y 605 nm, de 630-830 nm observamos absorción de estados excitados.

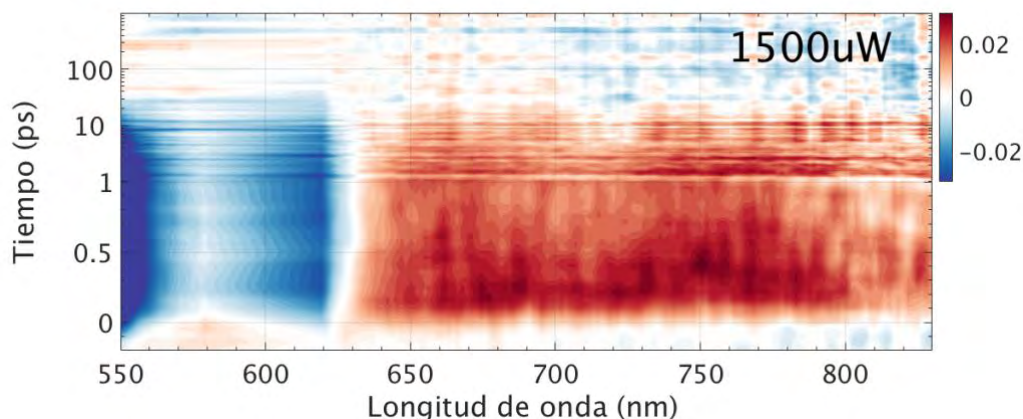


Figura 5.19 Mapa bidimensional de TA para **2a**, bombeo a 605 nm, potencia 1.5 mW. Se observa blanqueamiento en una banda de 550-605 nm, de 630-850 nm observamos absorción de estados excitados.

Para mayor detalle sobre la duración de los procesos involucrados en la Figura 5.20 se despliegan espectros de TA para diferentes tiempos de retardo τ para el caso en que **2a** es excitada a 500 nm. Se observa claramente como la banda de blanqueamiento correspondiente a 605 nm llega a un mínimo a 1 ps, al igual que la región de 630 a 850 nm; finalmente la señal de TA desaparece cerca de los 50 ps. Cabe mencionar que, si tomamos en cuenta que la excitación es un fenómeno prácticamente instantáneo, y si observamos los tiempos mencionados con anterioridad notamos un cierto retardo respecto al momento de la excitación, lo cual tiene que ver con la respuesta del sistema, ya que tenemos limitantes temporales como la duración de los pulsos y la dispersión del sistema, entre otros.

Prosiguiendo con la evolución temporal de **2a**, excitando a 500 nm, podemos notar el blanqueamiento en la región correspondiente a la banda M (ver Figura 5.19) donde la banda de 530 nm presenta la mayor señal de blanqueamiento, el hombro observado en 550 nm y la banda S (605 nm) en comparación presentan aproximadamente la misma magnitud de señal entre ellas.

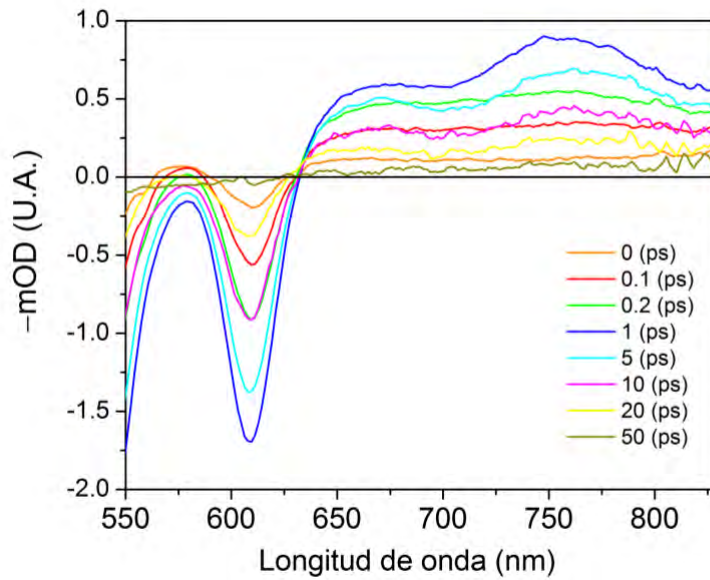


Fig. 5.20 Espectro de TA para **2a**, bombeo a 500 nm, potencia 2 mW. La señal de TA presenta el máximo crecimiento de su señal a 1 ps, regresando a su estado relajado a los 50 ps. Se observan tres bandas principales, una parcial en 550 nm, otra en 605 nm con señales negativas correspondientes con la banda **M** y **S** de **2a** y una banda ancha con señales positivas de 630-850 nm.

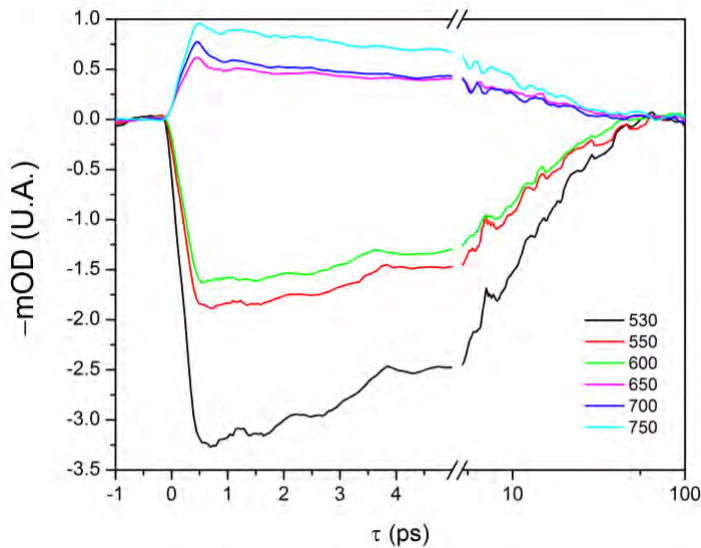


Figura 5.21 Evolución temporal de TA para **2a**, bombeo a 500 nm, potencia 2 mW. La señal de TA presenta un tiempo de relajación similar para las bandas de 530, 550 y 605 nm. Los estados excitados a 650, 700 y 750 nm regresan a su estado base al mismo tiempo que las bandas de blanqueamiento.

El tiempo de vida de la región de estados excitados observado en la región de 650-750 nm coincide con el tiempo de vida de la región de blanqueamiento, lo que indica un retorno de los estados excitados a su estado base alrededor de los 50 ps. El hecho de que el tiempo de vida de la banda de 530 nm tenga tiempo similar a las bandas de 550 nm y **S** es una buena confirmación del comportamiento concordante con el modelo de 4 orbitales de Gouterman, ya que sin importar el punto de excitación (banda **M** o **S**) el decaimiento será generado por los mismos estados.

Analizando como un todo los mapas bidimensionales (5.17-5.19) es de notar que al excitar en 430 nm tenemos ESA alrededor de 570 nm, este proceso se va reduciendo conforme modificamos la longitud de onda de excitación hasta volverse fotoblanqueado al excitar con 605 nm, este comportamiento puede basarse en los diferentes caminos de decaimiento generados por la carbomerización. Al tener una menor longitud de onda de excitación los estados excitados arriban a estados superiores, los cuales decaen por los mismos caminos preferenciales que los estados generados con una longitud de onda menor (y reforzado por el decaimiento de estados desde S_2 a S_0), esto con tiempos alrededor de los 10 ps. Es posible notar lo anterior con mayor claridad de la figura 5.20 donde las señales entre 1-10 ps contienen un pico pronunciado alrededor de 750 nm el cual puede estar relacionado con uno de los múltiples caminos de decaimiento generado en el carbómero, posteriormente a los 10 ps dicho pico se reduce hasta mezclarse con una banda mayor de ESA (630-850 nm) mencionada con anterioridad.

La creación de distintos caminos de decaimiento y el retardo generado por estos, puede visualizarse como una trampa temporal de electrones o también como una antena de electrones, de manera que estos quedan atraídos y retenidos temporalmente dentro del núcleo del carbómero, lo cual realza el fenómeno de TPA al incrementar la cantidad de electrones disponibles para ser excitados.

5.4 Conclusiones

Se realizó un estudio comparativo entre el *carbo*-benceno **2a** y su equivalente estructura química parental **2P**. De manera general, la caracterización lineal y no lineal de **2a** mostró que el proceso de carbomerización puede inducir un incremento en la polarizabilidad (ϵ) e hiperpolarizabilidad (σ_{TPA}) debido al incremento de la π -conjugación.

Igualmente se observó en su espectro de absorción como la presencia del anillo hexagonal en el esqueleto del *carbo*-benceno **2a** genera decaimientos radiativos simultáneos desde S_2 a S_0 y S_1 a S_0 . A su vez se demostró que el proceso de carbomerización extiende el tiempo de vida promedio de la fluorescencia, relacionado con la creación de diferentes caminos de decaimiento. También se mostró una de las posibles aplicaciones como material limitador óptico de los carbómeros al someter a **2a** a experimentos de limitación óptica, obteniendo una respuesta rápida de limitación aun a energías menores a 20 GW/cm^2 .

Finalizando con la fotodinámica de **2a** se observan los estados excitados generados y los posibles caminos de decaimiento, notando que independientemente de la excitación existe un camino predominante de decaimiento, generando con este retraso una función de trampa o antena de electrones siendo uno de los mayores efectos del núcleo.

Para terminar sería de interés el estudiar el efecto de realce o saturación de σ_{TPA} en los carbómeros con tamaños mayores a **2a**, por ejemplo, en nuevos *carbo*-bencenos cíclicos con 30 carbonos π -conjugados.

6. Conclusiones Generales

En el presente trabajo se realizó el estudio de las propiedades ópticas de varias familias de materiales π -conjugados con la intención de modificar y realzar sus propiedades tanto lineales como no lineales por medio de modificaciones en su estructura molecular por medio de un cambio en sus estructuras y sus sustituyentes, así como entender la relación estructura-propiedad.

En la familia de los complejos de rutenio se observó que se obtuvieron complejos cuya liberación de NO por medio de absorción de dos fotones es competitiva en comparación con moléculas reportadas dentro del estado del arte. También se estudió el efecto del aumento de la longitud de conjugación por medio de un incremento en los enlaces entre el núcleo de rutenio y sus sustituyentes observando el esperando incremento en la sección transversal de absorción de dos fotones σ_{TPA} . Sin embargo en estos complejos se observó una reducción en la eficiencia de liberación de NO (Φ_{NO}) conforme los complejos exhibían un aumento de σ_{TPA} , este punto anterior tendría que estudiarse a futuro con detenimiento para asegurar si existe una correlación entre ambos factores que limite la posible liberación de NO, además se observó un cierto nivel de saturación de σ_{TPA} en los complejos, ya que no se logró observar un incremento sustancial en σ_{TPA} al modificar los sustituyentes, lo cual se atribuye a las limitaciones de estos últimos.

En el grupo de los polímeros homoconjugados se realizó una caracterización de sus propiedades fotoluminiscentes y el estudio fotodinámico de estos polímeros. Fue posible notar los efectos de la modificación del núcleo y su efecto sobre la interacción en la cadena polimérica donde en el caso de **PMC300**, se observa un polímero altamente fluorescente causado por un núcleo que favorece la deslocalización electrónica por el contrario en **POH500** se observó un apagamiento de dicha fluorescencia causado por un núcleo que promueve la generación de estados excitados

los cuales decaen por procesos no radiativos. Igualmente, para el copolímero **POH496** se observó transferencia de energía tipo FRET, la cual es favorecida por el enlace de fenilisatina este último punto es de gran interés para la generación de polímeros que hagan uso de este fenómeno en aplicaciones biofotónicas, ya que el proceso de síntesis de estos polímeros es de un solo paso y en su mayoría poco tóxico.

Los carbómeros, el último grupo de materiales π -conjugados, son un grupo de nuevos materiales de los que se desconoce por completo sus características, para estos se realizó el estudio de las propiedades lineales y no lineales, en conjunto con el análisis de su fotodinámica. En específico se realizó una comparación directa entre un carbómero y su equivalente estructural sin expandir denominado molécula parental **2P**, de manera que fue posible elucidar los efectos del proceso de carbomerización, en específico como afecta el macroanillo central su fotodinámica y la sección transversal de absorción de dos fotones σ_{TPA} .

Se encontró que dicho proceso genera un incremento del espectro de absorción, relacionado a su conservación de la aromaticidad, la cual genera un comportamiento similar a lo observado en las porfirinas de manera que se obtiene emisión de niveles de energía superiores sin importar la excitación de acuerdo con el modelo de 4 niveles de Gouterman, lo anterior se confirmó por medio del análisis fotodinámico del carbómero donde se puede observar que el tiempo de decaimiento de las bandas denominadas **M** y **S**, es similar sin importar la longitud de onda de excitación, por lo que el decaimiento es generado por los mismos estados. Esto también va en concordancia con el incremento de la región de emisión de los carbómeros la cual es otra característica de estos sistemas. Para finalizar los carbómeros destacan por presentar una alta no linealidad favorecida por su longitud de conjugación debido a su gran tamaño, este último punto los vuelve elementos de interés para diversas aplicaciones mencionadas con anterioridad, una de ellas limitación óptica demostrada en esta tesis.

Finalmente la caracterización de los materiales π -conjugados dependió de la implementación de diversas técnicas y experimentos, por lo que para la realización de esta tesis fue necesaria la elaboración de los sistemas para la caracterización óptica lineal, no lineal y fotodinámica, dichos sistemas fueron montados por el autor de esta tesis a lo largo del desarrollo del doctorado. Además, dichos sistemas quedan implementados dentro de los laboratorios del CIO para el uso común, destacando de entre estos sistemas el establecimiento de la técnica de absorción transiente de manera completamente funcional, únicamente faltando la automatización del sistema.

Para concluir este trabajo aporta a la comprensión de nuevos sistemas π -conjugados al caracterizar la relación estructura-propiedad y como esta se ve afectada al interactuar con diversos sustituyentes, de manera que este análisis sirve como guía para el desarrollo de nuevos materiales cuyas propiedades ópticas puedan ser sintonizadas, mejoradas o diseñadas con aplicaciones o funcionamientos específicos como transferencia de energía por resonancia (FRET), terapia fotodinámica por TPA, limitación óptica, entre otras, cumpliendo así con el objetivo propuesto para el trabajo de tesis desarrollado. Sin embargo la novedad de los materiales presentados en este proyecto permite visualizar una variedad de nuevos sistemas como lo serían carboquinoides diseñados en específico para TPA, o una nueva familia de polímeros que permitieran la generación de NO por FRET, permitiendo nuevas áreas de oportunidad para el desarrollo de materiales π -conjugados.

7. Referencias

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (16), 578–580 (1977).
2. U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, and V. M. Mirsky, "Conducting polymers in chemical sensors and arrays," *Anal. Chim. Acta* **614**(1), 1–26 (2008).
3. M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, sixth edit (Wiley, 2006).
4. C. S. Yannoni and T. C. Clarke, "Molecular geometry of cis- and trans-polyacetylene by nutation NMR spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **51**(13), 1191–1193 (1983).
5. H. S. Nalwa, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, 1st editio (CRC press, 1997).
6. D. S. C. and J. Zyss, ed., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (1987).
7. J. L. Oudar, "Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds," *J. Chem. Phys.* **67**(2), 446–457 (1977).
8. L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, and C. W. Spangler, "Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 2. A study of conjugation dependences," *J. Phys. Chem.* **95**(26), 10643–10652 (1991).
9. C. B. Gorman and S. R. Marder, "An investigation of the interrelationships between linear and nonlinear polarizabilities and bond-length alternation in conjugated organic molecules," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **90**(23), 11297–11301 (1993).
10. D. Lupo, "Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and Devices. Edited by J. Zyss, Academic Press, San Diego. CA 1994, XIII, 478 pp., hardcover, ISBN 0-12-784450-3," *Adv. Mater.* **7**(2), 248–249 (1995).
11. F. Bureš, "Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules," *RSC Adv.* **4**(102), 58826–58851 (2014).
12. O. V. Shulika and I. A. Sukhoivanov, "Contemporary optoelectronics: Materials, metamaterials and device applications," *Contemp. Optoelectron. Mater. Metamaterials Device Appl.* 1–232 (2015).
13. W. J. D. Prasad, Paras N., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (1992).
14. I. D. L. Albert, T. J. Marks, and M. A. Ratner, "Large Molecular Hyperpolarizabilities in "Push-Pull" Porphyrins. Molecular Planarity and Auxiliary Donor-Acceptor Effects," *Chem. Mater.* **10**(3), 753–762 (1998).
15. T.-D. Kim and K.-S. Lee, "D- π -A conjugated molecules for optoelectronic applications," *Macromol. Rapid Commun.* **36**(11), 943–958 (2015).
16. G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, and P. N. Prasad, "Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications," *Chem. Rev.* **108**(4), 1245–1330 (2008).
17. R. W. Boyd, "Molecular Origin of the Nonlinear Optical Response," in *Nonlinear*

- Optics* (2008).
18. R. H. Stolen and A. Ashkin, "Optical Kerr effect in glass waveguide," *Appl. Phys. Lett.* **22**(6), 294–296 (1973).
 19. J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.* **68**(22), 3120–3122 (1996).
 20. A. Diaspro and G. Chirico, "Two-photon excitation microscopy," *Adv. Imaging Electron Phys.* **126**, 399–429 (2003).
 21. J. Cheng, K. He, Z. Shen, G. Zhang, Y. Yu, and J. Hu, "Nitric Oxide (NO)-Releasing Macromolecules: Rational Design and Biomedical Applications," *Front. Chem.* **7**(7), 1–8 (2019).
 22. M. A. Camacho, A. K. Kar, B. S. Wherrett, M. Bakarezos, R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, H. Kasai, and H. Nakanishi, "All-optical switching potentiality in Fabry-Perot devices containing poly-DCHD," *Opt. Commun.* **251**(4–6), 376–387 (2005).
 23. B. L. Yu, A. B. Bykov, T. Qiu, P. P. Ho, R. R. Alfano, and N. Borrelli, "Femtosecond optical Kerr shutter using lead-bismuth-gallium oxide glass," *Opt. Commun.* **215**(4–6), 407–411 (2003).
 24. R. Rangel-Rojo, H. Matsuda, H. Kasai, and H. Nakanishi, "Resonant nonlinearities in an organic material: Irradiance dependence," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. B Nonlinear Opt.* **25**(1–4), 379–384 (2000).
 25. D. Peralta-Domínguez, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, D. Luna-Moreno, M. Ortiz-Gutierrez, and V. Barba, "A Schiff base derivative used as sensor of copper through colorimetric and surface plasmon resonance techniques," *Sensors Actuators, B Chem.* **225**, 221–227 (2016).
 26. D. Peralta-Domínguez, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortiz, J. L. Maldonado, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, and N. Farfán, "A Schiff base derivative from cinnamaldehyde for colorimetric detection of Ni²⁺ in water," *Sensors Actuators, B Chem.* **207**(PartA), 511–517 (2015).
 27. S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells* (2007), **107**(4).
 28. M. Helgesen, M. Jørgensen, T. D. Nielsen, and F. C. Krebs, "19 - Printed polymer solar cells," in *Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials*, M. Prudenziati and J. B. T.-P. F. Hormadaly, eds. (Woodhead Publishing, 2012), pp. 550–574.
 29. H. Pfeiffer, A. Rojas, J. Niesel, and U. Schatzschneider, "Sonogashira and "click" reactions for the N-terminal and side-chain functionalization of peptides with [Mn(CO)₃(tpm)]⁺-based CO releasing molecules (tpm = tris(pyrazolyl)methane)," *Dalt. Trans.* (22), 4292–4298 (2009).
 30. L. Zayat, O. Filevich, L. M. Baraldo, and R. Etchenique, "Ruthenium polypyridyl phototriggers: From beginnings to perspectives," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **371**(1995), (2013).
 31. J. D. Knoll and C. Turro, "Control and utilization of ruthenium and rhodium metal complex excited states for photoactivated cancer therapy," *Coord. Chem. Rev.* **282–283**, 110–126 (2015).

32. A. K. Renfrew, "Transition metal complexes with bioactive ligands: Mechanisms for selective ligand release and applications for drug delivery," *Metallomics* **6**(8), 1324–1335 (2014).
33. F. A. Carey and R. C. Atkins, "Study guide and Solution manual: Organic Chemistry," 823 (2000).
34. K. Takagi, K. Yamauchi, and H. Murakata, "Halogen-Bonding-Mediated and Controlled Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether: Expanding the Catalytic Scope of 2-Iodoimidazolium Salts," *Chem. - A Eur. J.* **23**(40), 9495–9500 (2017).
35. S. Romero-Servin, L. A. Lozano-Hernández, J. L. Maldonado, R. Carriles, G. Ramos-Ortíz, E. Pérez-Gutiérrez, U. Scherf, and M. G. Zolotukhin, "Light emission properties of a cross-conjugated fluorene polymer: Demonstration of its use in electroluminescence and lasing devices," *Polymers (Basel)*. **8**(2), 1-12 (2016).
36. J. Rodríguez-Romero, L. Aparicio-Ixta, M. Rodríguez, G. Ramos-Ortíz, J. L. Maldonado, A. Jiménez-Sánchez, N. Farfán, and R. Santillan, "Synthesis, chemicoptical characterization and solvent interaction effect of novel fluorene-chromophores with DeAeD structure," *Dye. Pigment.* **98**(1), 31–41 (2013).
37. L. Aparicio-Ixta, G. Ramos-Ortiz, J. L. Pichardo-Molina, J. L. Maldonado, M. Rodríguez, V. M. Tellez-Lopez, D. Martinez-Fong, M. G. Zolotukhin, S. Fomine, M. A. Meneses-Nava, and O. Barbosa-García, "Two-photon excited fluorescence of silica nanoparticles loaded with a fluorene-based monomer and its cross-conjugated polymer: Their application to cell imaging," *Nanoscale* **4**(24), 7751–7759 (2012).
38. R. Chauvin, "'Carbomers". I. A general concept of expanded molecules," *Tetrahedron Lett.* **36**(3), 397–400 (1995).
39. I. Baglai, M. De Anda-Villa, R. M. Barba-Barba, C. Poidevin, G. Ramos-Ortíz, V. Maraval, C. Lepetit, N. Saffon-Merceron, J.-L. Maldonado, and R. Chauvin, "Difluorenyl carbo-Benzenes: Synthesis, Electronic Structure, and Two-Photon Absorption Properties of Hydrocarbon Quadrupolar Chromophores," *Chem. - A Eur. J.* **21**(40), (2015).
40. K. Cocq, C. Lepetit, V. Maraval, and R. Chauvin, "'Carbo-aromaticity" and novel carbo-aromatic compounds," *Chem. Soc. Rev.* **44**(18), 6535–6559 (2015).
41. E. W. V. Stryland and M. Sheik-Bahae, *Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities* (1998).
42. R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, M. Baba, M. Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, and H. Kuroda, "Nonlinear refraction in CS₂," *Appl. Phys. B* **78**(3–4), 433–438 (2004).
43. C. Würth, M. G. González, R. Niessner, U. Panne, C. Haisch, and U. R. Genger, "Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods - Providing the basis for fluorescence quantum yield standards," *Talanta* **90**, 30–37 (2012).
44. J. Cabanillas-Gonzalez, G. Grancini, and G. Lanzani, "Pump-probe spectroscopy in organic semiconductors: Monitoring fundamental processes of relevance in optoelectronics," *Adv. Mater.* **23**(46), 5468–5485 (2011).
45. R. R. Alfano and S. L. Shapiro, "Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses," *Phys. Rev. Lett.* **24**(11), 592–594 (1970).

46. A. Labruyère, A. Tonello, V. Couderc, G. Huss, and P. Leproux, "Compact supercontinuum sources and their biomedical applications," *Opt. Fiber Technol.* **18**(5), 375–378 (2012).
47. H. Hundertmark, S. Rammler, T. Wilken, R. Holzwarth, T. W. Hänsch, and P. S. J. Russell, "Octave-spanning supercontinuum generated in SF₆-glass PCF by a 1060 nm mode-locked fibre laser delivering 20 pJ per pulse," **17**(3), 1919–1924 (2009).
48. C. Xia, M. Kumar, O. P. Kulkarni, M. N. Islam, F. L. Terry, and M. J. Freeman, "in ZBLAN fluoride fibers by nanosecond diode pumping," **31**(17), 2553–2555 (2006).
49. J. H. V. Price, T. M. Monro, H. Ebendorff-Heidepriem, F. Poletti, P. Horak, V. Finazzi, J. Y. Y. Leong, P. Petropoulos, J. C. Flanagan, G. Brambilla, X. Feng, and D. J. Richardson, "Mid-IR supercontinuum generation from nonsilica microstructured optical fibers," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **13**(3), 738–749 (2007).
50. Robert R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source* (Springer New York, 1989).
51. F. Shimizu, "Frequency broadening in liquids by a short light pulse," *Phys. Rev. Lett.* **19**(19), 1097–1100 (1967).
52. R. H. Stolen and C. Lin, "Self-phase-modulation in silica optical fibers," *Phys. Rev. A* **17**(4), 1448–1453 (1978).
53. R. R. Alfano and S. L. Shapiro, "Emission in the region 4000 to 7000 via four-photon coupling in glass," *Phys. Rev. Lett.* **24**(11), 584–587 (1970).
54. M. R. Topp, P. M. Rentzepis, and R. P. Jones, "Time-resolved absorption spectroscopy in the 10-12 -sec range," *J. Appl. Phys.* **42**(9), 3415–3419 (1971).
55. L. Mazur, R. Kolkowski, K. Matczyszyn, F. Mathevet, P. Rannou, A. J. Attias, and M. Samoc, "Spectral dependence of nonlinear absorption and refraction in terthiophene-based organic semiconductors," *Opt. Mater. (Amst.)* **34**(10), 1682–1685 (2012).
56. N. Tamai, T. Saika, T. Shimidzu, and M. Irie, "Femtosecond dynamics of a thiophene oligomer with a photoswitch by transient absorption spectroscopy," *J. Phys. Chem.* **100**(12), 4689–4692 (1996).
57. J.-P. Yang, W. Paa, and S. Rentsch, "Femtosecond investigations of photophysics of ultrafast intersystem crossing in terthiophene by wavelength dependent excitation," *Chem. Phys. Lett.* **320**(5–6), 665–672 (2000).
58. J. B. Dattilo and R. G. Makhoul, "The role of nitric oxide in vascular biology and pathobiology," *Ann. Vasc. Surg.* **11**(3), 307–314 (1997).
59. S. Singh and A. K. Gupta, "Nitric oxide: Role in tumour biology and iNOS/NO-based anticancer therapies," *Cancer Chemother. Pharmacol.* **67**(6), 1211–1224 (2011).
60. P. C. Ford, "Photochemical delivery of nitric oxide," *Nitric Oxide - Biol. Chem.* **34**, 56–64 (2013).
61. V. Rapozzi, E. Della Pietra, S. Zorzet, M. Zacchigna, B. Bonavida, and L. E. Xodo, "Nitric oxide-mediated activity in anti-cancer photodynamic therapy," *Nitric Oxide - Biol. Chem.* **30**(2), 26–35 (2013).
62. D. Park, G. Saravanakumar, and W. J. Kim, "Nitric Oxide-Releasing Functional Nanomaterials for Anticancer Therapy," in *Therapeutic Application of Nitric Oxide in Cancer and Inflammatory Disorders* (Elsevier, 2019), pp. 191–218.
63. D. Olender, J. Żwawiak, and L. Zaprutko, "Multidirectional efficacy of biologically

- active nitro compounds included in medicines," *Pharmaceuticals* **11**(2), (2018).
64. L. K. Keefer, "Fifty years of diazeniumdiolate research. from laboratory curiosity to broad-spectrum biomedical advances," *ACS Chem. Biol.* **6**(11), 1147–1155 (2011).
 65. C. Daniel and C. Gourlaouen, "Structural and Optical Properties of Metal-Nitrosyl Complexes †," **5**, (2019).
 66. E. D. Sternberg, D. Dolphin, and C. Brückner, "Porphyrin-based photosensitizers for use in photodynamic therapy," *Tetrahedron* **54**(17), 4151–4202 (1998).
 67. R. Weinstain, T. Slanina, D. Kand, and P. Klán, "Visible-to-NIR-Light Activated Release: From Small Molecules to Nanomaterials," *Chem. Rev.* (2020).
 68. E. Y. Zhou, H. J. Knox, C. J. Reinhardt, G. Partipilo, M. J. Nilges, and J. Chan, "Near-Infrared Photoactivatable Nitric Oxide Donors with Integrated Photoacoustic Monitoring," *J. Am. Chem. Soc.* **140**(37), 11686–11697 (2018).
 69. N. Ieda, Y. Oka, T. Yoshihara, S. Tobita, T. Sasamori, M. Kawaguchi, and H. Nakagawa, "Structure-efficiency relationship of photoinduced electron transfer-triggered nitric oxide releasers," *Sci. Rep.* **9**(1), 1–8 (2019).
 70. N. Ieda, Y. Hotta, N. Miyata, K. Kimura, and H. Nakagawa, "Photomanipulation of vasodilation with a blue-light-controllable nitric oxide releaser," *J. Am. Chem. Soc.* **136**(19), 7085–7091 (2014).
 71. L. R. Makings and R. Y. Tsien, "Caged nitric oxide: Stable organic molecules from which nitric oxide can be photoreleased," *J. Biol. Chem.* **269**(9), 6282–6285 (1994).
 72. M. Blangetti, A. Fraix, L. Lazzarato, E. Marini, B. Rolando, F. Sodano, R. Fruttero, A. Gasco, and S. Sortino, "A Nonmetal-Containing Nitric Oxide Donor Activated with Single-Photon Green Light," *Chem. - A Eur. J.* **23**(38), 9026–9029 (2017).
 73. K. Hishikawa, H. Nakagawa, T. Furuta, K. Fukuhara, H. Tsumoto, T. Suzuki, and N. Miyata, "Photoinduced nitric oxide release from a hindered nitrobenzene derivative by two-photon excitation," *J. Am. Chem. Soc.* **131**(22), 7488–7489 (2009).
 74. H. Nakagawa, K. Hishikawa, K. Eto, N. Ieda, T. Namikawa, K. Kamada, T. Suzuki, N. Miyata, and J. I. Nabekura, "Fine spatiotemporal control of nitric oxide release by infrared pulse-laser irradiation of a photolabile donor," *ACS Chem. Biol.* **8**(11), 2493–2500 (2013).
 75. A. D. Ostrowski, R. O. Absalonson, M. A. De Leo, G. Wu, J. G. Pavlovich, J. Adamson, B. Azhar, A. V. Iretskii, I. L. Megson, and P. C. Ford, "Correction to Photochemistry of trans -Cr(cyclam)(ONO) 2 + , a Nitric Oxide Precursor ," *Inorg. Chem.* **50**(12), 5848–5848 (2011).
 76. F. DeRosa, X. Bu, and P. C. Ford, "Chromium(III) complexes for photochemical nitric oxide generation from coordinated nitrite: Synthesis and photochemistry of macrocyclic complexes with pendant chromophores, trans-[Cr(L)(ONO)₂]BF₄," *Inorg. Chem.* **44**(12), 4157–4165 (2005).
 77. A. D. Ostrowski, B. F. Lin, M. V. Tirrell, and P. C. Ford, "Liposome encapsulation of a photochemical NO precursor for controlled nitric oxide release and simultaneous fluorescence imaging," *Mol. Pharm.* **9**(10), 2950–2955 (2012).
 78. C. L. Conrado, J. L. Bourassa, C. Egler, S. Wecksler, and P. C. Ford, "Photochemical Investigation of Roussin ' s Red Salt Esters : Fe₂ (μ-SR)₂ (NO)₄," *Photochemistry* **42**(7), 2288–2293 (2003).

79. J. Bordini, D. L. Hughes, J. D. Da Motta Neto, and C. J. Da Cunha, "Nitric oxide photorelease from ruthenium salen complexes in aqueous and organic solutions," *Inorg. Chem.* **41**(21), 5410–5416 (2002).
80. C. F. Works, C. J. Jocher, G. D. Bart, X. Bu, and P. C. Ford, "Photochemical Nitric Oxide Precursors: Synthesis, Photochemistry, and Ligand Substitution Kinetics of Ruthenium Salen Nitrosyl and Ruthenium Salophen Nitrosyl Complexes1," **41**(14), 3728–3739 (2002).
81. S. Shin, J. Choe, Y. Park, D. Jeong, H. Song, Y. You, D. Seo, and J. Cho, "Artificial Control of Cell Signaling Using a Photocleavable Cobalt(III)–Nitrosyl Complex," *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**(30), 10126–10131 (2019).
82. L. Tan, H. Li, and X. Zhu, "Visible light-triggered nitric oxide release from near-infrared fluorescent nanospheric vehicles," *Analyst* **139**(13), 3398–3406 (2014).
83. L. Tan, A. Wan, X. Zhu, and H. Li, "Nitric oxide release triggered by two-photon excited photoluminescence of engineered nanomaterials," *Chem. Commun.* **50**(43), 5725–5728 (2014).
84. S. R. Weckler, A. Mikhailovsky, D. Korystov, F. Buller, R. Kannan, L. S. Tan, and P. C. Ford, "Single- and two-photon properties of a dye-derivatized roussin's red salt ester ($\text{Fe}_2(\mu\text{-RS})_2(\text{NO})_4$) with a large TPA cross section," *Inorg. Chem.* **46**(2), 395–402 (2007).
85. M. R. Ávila, A. F. León-rojas, P. G. Lacroix, I. Malfant, N. Farfán, R. Mhanna, R. Santillan, M. R. Ávila, A. F. León-rojas, P. G. Lacroix, and I. Malfant, "Two-Photon-Triggered NO Release via a Ruthenium – Nitrosyl Complex with a Star-Shaped Architecture To cite this version : HAL Id : hal-02948930 Two-Photon Triggered NO-Release Via a Ruthenium-Nitrosyl Complex With a Star-Shaped Architecture," (2020).
86. N. L. Fry and P. K. Mascharak, "Photoactive ruthenium nitrosyls as NO donors: How to sensitize them toward visible light," *Acc. Chem. Res.* **44**(4), 289–298 (2011).
87. S. R. Weckler, J. Hutchinson, and P. C. Ford, "Toward development of water soluble dye derivatized nitrosyl compounds for photochemical delivery of NO," *Inorg. Chem.* **45**(3), 1192–1200 (2006).
88. D. Neumann, A. D. Ostrowski, A. A. Mikhailovsky, R. O. Absalonson, G. F. Strouse, and P. C. Ford, "Quantum dot fluorescence quenching pathways with Cr(III) complexes. Photosensitized NO production from $\text{trans-Cr}(\text{cyclam})(\text{ONO})_2^+$," *J. Am. Chem. Soc.* **130**(1), 168–175 (2008).
89. M. R. Hamblin and T. N. Demidova, "Mechanisms of low level light therapy," *Mech. Low-Light Ther.* **6140**, 614001 (2006).
90. B. Chen, G. Chang, and L. Zhang, "Properties of fluorene derivatives: DFT investigation," in *Advanced Materials Research* (Trans Tech Publications Ltd, 2012), **532–533**, pp. 97–100.
91. A. Enriquez-Cabrera, I. Sasaki, V. Bukhanko, M. Tassé, S. Mallet-Ladeira, P. G. Lacroix, R. M. Barba-Barba, G. Ramos-Ortiz, N. Farfán, Z. Voitenko, and I. Malfant, "Replacing Two Chlorido Ligands by a Bipyridine Ligand in Ruthenium Nitrosyl Complexes with NO-Release Capabilities: A Comparative Study," *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1446–1456 (2017).

92. A. Enriquez-Cabrera, P. G. Lacroix, I. Sasaki, S. Mallet-Ladeira, N. Farfán, R. M. Barba-Barba, G. Ramos-Ortiz, and I. Malfant, "Comparison of Carbazole and Fluorene Donating Effects on the Two-Photon Absorption and Nitric Oxide Photorelease Capabilities of a Ruthenium–Nitrosyl Complex," *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 531–543 (2018).
93. M. Roose, I. Sasaki, V. Bukhanko, S. Mallet-Ladeira, R. M. Barba-Barba, G. Ramos-Ortiz, A. Enriquez-Cabrera, N. Farfán, P. G. Lacroix, and I. Malfant, "Nitric oxide photo-release from a ruthenium nitrosyl complex with a 4,4'-bisfluorenyl-2,2'-bipyridine ligand," *Polyhedron* **151**, 100–111 (2018).
94. R. Güntner, T. Farrell, U. Scherf, T. Miteva, A. Yasuda, and G. Nelles, "Novel rod-like fluorene-trimers exhibiting smectic LC mesophases," *J. Mater. Chem.* **14**(17), 2622–2626 (2004).
95. O. Mongin, L. Porrès, M. Charlot, C. Katan, and M. Blanchard-Desce, "Synthesis, fluorescence, and two-photon absorption of a series of elongated rodlike and banana-shaped quadrupolar fluorophores: A comprehensive study of structure-property relationships," *Chem. - A Eur. J.* **13**(5), 1481–1498 (2007).
96. M. Drobizhev, F. Meng, A. Rebane, Y. Stepanenko, E. Nickel, and C. W. Spangler, "Strong two-photon absorption in new asymmetrically substituted porphyrins: Interference between charge-transfer and intermediate-resonance pathways," *J. Phys. Chem. B* **110**(20), 9802–9814 (2006).
97. M. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, and C. Xu, "Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections," *Science*. **281**(5383), 1653–1656 (1998).
98. O. L. Gribkova, O. D. Omelchenko, A. R. Tameev, D. A. Lypenko, A. A. Nekrasov, O. Y. Posudievskii, V. G. Koshechko, and A. V. Vannikov, "The specific effect of graphene additives in polyaniline-based nanocomposite layers on performance characteristics of electroluminescent and photovoltaic devices," *High Energy Chem.* **50**(2), 134–138 (2016).
99. B. Philip, J. Xie, J. K. Abraham, and V. K. Varadan, "A new synthetic route to enhance polyaniline assembly on carbon nanotubes in tubular composites," *Smart Mater. Struct.* **13**(6), 13–17 (2004).
100. J. Lee, H. Kang, S. Kee, S. H. Lee, S. Y. Jeong, G. Kim, J. Kim, S. Hong, H. Back, and K. Lee, "Long-Term Stable Recombination Layer for Tandem Polymer Solar Cells Using Self-Doped Conducting Polymers," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**(9), 6144–6151 (2016).
101. E. M. J. Johansson, L. Yang, E. Gabrielsson, P. W. Lohse, G. Boschloo, L. Sun, and A. Hagfeldt, "Combining a small hole-conductor molecule for efficient dye regeneration and a hole-conducting polymer in a solid-state dye-sensitized solar cell," *J. Phys. Chem. C* **116**(34), 18070–18078 (2012).
102. Y. Hu, T. Zhao, P. Zhu, Y. Zhang, X. Liang, R. Sun, and C. P. Wong, "A printable and flexible conductive polymer composite with sandwich structure for stretchable conductor and strain sensor applications," *18th Int. Conf. Electron. Packag. Technol.*

- ICEPT 2017 1361–1365 (2017).
103. Y. Wang, C. Zhu, R. Pfattner, H. Yan, L. Jin, S. Chen, F. Molina-Lopez, F. Lissel, J. Liu, N. I. Rabiah, Z. Chen, J. W. Chung, C. Linder, M. F. Toney, B. Murmann, and Z. Bao, "A highly stretchable, transparent, and conductive polymer," *Sci. Adv.* **3**(3), 1–11 (2017).
 104. H. Yoon, "Current Trends in Sensors Based on Conducting Polymer Nanomaterials," *Nanomaterials* **3**(3), 524–549 (2013).
 105. J. Janata and M. Josowicz, "Conducting polymers in electronic chemical sensors," *Nat. Mater.* **2**(1), 19–24 (2003).
 106. A. J. Heeger, "Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *Rev. Mod. Phys.* **73**(3), 681–700 (2001).
 107. A. M. Saxman, R. Liepins, and M. Aldissi, "Polyacetylene: Its synthesis, doping and structure," *Prog. Polym. Sci.* **11**(1–2), 57–89 (1985).
 108. W. ten Hoeve and H. Wynberg, "Substituted 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''5''''2''''':5''''',2''''':5''''':5''''',2''''''',2'''''''''' - Undecithiophenes: The Longest Characterized Oligothiophenes," *J. Am. Chem. Soc.* **113**(15), 5887–5889 (1991).
 109. D. Tyler McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, "Conjugated polymer-based chemical sensors," *Chem. Rev.* **100**(7), 2537–2574 (2000).
 110. M. Urien, L. Bailly, L. Vignau, E. Cloutet, A. de Cuendias, G. Wantz, H. Cramail, L. Hirsch, and J.-P. Parneix, "Effect of the regioregularity of poly(3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices," *Polym. Int.* **57**(5), 764–769 (2008).
 111. A. D. Jenkins, R. F. T. Stepto, P. Kratochvíl, and U. W. Suter, "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)," *Pure Appl. Chem.* **68**(12), 2287–2311 (1996).
 112. H. J. Jiang, Z. Q. Gao, F. Liu, Q. D. Ling, W. Wei, and W. Huang, "Novel photoluminescent polymers containing fluorene and 2,4,6-triphenyl pyridine moieties: Effects of noncoplanar molecular architecture on the electro-optical properties of parent matrix," *Polymer (Guildf)*. **49**(20), 4369–4377 (2008).
 113. K. Nakazono, C. Yamashita, T. Ogawa, H. Iguchi, and T. Takata, "Synthesis and properties of pendant fluorene moiety-tethered aliphatic polycarbonates," *Polym. J.* **47**(5), 355–361 (2015).
 114. F. Huang, Y. Tian, C. Chen, Y. Cheng, A. C. Young, and A. K. Jen, "Cross-Conjugated Polymers with Large Two-Photon Absorption Cross-Sections for Metal Ion Sensing," 10673–10681 (2007).
 115. W. R. Algar, N. Hildebrandt, S. S. Vogel, and I. L. Medintz, "FRET as a biomolecular research tool — understanding its potential while avoiding pitfalls," *Nat. Methods* **16**(9), 815–829 (2019).
 116. S. Takenaka, "Application of naphthalene diimide in biotechnology," *Polym. J.* **53**(3), 415–427 (2021).
 117. D. Wu, W. Cheng, X. Ban, and J. Xia, "Cycloparaphenylenes (CPPs): An Overview of Synthesis, Properties, and Potential Applications," *Asian J. Org. Chem.* **7**(11), 2161–2181 (2018).

118. L. Leroyer, C. Lepetit, A. Rives, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, D. Kandaskalov, D. Kieffer, and R. Chauvin, "From hexaoxy-[6]pericyclines to carbo-cyclohexadienes, carbo-benzenes, and dihydro-carbo-benzenes: Synthesis, structure, and chromophoric and redox properties," *Chem. - A Eur. J.* **18**(11), 3226–3240 (2012).
119. E. M. Driggers, S. P. Hale, J. Lee, and N. K. Terrett, "The exploration of macrocycles for drug discovery - An underexploited structural class," *Nat. Rev. Drug Discov.* **7**(7), 608–624 (2008).
120. Y. Qin, X. Liu, P. P. Jia, L. Xu, and H. B. Yang, "BODIPY-based macrocycles," *Chem. Soc. Rev.* **49**(16), 5678–5703 (2020).
121. K. T. Mortensen, T. J. Osberger, T. A. King, H. F. Sore, and D. R. Spring, "Strategies for the Diversity-Oriented Synthesis of Macrocycles," *Chem. Rev.* **119**(17), 10288–10317 (2019).
122. V. N. Nemykin and R. G. Hadt, "Interpretation of the UV - Vis spectra of the meso (ferrocenyl)-containing porphyrins using a TDDFT approach: Is Gouterman's classic four-orbital model still in play?," *J. Phys. Chem. A* **114**(45), 12062–12066 (2010).
123. M. Iyoda and H. Shimizu, "Chem Soc Rev macrocycles," *Chem. Soc. Rev.* **44** (18) 6411-6424 (2015).
124. M. Iyoda, "Copper-mediated Aryl-Aryl couplings for the construction of oligophenylenes and related heteroaromatics," *Adv. Synth. Catal.* **351**(7–8), 984–998 (2009).
125. A. G. Martynov, E. A. Safonova, A. Y. Tsivadze, and Y. G. Gorbunova, "Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles," *Coord. Chem. Rev.* **387**, 325–347 (2019).
126. S. Kawano, M. Kato, S. Soumiya, M. Nakaya, J. Onoe, and K. Tanaka, "Columnar Liquid Crystals from a Giant Macrocycle Mesogen," *Angew. Chemie* **130**(1), 173–177 (2018).
127. S. Izumi, H. F. Higginbotham, A. Nyga, P. Stachelek, N. Tohnai, P. De Silva, P. Data, Y. Takeda, and S. Minakata, "Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor-Acceptor-Donor-Acceptor π -Conjugated Macrocycle for Organic Light-Emitting Diodes," *J. Am. Chem. Soc.* **142**(3), 1482–1491 (2020).
128. N. Sheng, B. Gu, B. Ren, J. Zhang, Y. Wang, J. Wang, and J. Sha, "A series of polycyclic aromatic hydrocarbon-substituted metal-free porphyrins: Substituent effect on two-photon absorption property," *Dye. Pigment.* **142**, 116–120 (2017).
129. A. Bhaskar, R. Guda, M. M. Haley, and T. Goodson, "Building symmetric two-dimensional two-photon materials," *J. Am. Chem. Soc.* **128**(43), 13972–13973 (2006).
130. Y. Yao, C. L. Hou, Z. S. Yang, G. Ran, L. Kang, C. Li, W. Zhang, J. Zhang, and J. L. Zhang, "Unusual near infrared (NIR) fluorescent palladium(ii) macrocyclic complexes containing M-C bonds with bioimaging capability," *Chem. Sci.* **10**(43), 10170–10178 (2019).
131. H. Gregolińska, M. Majewski, P. J. Chmielewski, J. Gregoliński, A. Chien, J. Zhou, Y. L. Wu, Y. J. Bae, M. R. Wasielewski, P. M. Zimmerman, and M. Stepień, "Fully Conjugated [4]Chrysaorene. Redox-Coupled Anion Binding in a Tetraradicaloid Macrocycle," *J. Am. Chem. Soc.* **140**(43), 14474–14480 (2018).

132. F. Toda, "ChemInform Abstract: Naphthocyclobutenes and Benzodicyclobutadienes: Synthesis in the Solid State and Anomalies in the Bond Lengths," *ChemInform* **31**(50), 1377-1386 (2010).
133. J. M. Kauffman, C. J. Kelley, A. Ghiorghis, E. Neister, and L. Armstrong, "Cyclic Ether Auxofluors on Oligophenylene Laser Dyes," *Laser Chem.* **8**(2-4), 335-348 (1988).
134. K. D. Belfield, S. Yao, and M. V Bondar, "Two-photon Absorbing Photonic Materials: From Fundamentals to Applications BT - Photoresponsive Polymers I," in S. R. Marder and K.-S. Lee, eds. (Springer Berlin Heidelberg, 2008), pp. 97-156.
135. D. Listunov, O. Hammerich, I. Caballero-Quintana, A. Poater, C. Barthes, C. Duhayon, M. H. Larsen, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, M. B. Nielsen, V. Maraval, and R. Chauvin, "Core carbo-mer of an Extended Tetrathiafulvalene: Redox-Controlled Reversible Conversion to a carbo-Benzenic Dication," *Chem. - A Eur. J.* **26**(47), 10707-10711 (2020).
136. M. Chamman, I. Caballero-Quintana, D. Barreiro-Argüelles, O. Amargós-Reyes, Y. Aidibi, B. Kauffmann, C. Duhayon, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, V. Maraval, and R. Chauvin, "Expanding the carbo-Benzene Chemical Space for Electron-Accepting Ability: Trifluorotolyl/Tertiobutyl Substitution Balance," *Helv. Chim. Acta* **102**(5), (2019).
137. A. Rives, I. Baglai, C. Barthes, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, A. Saquet, Z. Voitenko, Y. Volovenko, and R. Chauvin, "Carbo-cyclohexadienes vs. carbo-benzenes: Structure and conjugative properties," *Chem. Sci.* **6**(2), 1139-1149 (2015).
138. K. Cocq, V. Maraval, N. Saffon-Merceron, A. Saquet, C. Poidevin, C. Lepetit, and R. Chauvin, "Carbo -Quinoids: Stability and Reversible Redox-Proaromatic Character towards Carbo -Benzenes," *Angew. Chemie* **127**(9), 2741-2744 (2015).
139. M. Gouterman, "Spectra of porphyrins," *J. Mol. Spectrosc.* **6**(6), 138-163 (1961).
140. A. P. Demchenko, V. I. Tomin, and P. T. Chou, "Breaking the Kasha Rule for More Efficient Photochemistry," *Chem. Rev.* **117**(21), 13353-13381 (2017).
141. T. Itoh, "Fluorescence and phosphorescence from higher excited states of organic molecules," *Chem. Rev.* **112**(8), 4541-4568 (2012).
142. U. P. Wild, H. J. Griesser, and V. O. D. Tuan, "Urs P. WILD, Hans J. GRIESSER, VO DINH TUAN," (3), 450- 455 (1976).
143. V. P. Gupta, ed., *Principles and Applications of Quantum Chemistry - 1st Edition*, 1st editio (Academic Press, 2015).
144. L. Alfonso Hernandez, T. Nelson, M. F. Gelin, J. M. Lupton, S. Tretiak, and S. Fernandez-Alberti, "Interference of Interchromophoric Energy-Transfer Pathways in π -Conjugated Macrocycles," *J. Phys. Chem. Lett.* **7**(23), 4936-4944 (2016).
145. T. V. Esipova, H. J. Rivera-Jacquez, B. Weber, A. E. Masunov, and S. A. Vinogradov, "Two-Photon Absorbing Phosphorescent Metalloporphyrins: Effects of π -Extension and Peripheral Substitution," *J. Am. Chem. Soc.* **138**(48), 15648-15662 (2016).