



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ESTUDIO DE LA DINÁMICA ULTRARRÁPIDA DE ESTADOS  
EXCITÓNICOS SUPERIORES DE NANOCRISTALES DE CdSe

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. RAFAEL EDUARDO LÓPEZ ARTEAGA

TUTOR

Dr. Jorge Peón Peralta  
Instituto de Química

Ciudad de México, enero de 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTUDIO DE LA DINÁMICA ULTRARRÁPIDA DE ESTADOS  
EXCITÓNICOS SUPERIORES DE NANOCRISTALES DE CdSe**

**T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. RAFAEL EDUARDO LÓPEZ ARTEAGA**

**TUTOR  
Dr. Jorge Peón Peralta  
Instituto de Química**



Ciudad de México, enero de 2019

*“C’est le temps que tu as perdu pour ta rose qui fait ta rose si importante.”*

*Antoine de Saint-Exupéry*

*“...desea que sea largo el camino, lleno de aventuras, lleno de conocimientos.”*

*Constantino Kavafis*

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres María Fabiola y Vicente, a mis hermanos Francisco Vicente y Juan Pablo, por haber estado sin estar.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias Químicas y al Instituto de Química.

Al Dr. Jorge Peón Peralta por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

A los miembros del comité tutor: Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán y al Dr. Mayo Villagrán Muniz, por sus consejos y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Cesar Guarín y a mis compañeros del laboratorio: Luis Gutiérrez, Beatriz González, Andrea Cadena, Andrés Arroyo, Jesús Rodríguez, Mario González, Denhy Hernández y Leonardo Muñoz.

A los miembros del jurado: Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán, Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde, Dr. Tomás Rocha Rinza y Dra. Anna Kozina, por el tiempo dedicado a la lectura y por sus valiosas aportaciones y comentarios a esta tesis de investigación.

A Tere Pineda y Luis Díaz Alejo.

A Alejandro Velásquez, Alberto Ruíz y Ulises Cisneros.

A CONACYT por la beca de doctorado otorgada (Número de Becario: 257847), por el presupuesto asignado al proyecto de investigación de Fronteras de la Ciencia 179 y de Ciencia Básica 220392.

A PAPIIT-UNAM por el apoyo al proyecto IN208618.

A la Unidad de Cómputo y Tecnologías de la Información y Comunicación (UCTIC) del Instituto de Química por el apoyo en la instalación y mantenimiento del software Symphotime 64.

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

Los artículos derivados de la estancia doctoral son:

- Rafael López-Arteaga, Jorge Peón. “Ultrafast Photoluminescence Kinetics from Hot Excitonic States in CdSe Nanocrystals”. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122(46)*, 26698-26706

- Rafael López-Arteaga, Cesar A. Guarín, Jorge Peón. “Ultrafast Charge Transfer from Higher-Lying Excitonic States of CdSe Quantum Dots”. *En preparación*.
- Rafael López-Arteaga, José Jara-Cortés, Beatriz González, Andrea Cadena, Jesús Hernández-Trujillo, Jorge Peón. “Primary Ultrafast Photophysics of Nicotinamide and Derivatives”. *En Preparación*.
- Rafael López-Arteaga, José Jara-Cortés, Andrea Cadena, Beatriz González, Jesús Hernández-Trujillo, Jorge Peón. “Ultrafast Fluorescence Energy Transfer in Folded/Unfolded NADH”. *En Preparación*.
- Luis Gutiérrez-Arzaluz, Rafael López-Arteaga, Fernando Cortés-Guzmán, Jorge Peón. “Nitrated Fluorophore Formation upon Two-Photon Excitation of an Azide with Extended Conjugation”. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 9910-9919.
- Jesús Rodríguez-Romero, Cesar A. Guarín, Andrés Arroyo-Pieck, Luis Gutiérrez-Arzaluz, Rafael López-Arteaga, Fernando Cortés-Guzmán, Pedro Navarro, Jorge Peon. “Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group through a Nonlinear Optical Process”. *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 397-407. Portada
- María Karina Salomón-Flores, Cinthia Laura Hernández-Juárez, Joaquín Barroso-Flores, Diego Martínez-Otero, Rafael López-Arteaga, Jesús Valdés-Martínez, Alejandro Dorazco-Gonzalez. “Sensitive Fluorescent Chemosensor for Iodide Based on a Water-Soluble Cationic meso-Tetraarylporphyrin Salt”. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.127

Los resultados del proyecto de investigación se presentaron en:

UFO/OPUMA School 2017, SPIE UNAM Chapter, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Julio 2017.

Femto 13, The 13th Femtochemistry Conference, Frontiers of ultrafast phenomena in Chemistry, Biology and Physics, August 2017.

Simposios Internos del Instituto de Química del año 2015 al 2017.

Se contribuyó con la asesoría técnica de la tesis de licenciatura de Beatriz González Cano, titulada:

***ESTUDIO EXPERIMENTAL DE INTERSECCIONES CÓNICAS EN NICOTINAMIDA Y SUS ANÁLOGOS.***

## RESUMEN

Un material semiconductor (SC) tiene la capacidad de absorber un fotón y promover un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco con carga positiva en la BV. Este par de portadores de carga, junto con su interacción coulombica se denomina excitón. Cuando un excitón se encuentra en un material SC de tamaños nanométricos, tiene repercusiones en su función de onda y se ven afectadas las propiedades ópticas y electrónicas del material. Los nanocristales (NC) o puntos cuánticos de SC son materiales confinados en todas las dimensiones a tamaños nanométricos. Uno de los efectos del confinamiento del excitón es la aparición de estados discretos de energía, tanto de electrón como de hueco, en lugar de las BC y BV.

En NC de CdSe, la aparición de estados discretos ocurre en escalas de dos a diez nm de diámetro. La energía para promover el electrón al excitón de límite de banda  $1S_{3/2}1S$  (ELB) depende fuertemente del tamaño del NC. Los fotones en el espectro electromagnético visible e infrarrojo poseen la energía adecuada para promover esta transición. El espectro de absorción de los NC de CdSe es el resultado de múltiples transiciones excitónicas más energéticas (estados excitónicos superiores, EES) que también muestran una fuerte dependencia en el tamaño del NC.

El orden de los estados excitónicos es:  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$ ,  $1P_{3/2}1P$ ,  $2S_{1/2}1S$ ,  $3S_{1/2}1S$ , etc. de menor a mayor energía y siguiendo la aproximación de masa efectiva. Cuando en un NC se genera un excitón (ELB o EES), éste se puede recombinar mediante la emisión de fotoluminiscencia (FL). Estas dos propiedades, el amplio espectro de absorción y la emisión de FL, los han convertido en elementos esenciales en aplicaciones fotovoltaicas, marcadores fotoluminiscentes, sensores y como emisores de luz en diodos.

En NC de CdSe es posible generar EES con fotones ultravioleta. Estos se pueden relajar hacia el ELB en escalas de tiempo de femtosegundos a picosegundos. Sin embargo, el mecanismo cinético por el cual sucede este proceso aún no se ha esclarecido por completo y resulta esencial para considerar esquemas que aprovechen la energía o la carga que pueda transferirse a partir de los EES. En este proyecto de investigación, se sintetizaron NC de CdSe y se evaluó la dinámica ultrarrápida de los EES y del ELB mediante señales de fotoluminiscencia detectadas con diversas técnicas espectroscópicas.

Con espectroscopía estática (UV-Visible y Fluorescencia) y curvas de calibración se determinó que los tamaños de los NC sintetizados son de 4.4, 5.4 y 5.7 nm. Un análisis posterior del espectro de absorción permitió determinar hasta seis transiciones excitónicas en un determinado tamaño de NC.

El ancho del espectro de FL indicó que la dispersión del tamaño del NC resultado de la síntesis coloidal es menor al 5%. Con esto fue posible aproximar las señales de FL a un estado excitónico específico, ya sea tanto para la excitación como para la detección.

Normalmente, el ELB presenta tiempos de vida del orden de nanosegundos y representa el comportamiento posterior a la relajación desde EES. Con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo (TCSPC, por sus siglas en inglés, Time-Correlated Single-Photon Counting) se determinó que el tiempo de vida de FL de los NC de diferentes tamaños se encuentran entre 30 y 40 ns, lo cual es un comportamiento típico de estos sistemas.

Con la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias (Up-C, por sus siglas en inglés, Up-Conversion) fue posible determinar el comportamiento de los estados emisivos en escalas de femtosegundos. Además de la resolución temporal, la técnica puede detectar señales de FL (o fluorescencia) muy débiles gracias a un esquema de amplificación de señales a frecuencia modulada y sensible a la fase. Con esta técnica se siguió el comportamiento de señales transitorias de FL del ELB y de diversos ESS, después de una excitación con fotones de 400 nm de longitud de onda (UV). Hasta la fecha, este estudio presenta la detección e interpretación más detallada que existe en la literatura de señales de FL a partir de EES.

Con base en las señales transitorias de FL, se determinó por primera ocasión que, después de una excitación a los EES, la formación del estado  $1S_{3/2}1S$  ocurre mediante dos vías, una ultrarrápida que sucede en escalas menores a 200 fs y otra más lenta de forma escalonada en tiempos de aproximadamente 1 ps. Otro resultado interesante y que también es la primera vez que se reporta en la literatura es que los dos excitones inmediatos siguientes al ELB,  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$ , mostraron un comportamiento de formación similar al  $1S_{3/2}1S$ : una acumulación ultrarrápida menor a 200 fs y otra más lenta escalonada que abarca desde 0.5 ps hasta aproximadamente 1.2 ps. El decaimiento de las señales transitorias de FL de estos estados abarcó hasta algunas decenas de ps, resultado que, de igual manera, se reporta por primera vez en la literatura.

Se propuso que la formación ultrarrápida de estos estados ocurre mediante una relajación de hueco ultrarrápida. Por otro lado, la relajación con pasos intermediarios incluyó un mecanismo de transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco. Este mecanismo provoca que el hueco se encuentre en estados altamente energéticos en la BV y se relaje a estados intermediarios hasta el estado donde se recombina con el electrón y emite FL.

Los estados con alta energía de los NC de CdSe poseen tiempos de vida de hasta algunos cuantos ps. La extracción de carga o energía partir de estos estados se ha explorado mediante técnicas de



espectroscopía ultrarrápida, principalmente con absorbancia transitoria, donde las señales detectadas provienen dos o más procesos traslapados y hace difícil su interpretación. La extracción de energía o carga a partir de los EES puede, por ejemplo, incrementar el rendimiento en celdas solares fotovoltaicas. En este proyecto de investigación se aprovechó que la técnica de Up-C permite distinguir señales limpias de los estados excitónicos de los NC.

Tomando en cuenta el modelo cinético propuesto, en este proyecto de investigación se exploró si la presencia de un aceptor o donador de carga acelera o ralentiza la relajación ultrarrápida ( $< 200$  fs) o la escalonada ( $\sim 1$  ps). La molécula orgánica tipo cianina, Indocianina Verde (ICG, por sus siglas en inglés Indocyanine Green) puede actuar como receptora tanto de electrón como de hueco. La presencia de ICG adsorbidas en la superficie del NC tuvo repercusiones interesantes en el comportamiento de las señales de FL.

Las señales transitorias de FL asignadas al excitón  $1P_{3/2}1P$  presentaron una disminución en la intensidad detectada y poco cambio en el comportamiento temporal en función de las moléculas de ICG presentes. Esto sugirió que la transferencia de carga sucede a partir de EES más energéticos, por ejemplo, desde el estado formado inicialmente debido a que la fuerza motriz para la transferencia de carga es mayor en este último. Otra interpretación del abatimiento de la señal se puede asignar a la transferencia de carga desde la BV después de un proceso de transferencia de energía tipo Auger del electrón del hueco, ya que este proceso produce cargas altamente energéticas en dicha banda.

El análisis del comportamiento ultrarrápido de las señales transitorias de FL del estado  $1S_{3/2}1S$  en presencia de moléculas de ICG arrojó un cambio similar: una disminución en la intensidad de señal detectada y poco cambio en las constantes cinéticas de formación. A mayor presencia de moléculas de ICG, el proceso de formación escalonado fue ligeramente afectado a comparación con el que es desde los estados inicialmente formados. Se puede confirmar la hipótesis planteada anteriormente: la extracción de carga sucede desde los EES o desde la BV después de la transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco.

Esta tesis reporta, por primera vez en la literatura, el comportamiento de las señales transitorias de FL desde EES y el ELB de NC de CdSe de 4.4 y 5.4 nm de diámetro y de 5.7 nm de diámetro en presencia de un aceptor de carga. El modelo cinético propuesto puede servir, por ejemplo, como base para mejorar el rendimiento de sistemas fotovoltaicos híbridos NC-molécula orgánica o de otros sistemas confinados como NC tipo *core-shell* o perovskitas.

## ABSTRACT

When a photon is absorbed by a semiconductor (SC) material, an electron is promoted from the valence band (VB) to the conduction band (CB) leaving a hole with positive charge in the VB. The Coulombic interaction between the electron-hole pair defines an exciton. An exciton confined in a nanometric-sized SC material has consequences in its wavefunction and the optic and electronic properties are affected. The nanocrystals (NC) or quantum dots are SC materials confined in all dimensions. One of the quantum confining effects of the exciton is the apparition of discrete energetic hole and electron states instead of the VB and CB.

In CdSe, the range of sizes of the NC where the effects the quantum confinement are found spans between two and 10 nm. The photon energy to promote the electron to the first excitonic state (composed of an electronic and a hole state), the band-edge exciton  $1S_{3/2}1S$  (BEE) strongly depends on the size of the NC. The visible and near-infrared photons contain the enough energy to promote the first transition. The CdSe NC absorption spectrum is the result of multiple-overlapped higher-energy excitonic transitions (HES) that also show a strong dependence on the size of the NC.

The order of the excitonic states, in increasing energies and following the effective mass approximation are:  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$ ,  $1P_{3/2}1P$ ,  $2S_{1/2}1S$ ,  $3S_{1/2}1S$ , etc. When an electron is promoted to any of the excitonic states, one of the possible deactivation pathways is the exciton recombination with photoluminescence (PL) emission. These two properties, the wide absorption spectrum and the PL emission, are useful in several applications of the NC that include photovoltaic devices, photoluminescent probes and sensors and in light emitting diodes.

In CdSe NC it is possible to generate HES with ultraviolet photons. These states can relax to the EEB in fs to ps time scales. However, the kinetic mechanism of this relaxation has not been clearly determined and it is necessary to stablish new approaches to take advantage of the generated HES in processes like energy or charge transfer. In this research project, CdSe NC were synthesized and the ultrafast dynamics of the HES and the BEE were evaluated with different spectroscopic techniques.

Calibration curves and static spectroscopy (UV-Visible and Fluorescence) were used to determine the size of the synthesized NC, resulting in sizes of 4.4, 5.4 and 5.7 nm of diameter. Regions of the absorption spectrum were assigned to different excitonic transitions after its analysis. The width of the PL spectrum indicated that the size dispersion was  $\leq 5\%$ . Both results allowed to approximate the PL signals to a specific excitonic state.

The BEE shows nanosecond lifetimes and represents the behavior after an excitation to a HES. The Time-Correlated Single Photon Counting technique was used to determine that the lifetimes of the synthesized NC span a range of 30 to 40 ns, these lifetimes are typical for CdSe NC.

The Fluorescence Up-Conversion technique was used to determine the behavior of the emissive states in the femtosecond and picosecond time scales. Besides the ultra-fast time resolution, the technique possesses high sensitivity due to the use of a frequency-modulated and phase-sensitive lock-in amplifier. PL transient signals were monitored for the BEE and several HES after pumping with 400 nm photons. In this project is presented, by the first time in the literature, the most detailed detection and interpretation of transient PL signals of NC.

Based on PL transient signals, it was possible to determine for the first time that, after pumping to the HES manifold, the formation of the  $1S_{3/2}1S$  state had two pathways: an ultrafast mechanism of less than 200 fs and a stepwise 1 ps pathway. A second important result that had never been reported before was that the HES  $2S_{3/2}1S$  and  $1P_{3/2}1P$  showed a similar double accumulation or formation process: an ultrafast of less than 200 fs and a slower one from 0.5 to 1.2 ps. It was also determined for the first time that the decay of the PL transient signals spanned up to tens of ps.

It was proposed that the ultrafast formation of the states occurs through a hole relaxation. On the other hand, the stepwise relaxation included an Auger-type energy transfer from the electron to the hole. This mechanism promotes the hole to a higher energy VB states manifold, and different intermediate hole states are involved in the consecutive relaxation and recombination of the exciton with PL emission.

The HES showed ps lifetimes. The charge or energy transfer from these states has been mainly studied by ultrafast transient spectroscopy where the detected signals come from two or more overlapped processes and its interpretation becomes difficult. The extraction of energy or charge from HES can, for example, increase the conversion yield in photovoltaic devices. In this research project, we used the advantages of the Up-C technique to detect clean signals from the excitonic states.

Based on the kinetic scheme proposed, in this research project the influence of a charge donor or acceptor was evaluated in terms of acceleration or deceleration of the ultrafast (< 200 fs) or stepwise (~ 1 ps) relaxation. An organic molecule Indocyanine Green (ICG) that can act as both electron and hole acceptor is physisorbed to the surface of the NC. The presence of the ICG on the surface of the NC had interesting consequences in the behavior of the PL intensity.

The  $1P_{3/2}1P$  state PL transient signals showed an intensity quenching dependence as function of the number or equivalents of ICG molecules adsorbed. Interestingly, they did not present modifications on the temporal behavior, suggesting that the charge transfer process occurred from a more energetic HES, for example, the initially pumped state due to a higher driving force for the charge transfer. Another interpretation may be assigned to the transfer from high-energy delocalized charges in the VB after the Auger-type Energy transfer process.

The ultrafast PL transient signals of the  $1S_{3/2}1S$  (BEE) state in the presence of ICG molecules, indicated a similar behavior: intensity quenching and minor changes on the formation or accumulation constants of this state. The higher the number of ICG molecules, the stepwise formation process was slightly affected comparing the ultrafast process from the initially pumped states. This confirmed the previously stated hypothesis: the charge transfer occurred from more energetic HES or delocalized states on the VB after an Auger-type energy transfer.

In this research project the transient PL signals of the HES and BEE of CdSe NC of 4.4 and 5.4 of diameter, and of 5.7 nm of diameter in the presence of a charge acceptor were reported and analyzed by the first time in the literature. The kinetic relaxation scheme proposed may be of utility, for example, in the design of more efficient hybrid NC-organic molecule photovoltaic devices or for other quantum-confined systems.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

SC	Semiconductor
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conducción
NC	Nanocristal
ELB	Excitón de Límite de Banda
EES	Estados Excitónicos Superiores
FL	Fotoluminiscencia
ICG	Indocianina Verde (Indocyanine Green)
SGH	Generación de Segundo Armónico (Second Harmonic Generation)
BBO	$\beta$ -Borato de Bario
Up-C	Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias (Up-Conversion)
TCSPC	Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo (Time-Correlated Single-Photon Counting)
fwhm	Ancho total a la mitad del máximo (Full-width at half maximum)
TES	Transición a Estados Superiores
TdS	Trampa de Superficie
OOZ	Oscilador Óptico de Zafiro dopado con iones $\text{Ti}^{3+}$
Ti:Zaf	Cristal de Zafiro dopado con iones $\text{Ti}^{3+}$

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Representación esquemática de los efectos del confinamiento cuántico en nanocristales de CdSe. La brecha energética del nanocristal de material semiconductor aumenta al disminuir el tamaño. Así mismo, se empiezan a formar estados energéticos discretos en lugar de la banda de valencia y la banda de conducción. Los EES se señalan con recuadros negros. ....	2
Figura 1-2. A. La absorción de fotones ultravioleta por un nanocristal genera estados excitónicos superiores (EES). B. Mecanismo de relajación de los EES que incluye pasos intermedios. C. Mecanismo de relajación de los EES directo. D. Extracción de energía a partir de los EES. ....	2
Figura 2-1. A. Diagrama de bandas para un modelo simple de dos bandas para un semiconductor de brecha directa. B. Las transiciones ópticas en nanocristales de semiconductor de tamaño finito son discretas debido a la cuantización de las bandas macroscópicas. <sup>8</sup> .....	6
Figura 2-2. Partícula en una caja unidimensional con paredes de potencial infinito. La energía potencial de la partícula es cero entre $x = 0$ y $x = l$ . También se muestran las funciones de onda para los niveles $n = 1$ y $n = 2$ .....	7
Figura 2-3. Dependencia teórica de los niveles de electrón y de hueco en nanocristales de CdSe. Las energías del electrón son relativas al mínimo de la banda de conducción y las energías del hueco, a máximo de la banda de valencia. Sólo se muestran los niveles involucrados en transiciones con fuerza de oscilador significativa. <sup>5</sup> .....	12
Figura 2-4. Representación de la dinámica de relajación desde los EES del electrón (A) y del hueco (B) en nanocristales de material semiconductor. Ambos portadores de carga se relajan por emisión de fonones y por acoplamiento no adiabático con los ligantes de superficie; adicionalmente los electrones se pueden relajar por transferencia de energía tipo Auger. ....	14
Figura 2-5. Representación de los posibles canales de relajación de portadores de carga calientes en nanocristales. A. Termalización por acoplamiento a canales de desactivación tipo Auger o a vibraciones. B. Generación de multiexcitones donde el portador de carga caliente se convierte en un par electrón-hueco adicional. C. Emisión a partir de estados excitónicos superiores. D. Extracción de un portador de carga caliente fuera del ambiente del nanocristal. <sup>18</sup> .....	20
Figura 2-6. Ejemplos de procesos tipo Auger en NC con estados excitónicos cargados (trión o biexcitón). A. En un trión positivo, la energía de recombinación se puede transferir al hueco adicional. B. En un trión negativo, la energía de recombinación se puede transferir al electrón adicional. C. En un estado biexcitónico, la energía de recombinación puede transferirse al hueco o al electrón adicional. <sup>18</sup> .....	21
Figura 2-7. Los tiempos de vida radiativos típicos y la longitud de onda de emisión para nanocristales de composición más común: PbE, E = S, Se; CuInE <sub>2</sub> E = S, Se; CdE, E = S, Se, Te; InP; Si y CsPbX <sub>3</sub> , X = Cl, Br, I. Tomado de Rabouw et al. <sup>18</sup> .....	22
Figura 2-8. Bajo iluminación continua, la emisión típica de nanocristales individuales se enciende y se apaga intermitentemente (centelleo, blinking) desde escalas de tiempo de milisegundos a varios segundos. Nótese que la escala de este proceso se extiende más allá del tiempo de vida de fotoluminiscencia. Tomado de Rabouw et al. <sup>18</sup> .....	23
Figura 2-9. Comparación entre abatimiento dinámico y estático de fotoluminiscencia. <sup>31</sup> .....	24
Figura 2-10. Diagrama de niveles de energía comparativo de los estados discretos confinados en un nanocristal de semiconductor y los niveles de energía en una molécula orgánica. ....	26
Figura 2-11. A. Estructura general de las moléculas orgánicas tipo cianina. <sup>y</sup> N y N <sup>x</sup> representan sustituyentes tipo aminas. (M+1) es la cantidad de electrones $\pi$ conjugados en la cadena polimetínica y M es la cantidad de átomos de ésta (contando los dos átomos de Nitrógeno). (M-2) es la cantidad de átomos metínicos de la cianina. B. Estructura de la molécula Indocianina Verde. ....	27
Figura 3-1 Diagrama de nucleación y crecimiento de La Mer y Dinegar. ....	29
Figura 3-2 Representación del sistema de síntesis de Nanocristales de CdSe. ....	30
Figura 3-3. A. Reacción de formación del oleato de cadmio (1). B. Reacción de formación del selenuro de tributilfosfina (2). C. Reacción de formación del selenuro de cadmio. D. Representación de la pasivación de la superficie de un nanocristal con los surfactantes involucrados en la reacción. ....	31

Figura 3-4. Espectro de absorción de nanocristales que presentan un primer máximo de absorción a 619 nm. El cálculo con la curva de calibración arroja un tamaño de 5.4 nm. El cálculo de concentración de la solución con una absorbancia de 0.03 y un ancho a la mitad del máximo en 631 nm arroja un valor de 40 nM. <sup>52</sup> .....	32
Figura 3-5 Diagrama de la técnica de Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo.....	34
Figura 3-6. Diagrama experimental de la técnica de suma de frecuencias (Up-Conversion) instalada en el Laboratorio de Espectroscopía Láser. ....	37
Figura 3-7. Suma de frecuencias en un cristal de $\beta$ BBO. El ángulo $\theta$ indica el ángulo de corte del cristal para determinada longitud de onda de suma de frecuencias y el ángulo $\gamma$ es aquel entre el pulso de prueba y la fotoluminiscencia. ....	38
Figura 4-1. A. Tamaño de los nanocristales de CdSe obtenidos en reacciones de nucleación a diferentes temperaturas en función del tiempo. B. Longitud de onda del primer máximo de absorción de los nanocristales de CdSe obtenidos en reacciones de nucleación a diferentes temperaturas en función del tiempo. C. Nanocristales de CdSe de menor (izquierda) a mayor tamaño (derecha). ....	41
Figura 4-2. Espectros de absorción, de emisión de fotoluminiscencia y deconvolución de los diferentes estados excitónicos de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. TES=Transición Excitónica Superior.....	42
Figura 4-3. Espectros de emisión en escala logarítmica en el eje de intensidad para nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. Se visualiza señal de intensidad de fluorescencia a longitudes de onda menores al máximo de emisión (llaves azules). Dichas señales de emisión provienen de estados excitónicos superiores. ....	44
Figura 4-4. Histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia del excitón de límite de banda de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. ....	45
Figura 4-5. Decaimientos de fotoluminiscencia detectados por suma de frecuencias en diferentes longitudes de onda para nanocristales de CdSe de 4.4 nm. En círculos azules se señalan las características temporales de las señales transitorias que corresponden a una doble acumulación. ....	47
Figura 4-6. Decaimientos de fotoluminiscencia detectados por suma de frecuencias en diferentes longitudes de onda para nanocristales de CdSe de 5.4 nm. En círculos azules se señalan las características temporales de las señales transitorias que corresponden a una doble acumulación. ....	48
Figura 4-7. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico $1S_3/21S$ de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm (3.1eV). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermediarios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2). ....	51
Figura 4-8. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico $2S_3/21S$ de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm (3.1eV). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermediarios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2). ....	52
Figura 4-9. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico $1P_3/21P$ de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm (3.1eV). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermediarios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2). ....	53
Figura 4-10. Constante de acumulación resultado del ajuste de los decaimientos de fotoluminiscencia detectados con la técnica de suma de frecuencias para nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. ....	54
Figura 4-11. Simulaciones cinéticas de formación y decaimiento de los excitones más cercanos al límite de banda de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. ....	57
Figura 4-12. Decaimientos de fotoluminiscencia más representativos detectados por suma de frecuencias para nanocristales de A. 4.4 y B. 5.4 nm de diámetro. También se muestran sus respectivos espectros de absorción y de emisión. ....	58
Figura 4-13. Espectro de absorción y de emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro. Espectro de absorción y estructura de la molécula aceptora de carga Indocianina Verde. ....	60
Figura 4-14. Deconvolución del espectro de absorción de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro en las diferentes transiciones excitónicas. ....	60

Figura 4-15. A. Espectros de absorción de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro junto con adiciones consecutivas de Indocianina Verde (ICG). Recuadro: Valores de absorción de diferentes longitudes de onda en función de adiciones de equivalentes molares de ICG. B. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las mismas muestras ( $\lambda_{exc} = 405$ nm). Recuadro: Cambio de la intensidad de fotoluminiscencia integrada a diferentes longitudes de onda de excitación como función de adiciones de equivalentes de ICG. ....	61
Figura 4-16. Espectros de absorción de la molécula Indocianina Verde (ICG) en diferentes disolventes. ....	63
Figura 4-17. Histogramas de tiempo de vida de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe sin y con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde adquiridos a tiempo de integración constante y número de cuentas totales constante (Recuadros) con A. $\lambda_{exc} = 405$ nm y B. $\lambda_{exc} = 485$ nm. ....	64
Figura 4-18. Intensidad de fotoluminiscencia a “tiempo cero” de los histogramas de tiempo de vida adquiridos a tiempo de integración constante excitando a dos longitudes de onda diferentes. Recuadro: Cambio en el tiempo de vida de fotoluminiscencia promedio excitando a dos diferentes longitudes de onda. ....	65
Figura 4-19. Decaimientos de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias a tres longitudes de onda diferentes que corresponden a los estados (A) 1S3/21S (634 nm), (B) 1P3/21P (verde) y 2S1/21S (azul). ....	67
Figura 4-20. Decaimientos de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias a tres longitudes de onda diferentes con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde: (A) 1S3/21S (634 nm), (B) 1P3/21P (550 nm) y (C) 2S1/21S (500 nm). ....	68
Figura 4-21. A. Decaimientos normalizados de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias para el excitón de límite de banda en con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde. B. Amplitudes de las constantes de tiempo de acumulación y decaimiento resultado del ajuste triexponencial más constante a las señales transitorias de de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro adquiridos con la técnica de suma de frecuencias. ....	70
Figura 4-22. A. Datos experimentales, ajuste y primera derivada del decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro. B. Variación de la amplitud del punto de inflexión y el máximo de señal en función de adiciones de equivalentes de Indocianina Verde. Recuadro: Relación entre los valores anteriores. ....	71
Figura 4-23. Señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas con la técnica de suma de frecuencias para las regiones de los excitones (A) 1S3/21S, (B) 1P3/21P y (C) 2S1/21S en función de las adiciones de equivalentes de Indocianina Verde. ....	73
Figura 5-1. Procesos de relajación ultrarrápidos (izquierda) y con pasos intermedios (derecha) de los estados excitónicos A. 1P3/21P, B. 2S3/21S y C. 1S3/21S propuestos para nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación con fotones de 400 nm de longitud de onda. ....	75
Figura 5-2. Mecanismo propuesto de transferencia de carga de los estados excitónicos A. 1P3/21P y B. 1S3/21S de un nanocristal de CdSe hacia una molécula orgánica Indocianina Verde. ....	76
Figura 6-1. Diagrama de los componentes básicos de una cavidad láser. El bombeo alimenta el medio activo en el cual se genera la amplificación por emisión estimulada dentro de la cavidad delimitada por dos espejos (E), uno de ellos es parcialmente reflector. ....	79
Figura 6-2. Diagrama del oscilador óptico de zafiro dopado con iones $Ti^{3+}$ instalado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser y que se utiliza para generar pulsos ultracortos. ....	80
Figura 6-3. Perfil de una función tipo $\sin x \sin x^2$ . ....	81
Figura 6-4. Modulación de la amplitud en el cristal de Ti:Zafiro (Medio Kerr) en una cavidad láser. ....	82
Figura 6-5. Esquema del amplificador regenerativo de pulsos ultracortos. Se indican las tres partes básicas: Expansor, Amplificador y Compresor (ver texto para la explicación). ....	83



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 4.4 nm de diámetro graficados en la Figura 4-2A. La función de línea base cúbica es $y = (3.63) + (-0.0163)x + (2.47E-05)x^2 + (-1.25E-08)x^3$ , $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.....	43
Tabla 4.2. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 5.4 nm de diámetro graficados en la Figura 4-2B. La función de línea base cúbica es $y = (2.58) + (-0.0093)x + (1.09E-05)x^2 + (-4.07E-09)x^3$ , $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.....	43
Tabla 4.3. Parámetros de ajuste para los histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de 4.4 nm de diámetro.....	45
Tabla 4.4. Parámetros de ajuste para los histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de 5.4 nm de diámetro.....	46
Tabla 4.5. Parámetros del ajuste multiexponencial para las señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas por la técnica de suma de frecuencias para los nanocristales de 4.4 nm de diámetro. Notar el signo negativo para el primer y segundo término.....	49
Tabla 4.6. Parámetros del ajuste multiexponencial para las señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas por la técnica de suma de frecuencias para los nanocristales de 5.4 nm de diámetro. Notar el signo negativo para el primer y segundo término.....	50
Tabla 4.7. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 5.7 nm de diámetro graficados en la Figura 4-15. La función de línea base cúbica es $y = (0.338) + (-0.00142)x + (1.61E-06)x^2 + (-5.03E-10)x^3$ , $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.....	61
Tabla 4.8. Parámetros del ajuste tetraexponencial del histograma de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe en presencia de la molécula ICG obtenidos con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo con una longitud de onda de excitación de 405 nm.....	65
Tabla 4.9. Parámetros del ajuste tetraexponencial del histograma de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe en presencia de la molécula ICG obtenidos con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo con una longitud de onda de excitación de 485 nm.....	66
Tabla 4.10. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón 1P3/21P de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 550 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde.....	69
Tabla 4.11. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón 2S1/21S de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 500 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde.....	69
Tabla 4.12. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón 1S3/21S de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 634 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde truncadas hasta 4 ps.....	70

# Contenido

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>ii</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE ACRÓNIMOS</b>	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo General.	3
1.2 Objetivos particulares.	3
<b>2 Antecedentes.</b>	<b>5</b>
2.1 Estructura Electrónica de Nanocristales.	5
2.1.1 Partícula en una Caja.	7
2.1.2 Partícula en una Esfera.	8
2.1.3 Partícula en Presencia de un Potencial Periódico y Aproximación de Masa Efectiva.	10
2.2 Procesos de Estados Excitónicos en Nanocristales.	13
2.2.1 Estructura del Espectro de Absorción de NC de CdSe.	13
2.2.2 Dinámica de relajación de huecos.	14
2.2.3 Dinámica de relajación de electrones.	16
2.2.4 Emisión de Fotoluminiscencia.	18
2.2.5 Panorama Temporal de Relajación de Estados Excitónicos de Nanocristales.	19
2.3 Abatimiento de la Fotoluminiscencia.	23
2.4 Transferencia de Carga en Nanocristales.	26
2.5 Cianinas en Procesos de Transferencia de Carga.	27
<b>3 Metodología.</b>	<b>29</b>
3.1 Síntesis de Nanocristales de CdSe.	29
3.2 Espectroscopía Estática.	32
3.3 Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo.	33
3.4 Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias.	35
<b>4 Resultados y Discusión.</b>	<b>40</b>
4.1 Síntesis de Nanocristales de CdSe.	40
4.2 Dinámica de Relajación de Estados Excitónicos Superiores.	42
4.2.1 Espectroscopía Estática.	42
4.2.2 Espectroscopía Temporal.	45
4.2.3 Simulaciones Cinéticas.	55
4.3 Transferencia de Carga a partir de Estados Excitónicos Superiores del Nanocristal.	59
4.3.1 Espectroscopía Estática.	59
4.3.2 Espectroscopía Temporal.	63
<b>5 Conclusiones.</b>	<b>74</b>
<b>6 Apéndices.</b>	<b>78</b>
	xv

<b>6.1</b>	<b>Oscilador Óptico de Zafiro Dopado con Iones <math>Ti^{3+}</math> y Generación de Pulsos Ultracortos.</b>	<b>78</b>
<b>6.2</b>	<b>Amplificación de Pulsos Ultracortos.</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>Referencias.</b>	<b>86</b>
<b>8</b>	<b>Artículos Publicados.</b>	<b>89</b>

# 1 Introducción.

Los materiales semiconductores (SC) confinados a escalas nanométricas han sido de interés durante las últimas dos décadas debido a su versatilidad como marcadores fluorescentes en diversos tipos de microscopía, en su aplicación como sensores fotoluminiscentes, como captadores de fotones en celdas fotovoltaicas y como diodos emisores de luz.<sup>1</sup>

Cuando un material SC absorbe un fotón con energías mayores a la brecha energética se promueve un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), dejando un hueco con carga positiva en la BV y formando un excitón (un par electrón-hueco unidos por una interacción coulombica). Dependiendo del material, existe una distancia en la cual es más probable encontrar la interacción electrón-hueco y está determinada por el radio de Bohr del excitón. Las propiedades ópticas, electrónicas y fotofísicas del material SC se ven afectadas cuando su tamaño es reducido a regímenes donde los efectos cuánticos deben de tomarse en cuenta. Es decir, la función de onda del excitón se ve afectada por los efectos del confinamiento espacial cuando se encuentra entre 2 y 50 nm, dependiendo del material. La repercusión en los niveles energéticos de la BV y la BC es la aparición de estados energéticos discretos.<sup>2-6</sup>

Cuando el confinamiento del material SC se realiza en todas las dimensiones se dice que es un nanocrystal (NC) o un punto cuántico; cuando se realiza en una dimensión, hilo o rodillo cuántico y en dos, pozo cuántico. Los NC son los materiales confinados más estudiados hasta la fecha ya que la síntesis coloidal tipo La Mer<sup>7</sup> permite obtenerlos de diferentes tamaños y con alto grado de monodispersidad.<sup>6</sup> Específicamente, los NC de CdSe se han establecido como modelo para comprender las propiedades de NC de otros materiales.

Los NC de CdSe son de particular interés ya que, dependiendo del tamaño, la energía del fotón necesaria para acceder al primer estado excitónico, el excitón de límite de banda (ELB), se encuentra dentro del espectro electromagnético visible o infrarrojo cercano. Después de absorber un fotón de energía adecuada, los NC pueden relajarse del ELB al estado basal mediante la emisión de un fotón (fotoluminiscencia, FL) que, de igual manera, se encuentra en el espectro electromagnético visible o infrarrojo cercano (Figura 1-1).

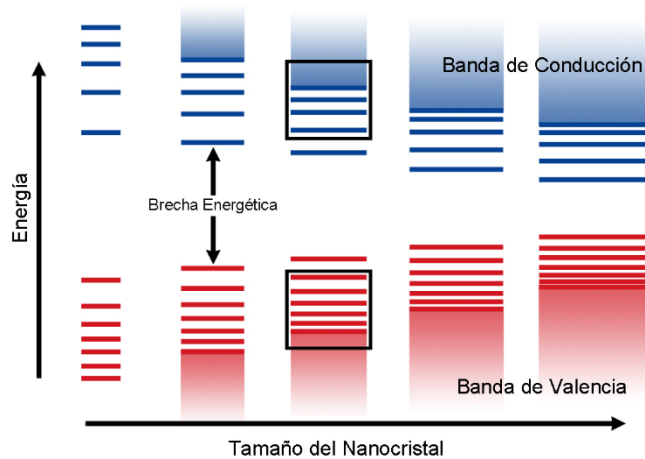


Figura 1-1. Representación esquemática de los efectos del confinamiento cuántico en nanocristales de CdSe. La brecha energética del nanocrystal de material semiconductor aumenta al disminuir el tamaño. Así mismo, se empiezan a formar estados energéticos discretos en lugar de la banda de valencia y la banda de conducción. Los EES se señalan con recuadros negros.

Aun siendo los sistemas más estudiados, poco se ha indagado sobre los mecanismos de relajación de los estados excitónicos discretos de energías mayores al ELB o en otras palabras los estados excitónicos superiores (EES). Es decir, ¿qué ocurre cuando un NC absorbe fotones con energías que corresponden a la región ultravioleta del espectro electromagnético (Figura 1-2A)? ¿Los EES se relajan directamente al ELB (Figura 1-2B) o existen pasos intermedios que involucran otros estados (Figura 1-2C)? En esta tesis se resolvieron estas interrogantes y se propuso un esquema cinético de relajación de los EES mediante señales transitorias ultrarrápidas de FL.

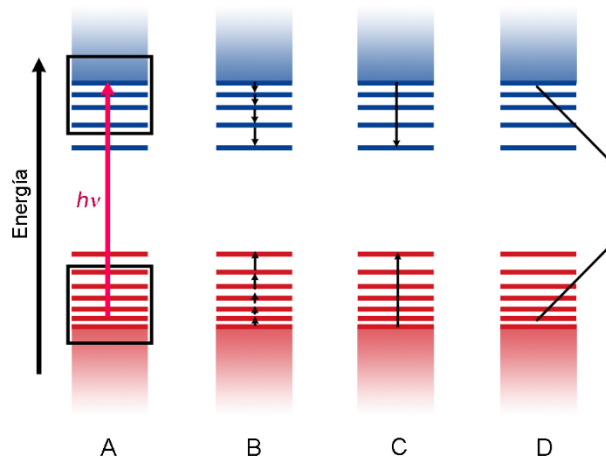


Figura 1-2. A. La absorción de fotones ultravioleta por un nanocrystal genera estados excitónicos superiores (EES). B. Mecanismo de relajación de los EES que incluye pasos intermedios. C. Mecanismo de relajación de los EES directo. D. Extracción de energía a partir de los EES.

Sólo recientemente se han estudiado los primeros EES mediante la técnica de absorbancia transitoria (AT) y se han propuesto mecanismos de relajación que involucran procesos no adiabáticos o de transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco que ocurren en escalas de femtosegundos a picosegundos. Sin embargo, las señales de AT son difíciles de interpretar debido al traslape de dos o más mecanismos detectados en un solo experimento. Por el contrario, la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias (Up-C) (utilizada en este proyecto de investigación) permite detectar señales aisladas que corresponden a estados emisores individuales. También es de interés saber si se puede aprovechar la energía de los EES antes de que se puedan relajar al ELB (Figura 1-2D).

Para resolver estas incógnitas, en este proyecto de investigación se propone el siguiente objetivo general y objetivos particulares:

### **1.1 Objetivo General.**

Evaluar la dinámica de desactivación de los estados excitónicos superiores de nanocristales de CdSe y su participación en procesos de transferencia de carga a una molécula orgánica tipo cianina para establecer un modelo cinético de estos procesos.

### **1.2 Objetivos particulares.**

- Sintetizar nanocristales de CdSe con alto grado de monodispersidad para distinguir las transiciones discretas de energías mayores a la brecha energética.
- Diseñar, instalar y optimizar la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo para dar seguimiento, en escalas de nanosegundos, a la dinámica de fotoluminiscencia del estado excitónico de más baja energía de nanocristales de CdSe.
- Realizar el seguimiento de relajación de los estados excitónicos superiores mediante señales transitorias de fotoluminiscencia con la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias.
- Proponer un modelo cinético de desactivación para los estados excitónicos superiores y corroborar mediante simulaciones cinéticas el comportamiento de las señales de fotoluminiscencia transitoria.

- Evaluar la transferencia de carga desde estados excitónicos superiores desde el nanocrystal a una molécula receptora de carga adsorbida a la superficie del nanocrystal para establecer un modelo cinético general.

Para interpretar los resultados de dichos objetivos, en la sección de antecedentes de este documento, se revisan los efectos del confinamiento de una partícula en una caja y en una esfera; además del modelo de la partícula en presencia de un potencial periódico para llegar a la nomenclatura de los estados excitónicos de los NC de CdSe. También se revisa el efecto del tamaño del NC en los niveles energéticos del electrón y del hueco que forman a los diferentes estados excitónicos. Se exponen procesos de relajación los electrones y los huecos que se han estudiado hasta la fecha. Brevemente, se describen los procesos dinámicos de los NC desde un punto de vista temporal, ya que éstos pueden abarcar hasta 15 órdenes de magnitud: de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) a segundos. Se revisa la teoría de Stern-Volmer ya que los procesos de carga se pueden interpretar mediante señales de abatimiento de FL. Se ahonda en los procesos de transferencia de carga desde NC a moléculas orgánicas receptoras y finalmente se describe la molécula orgánica tipo cianina, receptora de carga utilizada en este proyecto de investigación.

En la sección de Metodología se describe la síntesis de NC y las técnicas espectroscópicas utilizadas, tanto estáticas (UV-Visible y Fluorescencia) como con resolución temporal de nanosegundos (conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo) y femtosegundos (resolución de fluorescencia por suma de frecuencias).

En la sección de Resultados se exponen los modelos cinéticos propuestos a partir de las señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas para los EES y su participación en procesos de transferencia de carga.

Finalmente se concluye sobre estos resultados y se proponen experimentos futuros para terminar de comprender el comportamiento de los EES.

## 2 Antecedentes.

Las propiedades espectroscópicas de los nanocristales (NC) de CdSe son dependientes del tamaño. Esto es consecuencia de las modificaciones de la estructura electrónica de los materiales semiconductores (SC) cuando son de tamaños nanométricos. Particularmente, los efectos de confinamiento del par electrón-hueco dentro de la nanoestructura cristalina modifican, en gran medida, la energía de las transiciones excitónicas de los NC.

En este capítulo se aborda la teoría de la estructura electrónica de los NC para comprender el comportamiento del excitón dentro de ellos. Se empieza desde el problema de la partícula en una caja y se realizan diversas aproximaciones que se asemejen al problema real: una cuasipartícula (excitón) confinada en un material SC cristalino de tamaño nanométrico. También se aborda la nomenclatura de los estados excitónicos en NC de CdSe.

Además, se revisa la dependencia de los primeros estados excitónicos superiores (EES) con el tamaño del NC en los procesos de absorción y se abordan los procesos dinámicos de relajación de los estados excitónicos después de la promoción de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Se comentan los mecanismos de relajación de los NC y de emisión de fotoluminiscencia (FL) además de mencionar las escalas de tiempo en que estos procesos ocurren.

Finalmente, se aborda la teoría de Stern-Volmer que es importante para interpretar el abatimiento de la FL cuando se añaden agentes externos. También se comenta la teoría de transferencia de carga en nanocristales en presencia de moléculas orgánicas que funcionan como receptor o donador de carga.

### 2.1 Estructura Electrónica de Nanocristales.

Los materiales semiconductores (SC) al ser irradiados con fotones de energías iguales o mayores a su brecha energética forman excitones (pares electrón-hueco) en su red cristalina. Es decir, cuando un material SC absorbe un fotón, un electrón es promovido de la BV a la BC, dejando un hueco con carga positiva en la BV (Figura 2-1A). A este par y su interacción coulombica entre el electrón en la BC y el hueco en la BV se le llama excitón.<sup>8</sup>

Dentro del material SC existe un límite espacial en el cual es más probable que interactúen el par electrón-hueco. A este límite físico se le llama radio del excitón. Las propiedades espectroscópicas del material SC se ven afectadas cuando es de tamaño comparable al radio del excitón. A este



fenómeno se le conoce como *efecto del confinamiento cuántico* y produce un comportamiento energético similar al de los átomos: la BC y BV empiezan a formar estados discretos, es decir se cuantizan (Figura 2-1B).

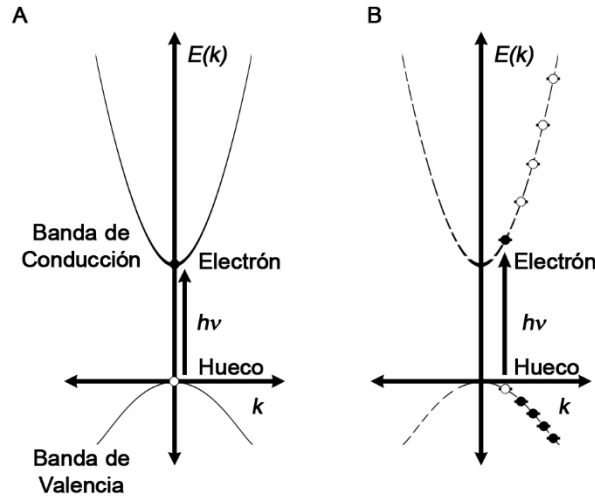


Figura 2-1. A. Diagrama de bandas para un modelo simple de dos bandas para un semiconductor de brecha directa. B. Las transiciones ópticas en nanocristales de semiconductor de tamaño finito son discretas debido a la cuantización de las bandas macroscópicas.<sup>8</sup>

Como ya se mencionó, los efectos del confinamiento cuántico ocurren cuando el tamaño del NC es comparable con el radio del excitón. Podemos utilizar el radio de Bohr ( $a_0 = 5.29 * 10^{-11}m$ ) como una escala de longitud y podemos definir el radio del excitón ( $a_{ex}$ ) como:<sup>8</sup>

$$a_{ex} = \varepsilon \frac{m}{\mu} a_0 \quad (2.1)$$

Donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $m$  la masa del electrón en reposo y  $\mu$  la masa reducida del par de partículas electrón-hueco. Para CdSe,  $a_{ex}$  es de 6.1 nm, por lo cual el confinamiento del excitón se verá influenciado cuando el tamaño del material SC sea de estos tamaños. Suponiendo que el NC es esférico, el sistema se puede visualizar como una partícula confinada en una esfera. Para entender mejor el confinamiento de estos sistemas, a continuación se revisan brevemente, los problemas de partícula en una caja hasta llegar a la partícula en una esfera y también se aborda el problema de la partícula en presencia de un potencial periódico (que se asemeja a un electrón en una red cristalina) y finalmente con la nomenclatura que adoptan los estados excitónicos en SC confinados.<sup>8</sup>

### 2.1.1 Partícula en una Caja.

Una primera aproximación para comprender los niveles energéticos del excitón confinado es la solución a los niveles de energía de la partícula en una caja. Las consecuencias energéticas de confinar una partícula en una caja unidimensional de tamaño  $l$  y de paredes con potencial infinito (Figura 2-2). Dentro de la caja la energía potencial ( $V$ ) es cero y fuera de la caja es infinito:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < l \\ \infty & x \leq 0, x \geq l \end{cases} \quad (2.2)$$

La ecuación de Schrödinger planteada para el problema es:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi = E\psi \quad (2.3)$$

y la función de onda dentro de la caja, después de normalización es:

$$\psi = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.4)$$

La solución a esta ecuación arroja que la partícula puede estar dentro de la caja con energías discretas y definidas por:

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $m$  es la masa de la partícula y  $n$  es el nivel energético de la partícula. Es importante notar que ya en esta solución la energía de una partícula confinada en una caja está definida con niveles discretos, lo cual es similar al comportamiento del excitón en un NC.

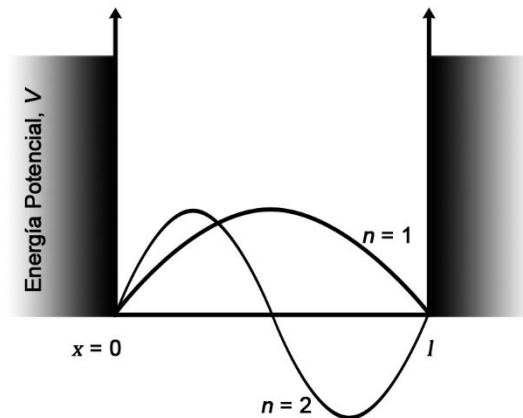


Figura 2-2. Partícula en una caja unidimensional con paredes de potencial infinito. La energía potencial de la partícula es cero entre  $x = 0$  y  $x = l$ . También se muestran las funciones de onda para los niveles  $n = 1$  y  $n = 2$ .

El par de cargas electrón-hueco se encuentra dentro del NC y este último se asemeja a una esfera, es decir, en un espacio tridimensional. Se puede extender el problema y la solución de una partícula en una caja unidimensional a una partícula en una caja tridimensional con paredes de potencial infinito, es decir:

$$V(x, y, z) = 0 \text{ en } \begin{cases} 0 < x < l_1 \\ 0 < y < l_2 \\ 0 < z < l_3 \end{cases} \quad (2.6)$$

$$V = \infty \text{ en el resto}$$

Donde  $l_i$  son las dimensiones de la caja. Dentro de la caja, el operador de energía potencial es cero y por lo tanto la ecuación de Schrödinger se plantea de la siguiente manera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} \right] = E\psi \quad (2.7)$$

y la función de onda dentro de la caja después de normalización es:

$$\psi(x, y, z) = \left( \frac{8}{l_1 l_2 l_3} \right)^{1/2} \text{sen} \left( \frac{n_x \pi x}{l_1} \right) \text{sen} \left( \frac{n_y \pi y}{l_2} \right) \text{sen} \left( \frac{n_z \pi z}{l_3} \right) \quad (2.8)$$

Como se puede observar, la función de onda depende de tres números cuánticos  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  que pueden variar independientemente unos de otros. La solución a la ecuación arroja los valores de energía:

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{l_1} + \frac{n_y^2}{l_2} + \frac{n_z^2}{l_3} \right) \quad (2.9)$$

Hasta ahora se sabe que una partícula confinada en una caja unidimensional y tridimensional presenta niveles discretos de energía, sin embargo, el excitón dentro de un NC se puede considerar como una partícula confinada en una caja esférica (una caja tridimensional). A continuación se retoma el problema de una partícula dentro de una esfera.<sup>9</sup>

### 2.1.2 Partícula en una Esfera.

La descripción de la partícula confinada dentro de una esfera se asemeja más al problema del excitón (par electrón-hueco) confinado dentro del NC. Al inicio de esta sección revisamos las consecuencias de confinar el excitón dentro de un NC, sin embargo, para poder comprender la dependencia de los estados energéticos con respecto al tamaño (siempre menor al radio del excitón), es necesario comprender el problema dentro de una caja esférica. El problema se aborda de manera similar al

problema de la partícula en una caja tridimensional de paredes de potencial infinito, pero en este caso se define el potencial dentro de la caja esférica de radio  $R$ , es cero y fuera de ella es infinito:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \vec{r} < R \\ \infty & \vec{r} \geq R \end{cases} \quad (2.10)$$

Cuando la energía potencial es función solamente de  $r$ , la ecuación de Schrödinger se puede separar en ecuaciones que involucran la coordenada radial ( $\vec{r}$ ), y los ángulos ( $\theta$ ) y ( $\phi$ ). La función de onda es un producto de las funciones de cada una de las tres variables separadas:

$$\psi(\vec{r}, \theta, \phi) = f(\vec{r})\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2.11)$$

La función de onda radial  $f(\vec{r})$  dependerá de la forma de la energía potencial. Las funciones de onda angulares generalmente se combinan en una sola función de *armónicos esféricos*:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,|m|}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad (2.12)$$

donde  $l$  es el número cuántico que especifica el momento angular orbital y un número finito de  $(2l + 1)$  valores del número cuántico magnético,  $m$ , corresponden a cada posible valor de  $l$ .

La parte radial de la función de onda se puede dejar expresada en términos de funciones esféricas de Bessel de orden  $l^{\text{ésimo}}$ ,  $f_l(k_{n,l}, \vec{r})$  y el vector de onda  $k_{n,l}$  es:<sup>8</sup>

$$k_{n,l} = \alpha_{n,l}/R \quad (2.13)$$

donde  $\alpha_{n,l}$  es el  $n^{\text{ésimo}}$  cero de  $f_l$ . Al resolver la ecuación de Schrödinger, las funciones de onda quedan expresadas como:

$$\psi(\vec{r}, \theta, \phi) = C \frac{f_l(k_{n,l}, \vec{r})Y_{l,m}(\theta, \phi)}{r} \quad (2.14)$$

y la energía de la partícula está definida como:<sup>8</sup>

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2mR^2} \quad (2.15)$$

Se puede observar que existe una fuerte dependencia de la energía con el tamaño de la caja ( $1/R^2$ ), ya que el vector de onda está cuantizado por la condición de frontera esférica.

Hasta ahora se ha revisado que con la partícula en una caja esférica se puede demostrar la dependencia de los niveles de energía en función del radio de la caja, y puede ser visualizado como un modelo simple de los niveles energéticos de un excitón dentro de un nanocrystal. Sin embargo, hacen falta más aproximaciones a este nivel de teoría, por ejemplo, que el NC está compuesto de múltiples unidades de red cristalina y la partícula (excitón) se verá afectada por potenciales periódicos, además de estar confinada.<sup>10</sup>

### 2.1.3 Partícula en Presencia de un Potencial Periódico y Aproximación de Masa Efectiva.

En la descripción anterior, se trata a la partícula confinada dentro de una caja esférica vacía, sin embargo, para aproximarse más al problema real, es necesario tomar en cuenta que el NC está compuesto de átomos de material SC. A continuación, se aborda el tratamiento de una partícula (electrón) dentro de un potencial periódico y se realizan diversas aproximaciones hasta llegar a la nomenclatura de los estados excitónicos de NC, específicamente, de CdSe.

Cuando una partícula (electrón o hueco) se mueve a través de una red cristalina, se debe considerar el efecto del potencial de cada átomo que encuentra en su camino. En un material SC macroscópico, las BV y BC se aproximan como simples bandas isotrópicas dentro de la aproximación de masa efectiva. De acuerdo con el teorema de Bloch, la función de onda de una partícula en un cristal macroscópico se puede escribir como:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.16)$$

donde  $u_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r} + \vec{a})$ , llamada función de Bloch, es una función periódica que depende del valor del vector de onda  $\vec{k}$  y  $n$  representa a la BC o BV. La energía de estas funciones de onda generalmente se describe en un diagrama de bandas: una gráfica de  $E$  versus  $\vec{k}$ . En la aproximación de masa efectiva se concibe que las bandas tienen una forma parabólica simple cerca de los extremos de las bandas. Por ejemplo, en CdSe que es un semiconductor de brecha directa, el máximo de la BV y el mínimo de la BC se encuentran a  $k = 0$  (Ver Figura 2-1A). En la aproximación de masa efectiva, la energía de la BC ( $E_k^c$ ) y de la BV ( $E_k^v$ ) se expresan como:<sup>8</sup>

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{ef}^c} + E_g \quad (2.17)$$

y

$$E_k^v = \frac{-\hbar^2 k^2}{2m_{ef}^v} \quad (2.18)$$

respectivamente, donde  $E_g$  es la brecha energética y las energías son relativas al máximo de la BV. En esta aproximación, los portadores de carga se comportan como partículas libres con una masa efectiva  $m_{ef}^{c,v}$ . La aproximación de masa efectiva intenta incorporar el complicado potencial periódico

que siente el portador de carga en la red cristalina. Para tomar en cuenta la condición de frontera esférica del NC, la función de onda se escribe como una combinación lineal de funciones de Bloch:<sup>8</sup>

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k C_k u_{nk}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.19)$$

donde  $C_k$  son los coeficientes de expansión. Posteriormente se puede suponer que las funciones  $u_k$  tienen una débil dependencia con  $k$ , entonces la ecuación anterior se puede escribir:

$$\psi(\vec{r}) = u_{n0}(\vec{r}) \sum_k C_k e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_{n0}(\vec{r}) f(\vec{r}) \quad (2.20)$$

donde  $f(\vec{r})$  es la función envoltura. La función periódica  $u_{n0}$  se puede determinar con la aproximación de combinación lineal de orbitales atómicos, como una suma de funciones de onda atómicas,  $\varphi_n$ ,

$$u_{n0}(\vec{r}) \approx \sum_i C_{ni} \varphi_n(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.21)$$

donde la suma es sobre todos los sitios de la red cristalina y  $n$  representa la BC o la BV para el electrón o el hueco. Para nanocristales esféricos, las funciones de envoltura de los portadores de carga están dadas por las soluciones de la partícula en una esfera. Por lo tanto, cada nivel de electrón y de hueco puede describirse como un orbital tipo atómico que está confinado dentro del NC (1S, 1P, 1D, 2S, etc.).<sup>8</sup>

Posteriormente se añade el término de atracción coulombica que existe entre el electrón y el hueco como una corrección de energía de primer orden,  $E_c$ , cuando se expresan los estados del par electrón-hueco en los NC:

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \psi_e(\vec{r}_e) \psi_h(\vec{r}_h) = C \left[ u_c \frac{j_{L_e}(k_{n_e, L_e} r_e) Y_{L_e, m_e}}{r_e} \right] \left[ u_v \frac{j_{L_h}(k_{n_h, L_h} r_h) Y_{L_h, m_h}}{r_h} \right] \quad (2.22)$$

con energías:

$$E(n_h L_h n_e L_e) = E_g + \frac{\hbar^2}{2a^2} \left\{ \frac{\alpha_{n_h, L_h}}{m_{ef}^v} + \frac{\alpha_{n_e, L_e}}{m_{ef}^c} \right\} - E_c \quad (2.23)$$

Los estados excitónicos están etiquetados por los números cuánticos  $n_h L_h n_e L_e$ . Por ejemplo, el estado de más baja energía se escribe como 1S<sub>h</sub>1S<sub>e</sub>.

Después de la corrección en la energía por interacción coulombica, se toma en cuenta que la BV en CdSe, por ejemplo, está compuesta de los orbitales atómicos 4p del selenio y provoca que esté degenerada seis veces. También se toma en cuenta el campo cristalino (wurtzita en CdSe) que provoca

que la VB se separe en las bandas  $J_m = \pm 3/2$  y  $J_m = 1/2$ , donde  $J_m$  es la proyección del momento angular  $J$ . De esta manera, en un NC de CdSe, el primer estado excitónico, el excitón de límite de banda (ELB) estará etiquetado como  $1S_{3/2}1S$ .<sup>5, 8-11</sup> Ekimov *et al.* utilizaron el modelo de Kane<sup>12, 13</sup> para calcular la dependencia del tamaño del NC con la energía de los niveles del electrón y del hueco por separado (Figura 2-3).

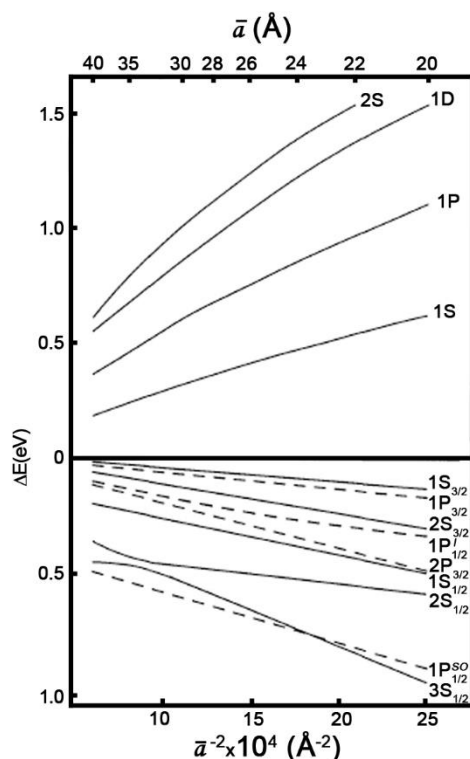


Figura 2-3. Dependencia teórica de los niveles de electrón y de hueco en nanocristales de CdSe. Las energías del electrón son relativas al mínimo de la banda de conducción y las energías del hueco, a máximo de la banda de valencia. Sólo se muestran los niveles involucrados en transiciones con fuerza de oscilador significativa.<sup>5</sup>

Es importante notar que la diferencia de energía entre los primeros niveles del electrón y del hueco es mayor en función de una disminución del radio del nanocristal. En otras palabras, la Figura 2-3 ya muestra un indicio de la dependencia de las características espectroscópicas en función del tamaño del NC.

## 2.2 Procesos de Estados Excitónicos en Nanocristales.

Para interpretar las señales de PL detectadas en los diversos experimentos de este proyecto de investigación, es importante revisar los procesos que ocurren en los NC después de que éstos absorben un fotón y un electrón es promovido de la BV a la BC y llega a alguno de los estados excitónicos superiores.

### 2.2.1 Estructura del Espectro de Absorción de NC de CdSe.

Hasta ahora se sabe que la primer transición vertical o excitación de los NC de CdSe se compone de los estados de electrón  $1S$  y del hueco  $1S_{3/2}$ . Sin embargo, para conocer qué otras transiciones están presentes o son posibles para un NC de un determinado tamaño, es necesario aplicar las reglas de selección. Esto es determinante para asignar correcta y ordenadamente cada característica del espectro de absorción a una determinada transición excitónica. Es necesario recordar que el CdSe como material macroscópico presenta formas cristalinas cúbica y hexagonal y además, absorbe fotones de energías iguales o mayores a 1.72 eV que equivalen a fotones de 720 nm de longitud de onda.<sup>14</sup>

La estructura del espectro de absorción está determinada por las transiciones entre los niveles cuánticos del electrón y el hueco. La probabilidad de las transiciones permitidas por dipolo en NC de SC están determinadas por el cuadrado de la integral de traslape de las funciones de onda del electrón y el hueco:

$$P = |\langle \Psi_e | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_h \rangle|^2 \quad (2.24)$$

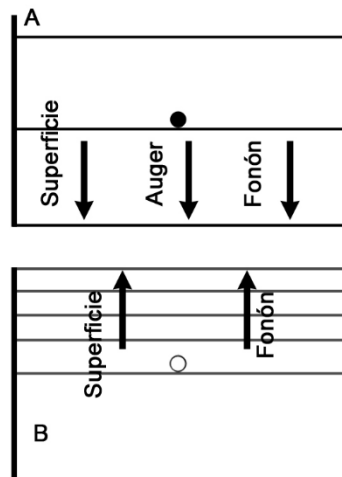
donde  $\vec{e}$  es el vector de polarización de la luz y  $\hat{p}$  es el operador de momento. Se pueden obtener reglas de selección para las transiciones interbanda si sólo se analiza la dependencia angular de estas funciones de onda. Las transiciones a los niveles del electrón  $1S$  y  $2S$  son posibles a partir de los estados del hueco  $nS_{3/2}$  y  $nS_{1/2}$  debido a que las funciones de onda de estos estados contienen el armónico esférico  $Y_{0,0}$ . Para el nivel del electrón  $1P$  se pueden encontrar que las transiciones son posibles a partir de los niveles de hueco  $nP_{3/2}$ ,  $nP_{1/2}^l$ ,  $nP_{1/2}^{SO}$  y  $nP_{5/2}$  y al nivel  $1D$  a partir de los estados  $nS_{3/2}$ ,  $nS_{1/2}$ ,  $nD_{7/2}$  y  $nD_{5/2}$ . Tomando en cuenta las reglas de selección y la energía de los estados del electrón y del hueco, se puede construir el espectro de absorción.<sup>3, 5, 12, 15, 16</sup>

Cuando un fotón de una determinada energía es absorbido por un NC, significa que cualquiera de las transiciones (electrón-hueco) permitidas a esa energía del fotón puede suceder. Es decir, se crea un excitón en el cual el electrón, el hueco o ambos portadores de carga pueden estar electrónicamente



“calientes”. Este último término se refiere a que el o los portadores de carga poseen energía más elevada que el nivel excitónico de más baja energía, ELB (excitón de límite de banda). A todos aquellos estados excitónicos con energías mayores al ELB se denominarán en este documento estados excitónicos superiores (EES). Un ejemplo de un EES es el estado  $2S_{3/2}1S$ , que corresponde al segundo estado excitónico, en donde el electrón se encuentra en el nivel excitado de más baja energía  $1S$  y el hueco en el segundo nivel del estado  $S_{3/2}$ .

Cuando un portador de carga se encuentra en un EES, buscará la manera de regresar al ELB de la manera más rápida posible por diversos mecanismos descritos a continuación y que se presentan en la Figura 2-4. Es importante notar que la relajación de los portadores de carga puede darse por separado, es decir, puede relajarse sólo el electrón o sólo el hueco en procesos distintos. Estos procesos de relajación desde los EES son la temática principal de esta tesis.



*Figura 2-4. Representación de la dinámica de relajación desde los EES del electrón (A) y del hueco (B) en nanocristales de material semiconductor. Ambos portadores de carga se relajan por emisión de fonones y por acoplamiento no adiabático con los ligantes de superficie; adicionalmente los electrones se pueden relajar por transferencia de energía tipo Auger.*

## 2.2.2 Dinámica de relajación de huecos.

Cuando un hueco se encuentra en un EES se relaja hacía el hueco del ELB mediante al menos dos mecanismos (Figura 2-4B).<sup>17</sup> La velocidad total de relajación de hueco, será la suma de todos los canales de relajación individuales, entre ellos está el canal emisor el cual se utiliza en este proyecto como indicador de la población de los diferentes estados excitónicos detectados. Estos procesos ocurren desde decenas de femtosegundos (fs) hasta pocos picosegundos (ps).<sup>18</sup> La dinámica de los

huecos se puede modelar suponiendo dos canales de desactivación: emisión de fonones ópticos longitudinales y transiciones no adiabáticas inducidas por ligantes.<sup>17, 19</sup>

Algunos trabajos modelaron el tiempo de vida del portador de carga “caliente”, es decir en EES, basado en emisión de fonones mediante:

$$\tau = \omega_{OL}^{-1} e^{\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.25)$$

donde  $\omega_{OL}$  es la frecuencia de fonón y  $\Delta E$  es la diferencia de energía de los niveles de hueco.<sup>20</sup>

Por otro lado, el mismo grupo de Kambhampati<sup>17, 19</sup> propuso un acoplamiento no adiabático a ligantes de la superficie (Ver Sección 3.1 para conocer la naturaleza de los ligantes en la superficie) con base en la dependencia de la velocidad de relajación con el tamaño del nanocrystal y la brecha de energía del ELB. Para los estados de hueco más cercanos al ELB, la velocidad de las transiciones no adiabáticas ( $k_{fi}$ ) evaluados por la regla de oro, reflejan la dependencia de tamaño en el elemento de matriz de transición que acopla el estado inicial y el estado final

$$k_{fi}(R) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}(R)|^2 \rho(E_f) \quad (2.26)$$

donde  $\rho(E_f)$  es la densidad de estados a la energía del estado final y la matriz de transición que describe el acoplamiento de los estados Born-Oppenheimer es:

$$M_{fi} = \sum_n -\frac{\hbar^2}{\mu_n} \langle \chi_f | \langle \psi_f | \frac{\delta}{\delta Q_n} | \psi_i \rangle \frac{\delta}{\delta Q_n} | \chi_i \rangle \quad (2.27)$$

donde  $\psi_i$  representa los estados electrónicos adiabáticos,  $\chi$  los estados vibracionales,  $Q$  una coordenada nuclear y  $\mu_n$ , la masa reducida de la partícula  $n$ . Para observar la dependencia de la separación en energía de los estados, se puede expresar la parte electrónica utilizando el teorema de Hellman-Feynman:

$$\langle \psi_f | \frac{\delta}{\delta Q} | \psi_i \rangle = \frac{\langle \psi_f | \frac{\delta H_i}{\delta Q} | \psi_i \rangle}{E_f - E_i} \quad (2.28)$$

donde la diferencia de energía del denominador representa el espaciamiento entre dos estados, por ejemplo, de hueco  $E(2S_{3/2}) - E(1S_{3/2})$ .<sup>21</sup>

En experimentos de absorbancia transitoria realizados por Cooney *et al.*,<sup>17, 19, 22</sup> la magnitud de la velocidad de la relajación por el canal no adiabático se ajusta de manera que las dos velocidades sean iguales a la magnitud de la velocidad medida experimentalmente. El resultado principal es que el canal de relajación no adiabático resulta en una forma funcional dependiente del tamaño. Ambos

canales, fonónico y no adiabático, son dependientes del tamaño y al sumarse resultan en una velocidad de transición total determinada experimentalmente que es casi independiente del tamaño. En otras palabras, el canal de relajación no adiabático en conjunto con una contribución menor de relajación por emisión de fonones, reproducen cuantitativamente la velocidad de relajación de huecos independiente del tamaño observada experimentalmente.

La densidad de los estados de hueco aumenta al aumentar la energía<sup>23-25</sup> y en principio, la velocidad de relajación al acercarse a ELB debería disminuir debido al incremento en la diferencia de energía entre los estados de hueco. Por lo tanto, los canales de relajación por emisión de fonón y acoplamiento no adiabático en la superficie deberían ser más rápidos a espaciamientos energéticos más pequeños en los EES. Además, un estado de hueco con energías más elevadas tiene un traslape mayor de la función de onda con los ligantes o surfactantes en la superficie (debido al efecto túnel y mayor densidad radial) incrementando la magnitud de velocidad de relajación por el canal de acoplamiento con los ligantes. Sin embargo, con la técnica de espectroscopía de absorbancia transitoria es imposible detectar dichas señales particulares de los estados de hueco.<sup>17</sup>

Resumiendo, ambos mecanismos de relajación se pueden escribir como una constante de relajación total del hueco  $k(R)_{hueco}$  como:

$$k(R)_{hueco} = k(R)_{No\ Adiabática} + k(R)_{fonón} \quad (2.29)$$

en donde la relajación del hueco estará dominada por la constante  $k_{No\ Adiabática}$  ya que  $k_{No\ Adiabática} > k_{fonón}$ . Ambos canales de relajación están representados en la Figura 2-4B.

### 2.2.3 Dinámica de relajación de electrones.

Por otro lado, un electrón se encuentra en un EES cuando es promovido, por ejemplo, a uno de los estados  $1P$  o  $2S$ . El electrón buscará la manera de regresar al estado excitónico de más baja energía  $1S$  por, al menos, tres diferentes procesos (Figura 2-4A).

El electrón puede perder la energía en exceso por diversos mecanismos, el primero de ellos es el acoplamiento no adiabático a los ligantes de la superficie. De igual manera que los huecos, la velocidad de este proceso tendrá una dependencia inversa con el tamaño del NC (Ecuación 2.28). Ya que la diferencia de energía entre los estados del electrón es hasta tres o cuatro veces más grande que la diferencia de energía entre los estados de hueco (Figura 2-3), la magnitud de la velocidad de este proceso es aproximadamente nueve veces más pequeña.<sup>5</sup>

El segundo mecanismo de relajación del electrón es la transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco. La velocidad de decaimiento por transferencia de energía tipo Auger está dada por la siguiente ecuación:<sup>5</sup>

$$k_{fi} = \frac{\Gamma}{\hbar} \sum_{n\sigma} \frac{|J(h_s, e_p; h_n, e_{s\sigma})|^2}{(E_{e_p} - E_{e_s} + E_{h_n} - E_{h_s})^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.30)$$

donde el estado excitónico inicial corresponde a  $|e_p, h_s\rangle$  y el estado final a  $|e_s, h_n\rangle$ .  $E$  representa la energía de los diferentes niveles energéticos involucrados y la suma corre sobre el espín ( $\sigma$ ) del electrón.  $\Gamma$  representa el ancho de línea que se relaciona con el tiempo de vida de los estados finales provocados por decaimiento de Auger.<sup>17</sup> El elemento matricial para la velocidad de transición está dado por la integral coulombica  $J$

$$J(j, k, l, m) = \sum_{\sigma\sigma'} \iint \varphi_j^*(\vec{r}, \sigma) \varphi_k^*(\vec{r}', \sigma') \times \frac{e^2}{\varepsilon(\vec{r}, \vec{r}')} \varphi_l(\vec{r}, \sigma) \varphi_m(\vec{r}', \sigma') d^3r d^3r' \quad (2.31)$$

donde  $\varphi_i$  son las funciones de onda de la partícula (electrón o hueco) y  $\varepsilon$  representa la función dieléctrica.<sup>17</sup>

El tercer canal de relajación de los electrones, similarmente a los huecos, es la relajación mediada por emisión de fonones. Desde hace un par de décadas se conoce que existe un “cuello de botella de fonón”, que en palabras más simples significa que existe una disminución en la magnitud de la velocidad de relajación de los sistemas de SC confinados que presentan una densidad de estados discretos.<sup>26-28</sup> Si la diferencia de energía entre dos estados consecutivos de electrón es suficientemente grande, entonces la velocidad de relajación por medio de fonones es inhibida debido a que la conservación de momento y energía prohíbe transiciones mediadas por la emisión de un solo fonón. Los NC de CdSe presentan confinamiento de portadores de carga y estados de energía discretos, por lo tanto se predijo que las velocidades de relajación entre los niveles del electrón son pequeñas.<sup>28</sup>

En el caso de los electrones, los tres mecanismos de relajación se pueden agrupar en una constante global,  $k(R)_{electrón}$ , que comprende la suma de dichas constantes cinéticas:

$$k(R)_{electrón} = k(R)_{Auger} + k(R)_{No\ Adiabática} + k(R)_{fonón} \quad (2.32)$$

en donde la dinámica de relajación de los electrones estará dominada por la constante de transferencia de energía tipo Auger,  $k_{Auger}$ , ya que en los NC de CdSe se encuentra que  $k_{Auger} > k_{No\ Adiabática} > k_{fonón}$ .<sup>17</sup> Los procesos de relajación del electrón están representados en la Figura 2-4A.

## 2.2.4 Emisión de Fotoluminiscencia.

Los portadores de carga (excitón o par electrón-hueco) al encontrarse en un EES se relajarán en escalas de tiempo de decenas de femtosegundos hasta pocos picosegundos por los estados de la BC y la BV mediante los mecanismos ya descritos hacia el ELB. El ELB sigue siendo un estado excitado con exceso de energía y la manera en que el NC puede regresar al estado basal a partir de este estado es mediante emisión de fotoluminiscencia (FL).

La emisión de FL es la característica más llamativa de los NC de diferentes materiales SC y es el canal de recombinación del excitón más estudiado. Al igual que las propiedades de absorción de fotones, la emisión de FL se verá afectada fuertemente por el tamaño del NC. Para el caso del CdSe, tanto la absorción como la emisión de fotones es más probable en la región visible del espectro electromagnético, es decir de 400 a 700 nm (3.1 a 1.7 eV). Los tiempos típicos de recombinación del ELB por emisión de FL están en el orden de decenas de nanosegundos para NC de CdSe.

La velocidad de decaimiento radiativo ( $k_{rad}$ ) por emisión de FL de un excitón en un NC de SC puede estimarse como:<sup>18, 29, 30</sup>

$$k_{rad} = \frac{C\rho K}{\lambda} \quad (2.33)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de emisión,  $C$  es un factor que toma en cuenta las propiedades electrónicas del material semiconductor y  $K$ , el cuadrado de la integral de traslape entre el electrón y el hueco. En CdSe, el factor  $C$  depende de la fuerza en que la luz acopla los estados de la BV y la BC.  $\rho$  es la densidad de estados ópticos y depende del índice de refracción del NC, la forma del NC y la polarización de la emisión, así como en el ambiente que rodea al NC. Para NC dispersos en un disolvente orgánico,  $\rho$  está determinada por el índice de refracción del medio  $n$  y por el índice de refracción del material del NC en sí,  $n_{NC}$  y se relacionan de la siguiente manera:

$$\rho = n \left| \frac{3n^2}{2n^2 + n_{NC}^2} \right|^2 \quad (2.34)$$

donde el factor elevado al cuadrado se conoce como factor de campo local y describe el efecto del contraste de índice de refracción entre el NC y el medio que lo rodea. El cuadrado de la integral de traslape entre el electrón y el hueco,  $K$  puede expresarse de la siguiente manera:

$$K = \left| \int \varphi_e(\vec{r})\varphi_h(\vec{r})d\vec{r} \right|^2 \quad (2.35)$$

donde, de nuevo, las funciones de onda del electrón y del hueco son, respectivamente,  $\varphi_e(\vec{r})$  y  $\varphi_h(\vec{r})$ .

La eficiencia o rendimiento (cuántico) de emisión de FL ( $\phi_{FL}$ ) de un NC está determinada por la competencia cinética entre los canales de desactivación no radiativos ( $k_{No\ Rad}$ ) y el canal de desactivación radiativo relacionados de la siguiente manera:

$$\phi_{FL} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{No\ Rad}} \quad (2.36)$$

Los NC pueden contener imperfecciones, defectos de superficie o átomos de superficie que no contienen todos sus enlaces, que son consecuencia de la síntesis y son factores determinantes en el  $\phi_{FL}$  ya que afectan de manera significativa los canales de desactivación no radiativa. Estas imperfecciones o defectos resultan en estados de “trampa” para los portadores de carga, es decir, niveles de energía presentes en la brecha energética que separa los estados de electrón y de hueco en la BC y la BV, respectivamente. Una consecuencia de estos estados de trampa es una banda de emisión muy débil y ancha de longitudes de onda mayores a la emisión del excitón de más baja energía.<sup>18</sup>

### 2.2.5 Escala Temporal de Relajación de Estados Excitónicos de Nanocristales.

La dinámica de relajación de los estados excitónicos en los NC abarca perfiles temporales desde los fs hasta los segundos. Rabow *et al.*<sup>18</sup> describen los procesos que ocurren en las diferentes escalas de tiempo. En esta sección se describirán brevemente los mecanismos mencionados hasta el momento y se incluyen algunos otros que pueden ocurrir en los diferentes sistemas confinados.

*De femtosegundos a picosegundos.* Como ya lo mencionamos anteriormente, justo después de la absorción de un fotón hacia un EES, los portadores de carga ocupan niveles energéticos elevados en la BC y la BV. Típicamente, el exceso de energía se pierde de manera térmica en escalas de tiempo menores a los picosegundos (Figura 2-5A). Otro mecanismo que puede ocurrir en esa escala de tiempo es la multiplicación de portadores de carga (Figura 2-5B) o generación de multiexcitones. En este mecanismo, la energía del par electrón-hueco puede relajarse al ELB produciendo un par electrón hueco adicional. Este mecanismo es de gran interés ya que se podría incrementar la eficiencia de las celdas solares de NC por arriba del límite de Shockley-Queisser.<sup>1</sup> Otro mecanismo es la emisión de PL a partir de los EES. La emisión de interbandas se debe a la recombinación de un portador de carga caliente en una banda con el portador de carga en la otra banda. Esta emisión es de fotones de energías mayores (menores longitudes de onda) a la energía del ELB (Figura 2-5C). Es importante mencionar que este proceso se utiliza en este proyecto de investigación como indicador de la población de los estados excitónicos detectados. Cabe mencionar que la técnica utilizada (Resolución de Fluorescencia

por Suma de Frecuencias, Sección 3.4 de este documento) posee la resolución temporal y espectral para distinguir estos procesos de los diferentes estados excitónicos y además puede detectarlos secuencialmente. Un último proceso que ocurre en el intervalo de fs de la relajación de portadores de carga caliente es la transferencia de portador de carga que puede competir cinéticamente con el enfriamiento (Figura 2-5D). Esta aplicación tiene, de nuevo, potencial uso en celdas solares, donde la mayor parte de la pérdida de energía es mediante canales térmicos.

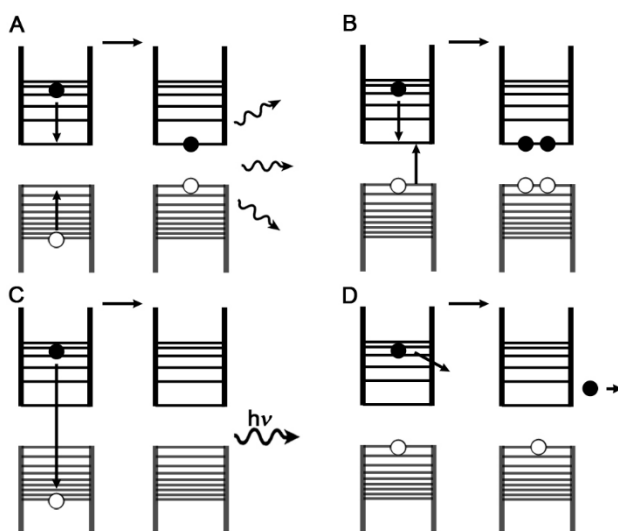
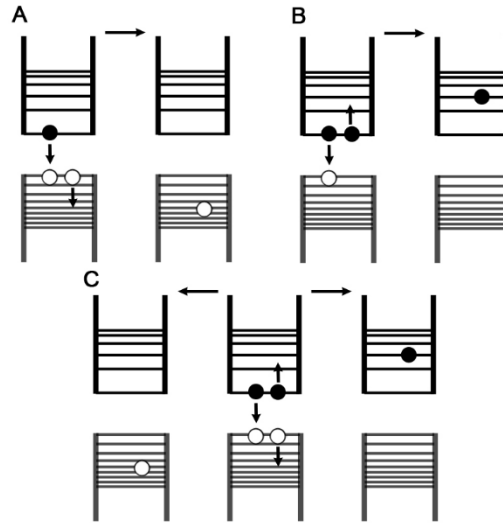


Figura 2-5. Representación de los posibles canales de relajación de portadores de carga calientes en nanocristales. A. Termalización por acoplamiento a canales de desactivación tipo Auger o a vibraciones. B. Generación de multiexcitones donde el portador de carga caliente se convierte en un par electrón-hueco adicional. C. Emisión a partir de estados excitónicos superiores. D. Extracción de un portador de carga caliente fuera del ambiente del nanocristal.<sup>18</sup>

*De picosegundos a nanosegundos.* En esta escala de tiempo, los principales procesos que ocurren se relacionan con relajación tipo Auger de estados de múltiples portadores de carga. Un proceso Auger es la transferencia de energía de un portador de carga a otro dentro de un mismo NC. Generalmente, los estados que pueden relajarse por este proceso contienen tres o más portadores de carga excitados en el NC, de los cuales al menos uno es un electrón y otro es un hueco. Por ejemplo, un estado tríon, es un estado con un electrón y un hueco, así como una carga adicional en un nivel de energía confinado, otro ejemplo es el estado biexcitónico, donde existen dos pares electrón-hueco. En un NC con un estado tríon que contiene un hueco adicional, la recombinación del primer par electrón-hueco puede promover al hueco adicional hacia estados de hueco con mayor energía (Figura 2-6A). Análogamente a este proceso, un NC con un estado tríon que contiene un electrón adicional, puede generar un electrón en un estado superior al momento de recombinarse el excitón (Figura 2-6B). Finalmente, en un NC con un estado biexcitónico, la recombinación de un par electrón-hueco puede promover al excitón remanente (o a uno de los portadores de carga) a un estado superior

(Figura 2-6C). Para interpretar correctamente la señales transitorias de FL que puedan presentar los NC desde los EES es indispensable evitar estos procesos, lo cual se logra generando sólo un par electrón-hueco en el sistema experimental controlando la intensidad de excitación.



*Figura 2-6. Ejemplos de procesos tipo Auger en NC con estados excitónicos cargados (trión o biexcitón). A. En un trión positivo, la energía de recombinación se puede transferir al hueco adicional. B. En un trión negativo, la energía de recombinación se puede transferir al electrón adicional. C. En un estado biexcitónico, la energía de recombinación puede transferirse al hueco o al electrón adicional.<sup>18</sup>*

*De nanosegundos a microsegundos.* El proceso radiativo de la recombinación de un par electrón-hueco es el más estudiado en NC de material SC ya que muchos experimentos se basan en la detección de fotones emitidos. En la Figura 2-7 se muestran los valores típicos de los tiempos de vida de FL (inverso de la constante radiativa) en los NC de diferente composición química del material SC: PbE, donde E = S, Se; CuInE<sub>2</sub> en donde E = S, Se; CdE en donde E = S, Se, Te; InP; Si y CsPbX<sub>3</sub> donde X = Cl, Br, I.



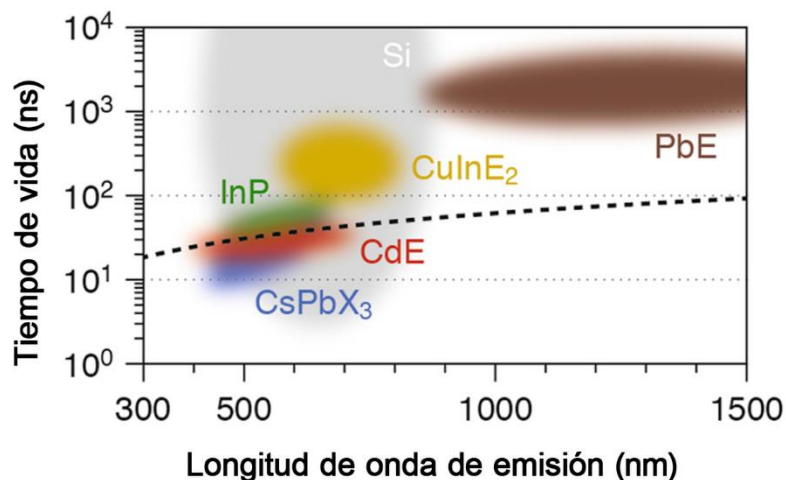


Figura 2-7. Los tiempos de vida radiativos típicos y la longitud de onda de emisión para nanocristales de composición más común: PbE, E = S, Se; CuInE<sub>2</sub> E = S, Se; CdE, E = S, Se, Te; InP; Si y CsPbX<sub>3</sub>, X = Cl, Br, I. Tomado de Rabouw et al.<sup>18</sup>

*De milisegundos a segundos.* La dinámica de los estados excitónicos de los NC se extiende en escalas de tiempo más allá que las escalas del tiempo de vida de FL. Existen procesos reversibles en los NC que incluyen centelleo de FL, difusión espectral, emisión retrasada, entre otros. El más común de estos procesos es el centelleo (blinking). El centelleo es visible sólo en estudios de NC individuales y está escondido en mediciones macroscópicas (o en conjunto) (Figura 2-8). El centelleo se observa en diferentes tipos de NC, incluyendo CdSe, InP, CdTe, PbS, perovskitas de plomo entre otros. El centelleo indica que existen cambios lentos en la superficie del NC que introducen canales de desactivación no radiativos. Estos cambios pueden ser cambios geométricos inducidos por adsorción-desadsorción de ligantes de la superficie o atrapamiento de portadores de carga.

El centelleo de los NC se puede describir mediante los estados oscuros (apagados) o brillosos (encendidos). Las duraciones de estos son función de la potencia de irradiación que les incide. Esto significa que un periodo de un estado apagado o encendido puede durar desde unos cuantos milisegundos hasta unos cuantos segundos.<sup>18</sup>

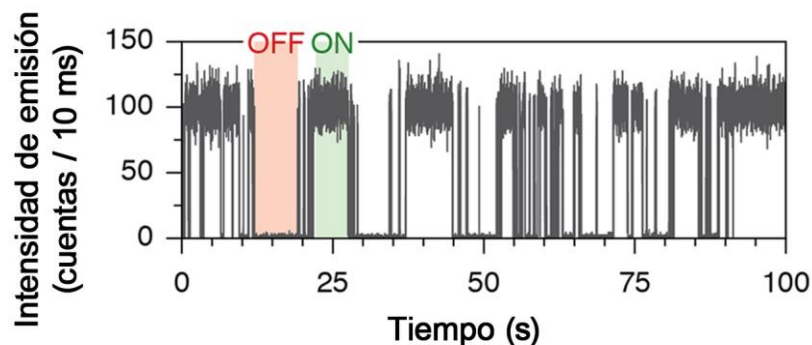


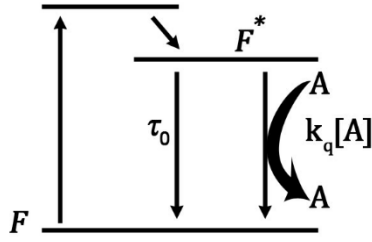
Figura 2-8. Bajo iluminación continua, la emisión típica de nanocristales individuales se enciende y se apaga intermitentemente (centelleo, *blinking*) desde escalas de tiempo de milisegundos a varios segundos. Nótese que la escala de este proceso se extiende más allá del tiempo de vida de fotoluminiscencia. Tomado de Rabouw et al.<sup>18</sup>

### 2.3 Abatimiento de la Fotoluminiscencia.

El abatimiento de fotoluminiscencia o fluorescencia se refiere a todo aquel proceso que disminuye la intensidad de una muestra. Existen una gran variedad de interacciones moleculares que disminuyen la intensidad de FL, tales como reacciones en el estado excitado, rearrreglos moleculares, transferencia de carga, transferencia de energía, formación de complejos en el estado basal y abatimiento por colisiones. En este proyecto de investigación, además de la dinámica de relajación de los EES, se estudió la transferencia de carga a partir de estos a una molécula polimetínica tipo cianina Indocianina verde (ICG, por sus siglas en inglés Indocyanine Green) mediante señales de FL. Como ya se mencionó anteriormente, la transferencia de carga o de energía puede llevarse a cabo desde EES al añadir un canal de desactivación que pueda competir con los procesos de relajación intrínsecos del NC. En esta sección se describirá la teoría con la cual se interpreta el abatimiento de FL de los NC al añadir moléculas de ICG.

La teoría de Stern-Volmer aborda principalmente dos tipos de abatimiento de fotoluminiscencia, abatimiento estático que incluye la formación de complejos en el estado basal y abatimiento dinámico en el cual se abate la FL mediante colisiones con la especie abatidora (Figura 2-9).<sup>31</sup>

### Abatimiento Dinámico



### Abatimiento Estático

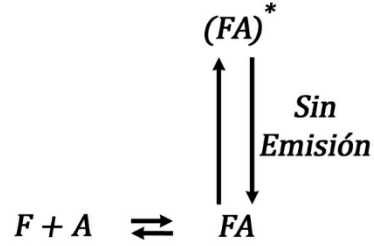


Figura 2-9. Comparación entre abatimiento dinámico y estático de fotoluminiscencia.<sup>31</sup>

La ecuación de Stern-Volmer de abatimiento dinámico se puede derivar al considerar las intensidades de FL observadas en ausencia y en presencia de la especie abatidora. La intensidad de FL observada para una especie (como los NC) es proporcional a su población en el estado excitado  $[F^*]$ . En ausencia y en presencia de la especie abatidora las ecuaciones diferenciales que describen el cambio de población de la especie excitada son, respectivamente:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -k_{Tot}[F^*]_0 \quad (2.37)$$

y

$$\frac{d[F^*]}{dt} = -(k_{Tot} + k_q[A])[F^*] \quad (2.38)$$

donde  $k_{Tot}$  es la constante cinética de desactivación que incluye todos los procesos radiativos y no radiativos.<sup>31</sup> En presencia de la especie abatidora, se añade un canal adicional de desactivación  $k_q[A]$  que incluye la constante de abatimiento bimolecular y la concentración de la especie abatidora. En condiciones de iluminación continua se establece una población constante de especies excitadas y por lo tanto  $d[F^*]/dt = 0$ , y la relación de las ecuaciones anteriores se puede expresar como

$$\frac{F_0}{F} = \frac{k_{Tot} + k_q[A]}{k_{Tot}} = 1 + k_q\tau_0[A] \quad (2.39)$$

la cual es la ecuación de Stern-Volmer y  $\tau_0$  es el tiempo de decaimiento de la especie excitada en ausencia de la especie abatidora.<sup>31</sup> Dicha ecuación también se puede expresar en función de la relación de los tiempos de vida de fotoluminiscencia en ausencia  $\tau_0$  y presencia  $\tau$  de especie abatidora:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q\tau_0[A] = 1 + K_D[A] \quad (2.40)$$

en donde  $K_D$  es conocida como la constante dinámica de Stern-Volmer.<sup>31</sup>

El abatimiento estático consiste en la formación de complejos en el estado basal entre la especie fotoluminiscente y abatidora. Cuando el complejo absorbe luz, regresa al estado basal en tiempos muy breves o sin mostrar emisión de FL. La dependencia de la intensidad de FL en función de la concentración de la especie abatidora se deriva al considerar la constante de asociación para la formación del complejo:

$$K_S = \frac{[FA]}{[F][A]} \quad (2.41)$$

donde  $[FA]$  es la concentración del complejo.<sup>31</sup> Si el complejo no es fotoluminiscente, la fracción de intensidad de FL remanente está dada por la fracción de especies fotoluminiscentes que no están formando complejos y la concentración de especies fotoluminiscentes total ( $F/F_0$ ). Esta última está dada por:

$$[F]_0 = [F] + [FA] \quad (2.42)$$

sustituyendo:

$$K_S = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][A]} = \frac{[F]_0}{[F][A]} - \frac{1}{[A]} \quad (2.43)$$

Al rearrreglar la ecuación anterior y sustituir por intensidad de fluorescencia se obtiene la expresión:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S[A] \quad (2.44)$$

Cabe notar que la expresión anterior es similar a la expresión obtenida para el abatimiento dinámico, excepto que ésta última expresión contiene la constante de asociación.<sup>31</sup> Una manera para distinguir el abatimiento dinámico del estático es mediante mediciones de tiempo de vida de fotoluminiscencia. Sin embargo, no se descarta que puedan existir ambos procesos en una muestra. En este caso, se pueden expresar ambos mecanismos mediante la introducción de una constante aparente en una ecuación cuadrática:

$$K_{Ap} = \left[ \frac{F_0}{F} - 1 \right] * \frac{1}{[A]} = (K_D + K_S) + K_D K_S [A] \quad (2.45)$$

Los valores individuales de cada constante se pueden obtener mediante la solución de la ecuación cuadrática.<sup>31</sup> Esta teoría nos ayudará a interpretar los procesos de transferencia de energía o de carga que tienen lugar cuando una molécula orgánica es adsorbida a la superficie del NC.

## 2.4 Transferencia de Carga en Nanocristales.

Uno de los procesos por los cuales se pueden desactivar los EES (y el ELB) es mediante transferencia (o extracción) del portador de carga del ambiente del NC hacia un aceptor adecuado. En esta tesis, se evaluó este proceso general a partir de los EES de NC de CdSe hacia una molécula tipo cianina. La transferencia de portadores de carga en interfaces de los NC es de importancia para una gran variedad de tecnologías emergentes, que incluyen diodos emisores de luz, fotodetectores y celdas fotovoltaicas.<sup>8</sup> Las interacciones fotoinducidas entre un NC y sus alrededores ya sean ligantes o moléculas están determinadas por los niveles de energía relativa de los electrones y los huecos (Figura 2.10).

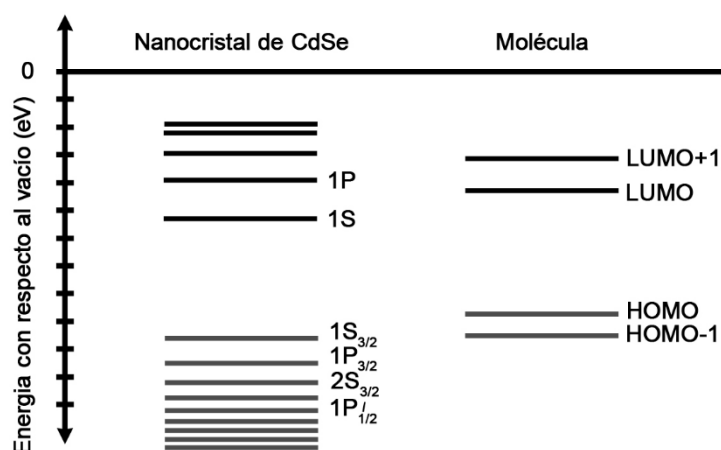


Figura 2-10. Diagrama de niveles de energía comparativo de los estados discretos confinados en un nanocristal de semiconductor y los niveles de energía en una molécula orgánica.

La fuerza motriz para la transferencia de carga (electrón o hueco) es la diferencia de energía entre el excitón inicialmente formado y el estado de transferencia de carga con el electrón (hueco) en el NC y el hueco (electrón) en la molécula vecina.

Como ya se mencionó anteriormente, la transferencia de carga es uno de los procesos por los cuales un NC se puede relajar desde un estado excitado. Otros procesos que entran en competencia cinética de desactivación son el decaimiento radiativo, transferencia de energía de Förster y decaimiento no radiativo, cabe mencionar que no todos los procesos son distintos o mutuamente exclusivos.<sup>8</sup>

Existen diversos estudios de transferencia de portador de carga (electrón o hueco) de NC a moléculas orgánicas o polímeros. Sin embargo, la mayoría de ellos sólo se enfocan en la transferencia de carga a partir del ELB.<sup>1, 32, 33</sup> Pocos estudios se enfocan en resolver señales de FL desde EES y de transferencia de portadores de carga calientes.<sup>34-36</sup>

## 2.5 Cianinas en Procesos de Transferencia de Carga.

En este proyecto se estudió el proceso de transferencia de carga de un NC hacia una molécula orgánica tipo cianina Indocianina Verde (ICG, por sus siglas en inglés Indocyanine Green). Estas últimas, son compuestos orgánicos altamente insaturados que contienen dos átomos de nitrógeno unidos por una cadena de dobles enlaces y con carga formal positiva (Figura 2-11A). Las cianinas han sido de gran interés en nuestro grupo de investigación de Espectroscopía Láser debido a sus propiedades de absorción bifotónica. Además presentan procesos de conversión interna desde estados electrónicos superiores relativamente lentos comparados con los de otras moléculas orgánicas.<sup>37, 38</sup> Las cianinas se utilizan como receptoras de electrones en celdas solares orgánicas<sup>39</sup> y además como donadoras de electrones y de huecos cuando forman agregados tipo J.<sup>40</sup>

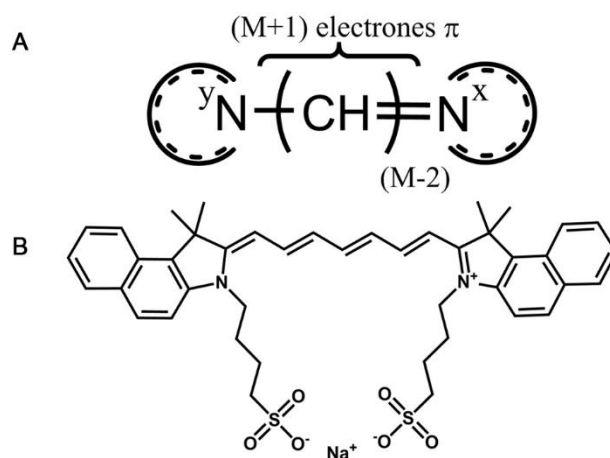


Figura 2-11. A. Estructura general de las moléculas orgánicas tipo cianina.  $\text{N}^y$  y  $\text{N}^x$  representan sustituyentes tipo aminas.  $(M+1)$  es la cantidad de electrones  $\pi$  conjugados en la cadena polimetínica y  $M$  es la cantidad de átomos de ésta (contando los dos átomos de Nitrógeno).  $(M-2)$  es la cantidad de átomos metínicos de la cianina. B. Estructura de la molécula Indocianina Verde.

La molécula orgánica ICG (Figura 2-11B) presenta un puente polimetínico de 7 dobles enlaces, dos anillos aromáticos en cada uno de los extremos de la cadena y un sustituyente butilsulfonato en cada uno de los nitrógenos y un átomo de sodio como contraión. La ICG se utiliza ampliamente como sonda fluorescente para imagenología de tumores.<sup>41-44</sup> Se ha comprobado que la ICG puede actuar tanto como un aceptor de electrones o de huecos.<sup>45</sup> Además, se sabe que los NC de CdSe inducen la desagregación de cianinas que poseen grupos sulfonatos.<sup>46</sup> La ICG posee dos grupos sulfonato que son afines a los átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  presentes en la superficie del NC<sup>46</sup> y en realidad muy pocos estudios se enfocan en su interacción con nanopartículas.<sup>47, 48</sup> Recientemente un estudio reportó abatimiento de la FL del ELB de NC mediante procesos de transferencia de energía y de “no transferencia de

energía” con cianinas comerciales muy utilizadas en estudios de transferencia de energía resonante (Cy5 y Cy7). Concluyeron que las cianinas pueden ser receptoras tanto de cargas como de energía, sin embargo no argumentan sobre la naturaleza del abatimiento de fluorescencia que no está cuantificado por transferencia de energía.<sup>49</sup>

En este proyecto de investigación se estudió el abatimiento de FL desde EES y del ELB inducido por la adsorción de moléculas de ICG a la superficie del NC. Es importante recalcar que las propiedades espectroscópicas de la ICG permiten la excitación y detección selectiva de las señales transitorias de FL de los NC a partir de los EES, señales que, a la fecha, son difíciles de interpretar mediante otras técnicas de espectroscopía ultrarrápida. Los procesos de transferencia de carga a partir de NC son de gran importancia debido a que con base en éstos se pueden diseñar y mejorar nuevos dispositivos fotovoltaicos.

### 3 Metodología.

Los nanocristales (NC) de CdSe presentan procesos en escalas de tiempo que abarcan desde los femtosegundos ( $10^{-15}$  s) hasta los segundos. Además de una síntesis que permita obtener tamaños de NC específicos con poca dispersión de tamaño, se requieren de diversas técnicas para caracterizarlos espectralmente y analizar los procesos de los NC en las diferentes escalas de tiempo. En este capítulo se presenta la metodología utilizada para sintetizar a los NC, además de los fundamentos de las diversas técnicas y equipos espectroscópicos para resolver la dinámica de los estados excitónicos superiores en los NC de CdSe en las diferentes escalas de tiempo antes mencionadas.

#### 3.1 Síntesis de Nanocristales de CdSe.

Las propiedades espectroscópicas de los NC de CdSe son dependientes de su tamaño. En CdSe el tamaño de los NC puede variar desde 1 hasta 10 nm de diámetro. Para realizar un estudio espectroscópico de un tamaño específico de NC, es necesario sintetizarlos con alta monodispersidad de manera que el tamaño varíe menos del 5%.<sup>50</sup> Diversas metodologías de síntesis coloidal permiten controlar el tamaño y la dispersión del NC variando condiciones como la temperatura y tiempo de reacción.<sup>51</sup> La síntesis se puede entender en términos de nucleación y crecimiento de La Mer y Dinegar.<sup>6,7</sup>

La síntesis coloidal de La Mer consiste en una formación discreta y casi instantánea de núcleos, seguida del crecimiento relativamente rápido de las partículas a partir de monómeros y finalmente un crecimiento lento mediante un proceso de recrystalización. En la Figura 3-1 se muestra un diagrama representativo de estos procesos.

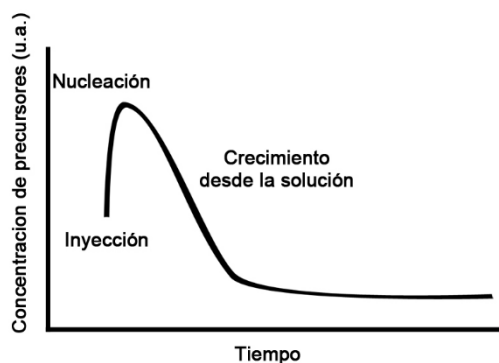


Figura 3-1 Diagrama de nucleación y crecimiento de La Mer y Dinegar.



Los NC de CdSe fueron sintetizados a partir de precursores organometálicos inmersos en solventes de coordinación calientes que a su vez actúan como pasivadores de la superficie. La nucleación discreta se produce mediante una rápida inyección de la solución fría del precursor de selenio al matraz donde se encuentra la solución del precursor de cadmio. La inyección del precursor de selenio frío provoca un descenso de la temperatura en el sistema por lo que se dejan de formar núcleos del cristal y los átomos de cadmio y selenio empiezan a agregarse a la superficie de los núcleos, provocando el crecimiento del cristal. Para detener el crecimiento, el sistema se enfría rápidamente después de un tiempo determinado de reacción.

El procedimiento de síntesis utilizado en este proyecto se describe a continuación y se representa en la Figura 3-2. En lo que respecta a las sustancias utilizadas, todos los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich. Se destiló ácido oleico (90%) a 180°C y alto vacío. Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , grado HPLC) fue destilado en presencia de  $\text{CaCl}_2$  (93%) para eliminar cualquier traza de agua.<sup>50</sup>

En un matraz de tres bocas y con una manta de calentamiento se produjo oleato de cadmio, a una temperatura de 130°C y bajo flujo de argón, a partir de 38.5 mg de (0.3 mmol) de óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ , 99.99%) y 0.962 mL (0.3 mmol) de ácido oleico destilado, la solución pasa de un color rojo marrón a incolora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 5.858 g (15 mmol) de óxido de trioctilfosfina (TOPO, 99%), 5.913 g (24 mmol) de hexadecilamina (HDA, 98%) y 4 mL (13 mmol) de dioctilamina (DOA, 97%) bajo flujo de argón y la mezcla se mantuvo a 100°C y alto vacío por 30 minutos para evaporar agua y otros compuestos volátiles.

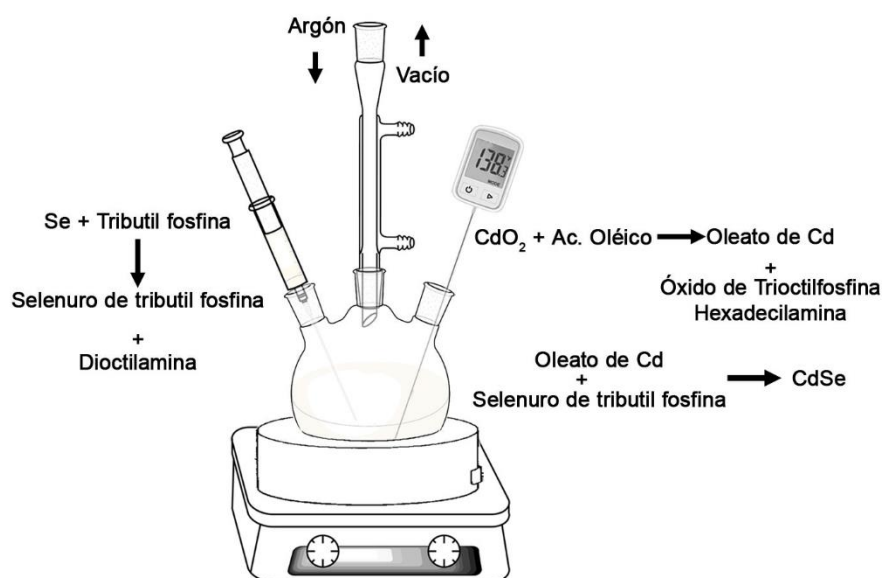


Figura 3-2 Representación del sistema de síntesis de Nanocristales de CdSe.

Después de repurgar con argón la temperatura se llevó a 260 ó 300°C y se añadió rápidamente mediante inyección la solución precursora de selenuro de tributilfosfina (TBPSe) formada a partir de 236.9 mg (3 mmol) de pellets de selenio pulverizadas bajo argón (99.999%), 1.54 mL (6 mmol) de TBP (tributilfosfina 97%) y 4 mL de DOA. Para obtener el tamaño deseado de los NC de CdSe, la reacción se detuvo a un tiempo determinado, enfriando súbitamente el sistema con aire comprimido y añadiendo 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> cuando la temperatura alcanzó los 70°C.

El crudo de reacción se separó en partes iguales en dos tubos de centrifuga y se añadieron aproximadamente 15 mL de una mezcla 1:1 de metanol:etanol (HPLC) para precipitar los pellets de CdSe NCs. Los tubos se centrifugaron por 5 minutos a 5000 rpm. Los pellets se decantaron y redispersaron en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se guardaron a 4°C. Todos los estudios espectroscópicos se llevaron a cabo dentro de la siguiente semana después de la síntesis. La concentración y el tamaño de los CdSe NCs se determinó a partir de curvas de calibración (Ecuación 3.46).<sup>52</sup> El resumen de las reacciones químicas que se llevan a cabo se presenta en la Figura 3-3. Cabe mencionar que los surfactantes TOPO, HDA y DOA sólo actúan como pasivadores o estabilizadores del NC y no intervienen en la reacción. La adsorción de ICG al NC se promueve mediante la gran afinidad de los grupos sulfonato a los átomos de Cd<sup>2+</sup>.<sup>46</sup>

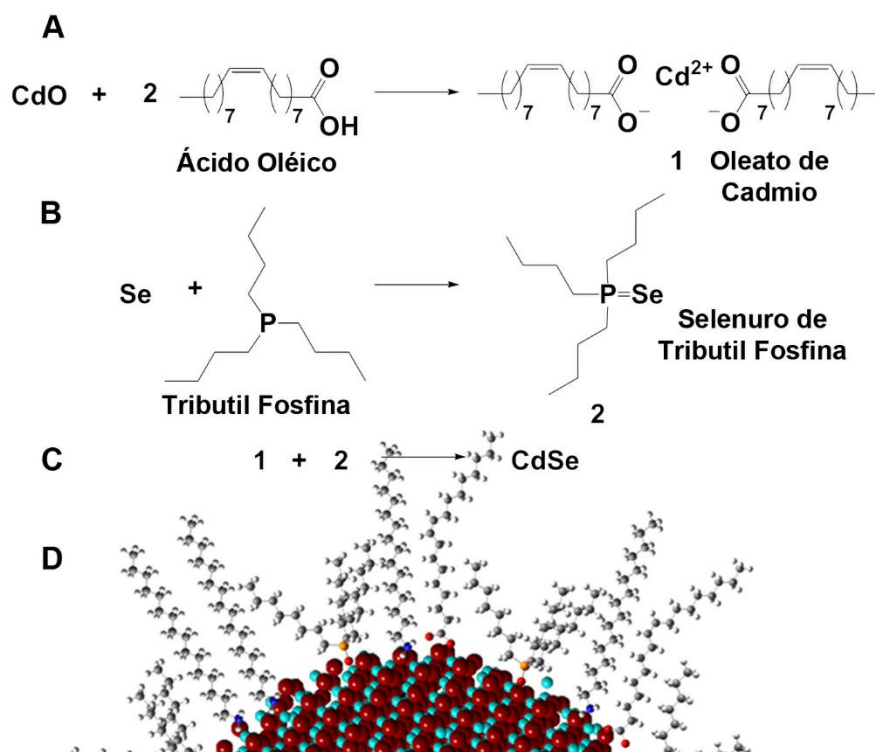


Figura 3-3. A. Reacción de formación del oleato de cadmio (1). B. Reacción de formación del selenuro de tributilfosfina (2). C. Reacción de formación del selenuro de cadmio. D. Representación de la pasivación de la superficie de un nanocristal con los surfactantes involucrados en la reacción.

### 3.2 Espectroscopía Estática.

Las propiedades espectroscópicas de los NCs de CdSe son sumamente dependientes del tamaño. A mayor tamaño, existe un mayor traslape entre las transiciones excitónicas y además la emisión se presenta a menores energías (mayores longitudes de onda). Para caracterizar a los NCs sintetizados y la molécula Indocianina Verde (ICG), se utilizaron los espectrofotómetros de absorción UV-Visible y Fluorescencia (Fotoluminiscencia), Cary 50 y Cary Bio respectivamente.

A partir del espectro de absorción se puede determinar el diámetro los NCs dispersos en la solución con la ecuación:

$$D_{NC}(nm) = 59.60816 - 0.54736\lambda + 1.8873 * 10^{-3}\lambda^2 - 2.85743 * 10^{-6}\lambda^3 + 1.62974 * 10^{-9}\lambda^4 \quad (3.46)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de primer máximo de absorción.<sup>52</sup> En la Figura 3-4 se ejemplifica el cálculo del tamaño del NC a partir del espectro de absorción.

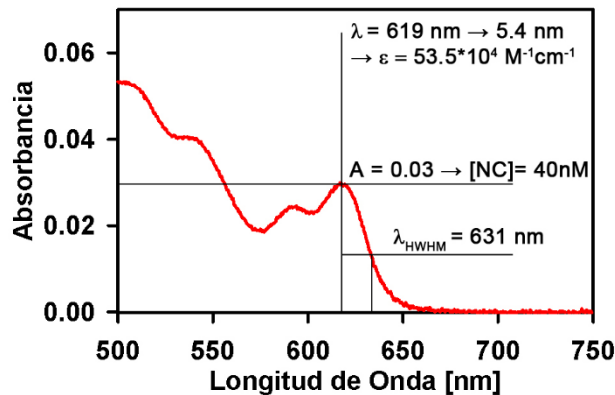


Figura 3-4. Espectro de absorción de nanocristales que presentan un primer máximo de absorción a 619 nm. El cálculo con la curva de calibración arroja un tamaño de 5.4 nm. El cálculo de concentración de la solución con una absorbancia de 0.03 y un ancho a la mitad del máximo en 631 nm arroja un valor de 40 nM.<sup>52</sup>

Del mismo espectro de absorción se puede determinar el coeficiente de extinción molar o coeficiente de absorptividad molar  $\epsilon_{1S}$  de la solución de los NC con la ecuación:

$$\epsilon_{1S}(M^{-1}cm^{-1}) = 155507 + 6.67054 * 10^{13} \cdot e^{-\frac{E_{1S}(eV)}{0.10551}} \quad (3.47)$$

donde  $E_{1S}$  es la energía necesaria para llevar a cabo la primera transición  $1S_{3/2}1S$ ,<sup>52</sup> en otras palabras, la longitud de onda del máximo de la primera banda de absorción expresada en eV. De la misma dispersión de NC se puede conocer la concentración ( $M$ ) con la ecuación:

$$[NC](M) = \frac{A}{l(cm) \cdot \varepsilon_{1S}(M^{-1}cm^{-1})} \cdot \frac{\Delta E_{1S,HWHM}(eV)}{0.06} \quad (3.48)$$

donde  $A$  es el valor de absorción de la primera banda de absorción,  $l$  es la longitud del paso óptico expresado en cm y  $\Delta E_{1S,HWHM}$  es la mitad del ancho a la mitad del primer máximo (HWHM, por sus siglas en inglés, Half-Width at Half Maximum) de absorción hacia mayores longitudes de onda expresado en eV.<sup>52</sup>

La deconvolución de los espectros de absorción se llevó a cabo mediante un algoritmo del programa comercial PeakFit (Versión 4.12, SeaSolve Software Inc.).

De los espectros de emisión de fotoluminiscencia se puede determinar la variación de tamaño de la dispersión de NCs. Para esto se toman los valores de longitud de onda del ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés Full-Width at Half-Maximum) y se expresan en eV. Una dispersión con menos de 100 meV de ancho en su espectro de emisión corresponde a una dispersión de tamaños de menos del 5%.<sup>50</sup>

Los rendimientos de FL, ( $\phi_{FL}$ ) se determinaron utilizando la ecuación:<sup>31</sup>

$$\phi_{FL} = \left( \frac{I \cdot A_{Es} \cdot n^2}{I_{Es} \cdot A \cdot n_{Es}^2} \right) \phi_{Es} \quad (3.49)$$

donde  $I$  e  $I_{Es}$  son la intensidad (área bajo la curva) de FL del NC y del estándar, respectivamente,  $A_{Es}$  y  $A$  son los valores de absorbancia del estándar y del NC, respectivamente,  $n^2$  y  $n_{Es}^2$  son los índices de refracción del solvente de la dispersión de NC y del estándar, respectivamente y  $\phi_{Es}$  es el rendimiento de fluorescencia del estándar utilizado: Cumarina 153, Rodamina B o Azul Nilo, dependiendo de la región de longitud de onda donde se encuentra la emisión del NC.

### 3.3 Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo.

Los tiempos de vida de fotoluminiscencia de los NCs de CdSe se extienden hasta varias decenas de nanosegundos. Para poder resolver la dinámica en estas escalas de tiempo es necesario utilizar la técnica de Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo (TCSPC, por sus siglas en inglés, Time-Correlated Single-Photon Counting).

La técnica (Figura 3-5) consiste en enviar pulsos láser hacia una muestra, la muestra emite fotoluminiscencia (fluoresce) y la emisión es enviada a un detector de fotones individuales. En esencia, se cronometra el tiempo entre que el pulso de láser excitó a la muestra y el primer fotón de

emisión es detectado. Una tarjeta electrónica correlaciona estos dos tiempos y reconstruye un histograma de lapsos de tiempo de excitación-detección. Después de repetir el proceso de excitación-detección por centenas de miles de veces, el histograma tendrá la forma del decaimiento de tiempo de vida de fotoluminiscencia (fluorescencia).

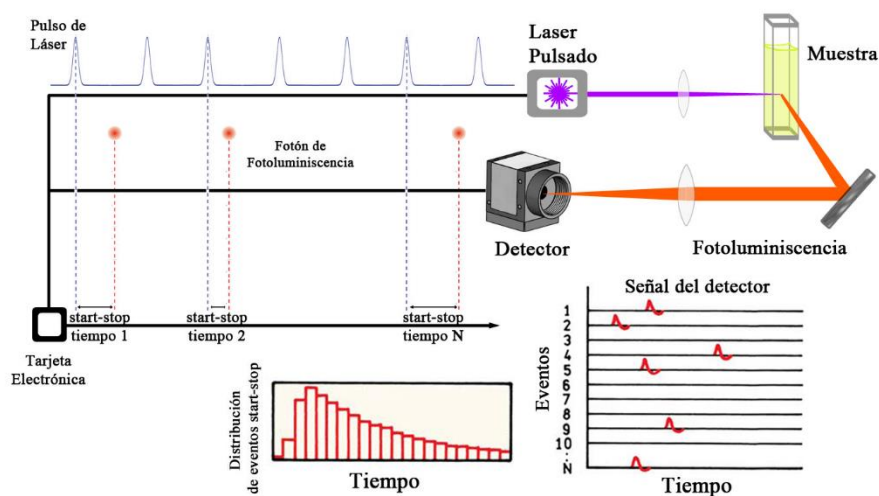


Figura 3-5 Diagrama de la técnica de Conteo de Fotones Individuales Correlacionados en Tiempo.

La emisión de fotones es un proceso estocástico, por lo tanto, para que estadísticamente el histograma represente el tiempo de vida de fotoluminiscencia, es necesario ajustar las condiciones experimentales de la técnica para que existan como máximo cinco eventos de detección por cien eventos de excitación. Es decir, si la muestra es excitada veinte veces, solamente se detectará un fotón de emisión de uno de esos veinte eventos de excitación. El resultado es la correlación de tiempo que transcurre entre el evento de excitación y el evento de detección de ese fotón individual.<sup>53</sup>

La resolución temporal de esta técnica está delimitada por la rapidez en la que los elementos electrónicos pueden responder a un evento de excitación-detección. Normalmente, la resolución temporal varía alrededor de los 70 ps, aunque sistemas más avanzados han reportado respuestas de hasta 5 ps.<sup>53</sup>

El Laboratorio de Espectroscopía Láser donde fue desarrollada esta tesis, cuenta con un sistema experimental de TCSPC acoplado a un microscopio confocal diseñado y construido en el laboratorio. Es importante mencionar que un objetivo particular de la tesis doctoral fue desarrollar dicho sistema de microscopía con capacidad de detectar emisiones de moléculas y NC individuales. El sistema incluye tres líneas de excitación de láseres pulsados de picosegundos a 355, 405 y 485 nm de longitud de onda de la empresa PicoQuant y un oscilador óptico de zafiro dopado con iones  $Ti^{3+}$  que genera

pulsos de láser de hasta 10 fs, sintonizable de 720 a 900 nm de longitud de onda, con el cual se pueden realizar estudios de microscopía multifotónica.

En el proyecto de investigación se utilizaron las líneas de excitación de 405 y 485 nm a una frecuencia de repetición de 1 MHz. El controlador de estos láseres (PDL 800-D, PicoQuant) permite controlar la intensidad del haz y la frecuencia de repetición desde 80 MHz hasta 31.25 kHz. Además, permite la sincronización de los pulsos de láser con la tarjeta de correlación PicoHarp 300 (PicoQuant). Esta última también recibe las señales electrónicas que corresponden a cada evento de detección en un fotodiodo de avalancha (MicroPhoton Devices). Además, registra y acumula cada uno de los eventos de excitación-detección que se digitalizan en una estación de trabajo dentro del software especializado SymphoTime 64 (PicoQuant).

El programa de adquisición de datos SymphoTime 64 permite registrar los histogramas en un determinado lapso, por ejemplo 60 segundos, o con un número determinado de eventos (cuentas) para el máximo del histograma, por ejemplo, 10 000 cuentas. Esto es importante, ya que los para estudios de transferencia de carga del NC a la molécula ICG se registraron con ambas opciones y es relevante en el entendimiento de los procesos cinéticos a partir de los estados excitónicos superiores de NC de CdSe.

Cabe mencionar que en el sistema de TCSPC está adecuado para que las muestras sean registradas en la misma celda de cuarzo que se introduce a los espectrofotómetros UV-Vis y Fluorímetro.

Después de la adquisición de datos, el tiempo de vida es obtenido a partir del histograma mediante una reconvolución multiexponencial en donde la optimización final se realiza por una estimación de máxima similitud.<sup>53</sup> El tiempo de vida promedio está dado por la ecuación:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} I[k]\tau[k]}{\sum_{k=0}^{n-1} I[k]} \quad (3.5)$$

### 3.4 Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias.

Los procesos a partir de los estados excitónicos superiores en NC de CdSe, ya sea relajación tipo Auger o transferencia de carga, ocurren en escalas de tiempo desde unos cuantos fs a decenas de ps. Para estudiar estos procesos en estas escalas de tiempo con señales de fotoluminiscencia es indispensable contar con una técnica que tenga tal resolución temporal. La técnica de Resolución de Fluorescencia por Suma de Frecuencias (UpC, por sus siglas en inglés Fluorescence Up-Conversion)

utiliza pulsos de femtosegundos para evaluar la dinámica de sistemas fluorescentes o fotoluminiscentes en dichas escalas de tiempo.

La técnica de UpC es una técnica de Inicio-Prueba. En palabras simples, un haz láser es dividido en dos partes, una parte del haz iniciará el experimento y la otra parte realizará la lectura del sistema. Una de las partes es enviada a una etapa de retraso controlable para poder evaluar al sistema en función del tiempo. La resolución temporal de la técnica depende del ancho de los pulsos de láser utilizados. En la técnica de UpC se utilizan pulsos de 70 fs, centrados a una longitud de onda de 800 nm, que provienen de un oscilador óptico de zafiro dopado con iones  $Ti^{3+}$  y cuya energía es aumentada hasta un millón de veces en un amplificador regenerativo. La generación de pulsos ultracortos y su amplificación está descrita en los Apéndices 6.1 y 6.2.

Un diagrama de la técnica de UpC se presenta en la Figura 3.5. El tren de pulsos o el haz de pulsos que sale del amplificador está centrado a 800 nm de longitud de onda, con duración de 70 fs, energía de 1 mJ/pulso y a 1 kHz de frecuencia de repetición (haz fundamental), es separado en dos partes. La parte del haz que corresponde al Inicio se hace incidir en un cristal de  $\beta$ -Borato de Bario (BBO) para generar un haz de 400 nm de longitud de onda mediante un proceso de óptica no lineal que se conoce como generación de segundo armónico (SHG, por sus siglas en inglés Second Harmonic Generation). Es necesario generar esta longitud de onda para poder llevar a los NC a los EES. La intensidad del haz es regulada con un filtro de densidad neutra y el remanente del haz original (que no fue convertido a segundo armónico,  $2\omega$ ) es separado por medio de un espejo dicróico de paso largo (LongPass Dichroic) que refleja longitudes de onda menores a 425 nm y transmite longitudes mayores a la misma. En el camino óptico se instala una hélice que actúa como obturador y gira a una frecuencia tal que deja pasar uno de cada tres pulsos, es decir, después de la hélice, la frecuencia de repetición del haz es de 1/3 de kHz. Esto es necesario para detectar señales muy débiles que serán amplificadas mediante un esquema de amplificación a frecuencia modulada y sensible a la fase que ocupa un amplificador Lock-In.

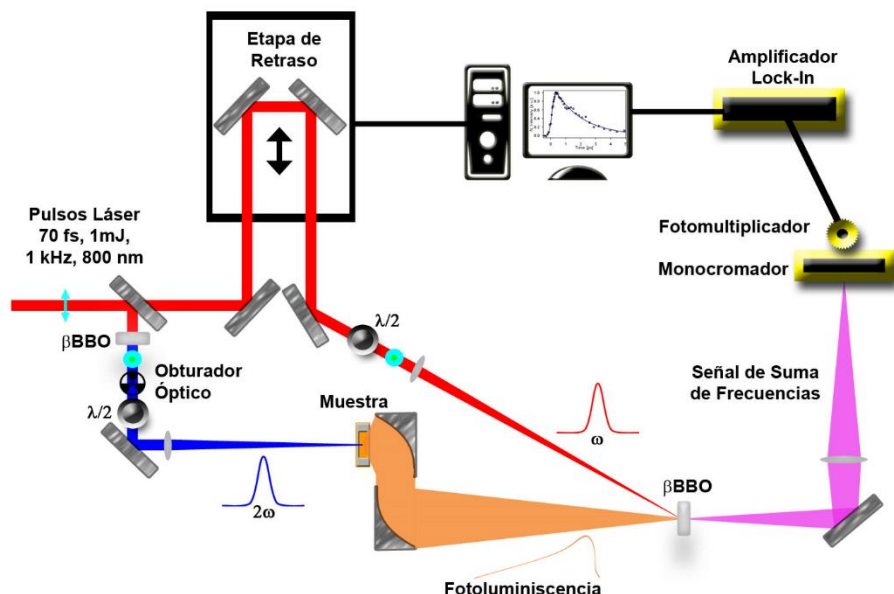


Figura 3-6. Diagrama experimental de la técnica de suma de frecuencias (Up-Conversion) instalada en el Laboratorio de Espectroscopía Láser.

El haz de inicio es enfocado a una celda de cuarzo de flujo de 1 mm de camino óptico donde se encuentra la solución de NC de CdSe. En los experimentos de UpC de los NC, la intensidad del haz de inicio es regulada con el filtro de densidad neutral de manera que resulte en  $\sim 0.075$  nJ por pulso que equivale a una irradiancia de  $\sim 10 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  para asegurarse de que no exista generación de multiexcitones en un solo NC. El promedio de excitones generados por NC se mantuvo por debajo de 0.05 en todas las mediciones.<sup>54, 55</sup>

Después de la excitación, la fotoluminiscencia de los NC es capturada con un espejo parabólico fuera de eje de 20 mm de distancia focal y reenfocada con la ayuda de otro espejo parabólico fuera de eje de 125 mm de distancia focal a un segundo cristal de BBO donde se generará la suma de frecuencias.

El haz que sale del amplificador es separado en dos partes, la otra parte, el haz de prueba es enviado a una etapa de retraso que permite manipular la distancia que recorre el haz y por lo tanto tener control en el tiempo (de retraso) con el cual llega el pulso de prueba al cristal de suma de frecuencias.

La polarización de los haces se manipula con platos de retraso de media onda ( $\lambda/2$ ). El pulso de prueba se ajusta a una polarización vertical mientras que el pulso de inicio se mantiene en polarización de ángulo mágico para evitar efectos de polarización del campo eléctrico incidente en la muestra. Es decir, que la componente paralela del campo electromagnético contribuya con la misma magnitud que la componente perpendicular a la excitación de la muestra, con referencia a la polarización del campo electromagnético del pulso de prueba.<sup>31</sup>



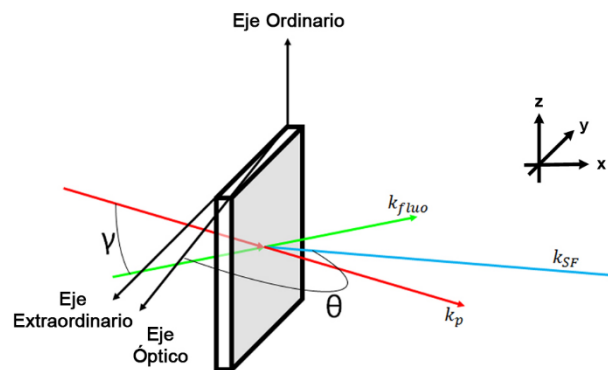
La generación de suma de frecuencias es un proceso de óptica no lineal muy similar a SHG. En donde la frecuencia de la fotoluminiscencia se suma a la frecuencia del haz fundamental generando un tercer pulso. Este tercer pulso es de mayor energía y por lo tanto de menores longitudes de onda. Para generar la suma de frecuencias de un color (longitud de onda o frecuencia) determinado es necesario que se cumpla la condición de ajuste de fases en el cristal:<sup>56</sup>

$$\vec{k}_{SF} = \vec{k}_{FL} + \vec{k}_P \quad (3.6)$$

en donde  $\vec{k}_i$  es la dirección de cada componente: suma de frecuencias ( $SF$ ), fotoluminiscencia ( $FL$ ) y prueba ( $P$ ). La frecuencia resultante de la suma de frecuencias está dada por:

$$\omega_{SF} = \omega_{FL} + \omega_P \quad (3.7)$$

La rotación del cristal permite ajustar la dirección de las componentes y por lo tanto generar suma de diferentes frecuencias (colores). Esta operación permite resolver espectralmente (y temporalmente) la fotoluminiscencia (Figura 3-6).



*Figura 3-7. Suma de frecuencias en un cristal de  $\beta$ BBO. El ángulo  $\theta$  indica el ángulo de corte del cristal para determinada longitud de onda de suma de frecuencias y el ángulo  $\gamma$  es aquel entre el pulso de prueba y la fotoluminiscencia.*

La señal de suma de frecuencias es enviada a un monocromador doble Oriel y detectada en un tubo fotomultiplicador. La señal es digitalizada mediante un esquema de amplificación a frecuencia modulada y sensible a la fase que ocupa un amplificador Lock-In. El registro de la intensidad de señal en función del tiempo (distancia de retraso) es registrada en un software especializado programado en lenguaje C++ y la plataforma LabWindows y que es propiedad del Laboratorio de Espectroscopía Láser, FemtoUNAM.

El proceso de los datos y el ajuste a funciones multiexponenciales se realiza en otro software especializado y de igual manera programado en el laboratorio: DataFit. El proceso de ajuste de los

datos a las funciones multiexponenciales se lleva a cabo mediante un proceso iterativo de Levenberg-Marquart. El ajuste de los datos obedece a la ecuación:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.6)$$

donde  $\alpha_i$  son los factores de amplitud de la función exponencial y  $\tau_i$  los tiempos de decaimiento o acumulación.

## 4 Resultados y Discusión.

El tamaño de un nanocrystal (NC) modifica la distribución de los estados del electrón y del hueco y por consiguiente, influye en la cantidad de energía que debe poseer un fotón para promover la transición al primer estado excitónico (o excitón de límite de banda, ELB). Además, la energía de las transiciones a los estados excitónicos superiores (EES) también se verá influenciada por el tamaño del NC (Sección 2.2.1). En la sección 4.1 se presenta y discute la calibración de la síntesis de NC en función de temperatura y tiempo de reacción.

En la sección 4.2, se inspeccionan espectros de absorción para determinar las transiciones excitónicas presentes en dos tamaños de nanocrystal. Se evalúan las señales de fotoluminiscencia (FL) adquiridas mediante técnicas resueltas en tiempo a escalas de nanosegundos (ns) para el ELB con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo (TCSPC, por sus siglas en inglés, Time-Correlated Single-Photon Counting) y en escalas de femtosegundos (fs) para los EES y el ELB con la técnica de suma de frecuencias (UpC por sus siglas en inglés, Up-Conversion). Finalmente, se complementa el análisis de dichas señales con simulaciones cinéticas.

Se culmina la sección con los resultados de estudios de transferencia de carga (TC) desde EES a una molécula Indocianina Verde (ICG) adsorbida a la superficie del NC. En la sección 4.3 se presentan los resultados del estudio de TC a nivel de espectroscopía estática y temporal. El proceso de TC se evalúa desde EES mediante señales de FL resueltas a escalas de fs.

### 4.1 Síntesis de Nanocristales de CdSe.

La síntesis mediante una nucleación de La Mer y Dinegar<sup>7</sup> permitió obtener tamaños de partículas monodispersos. La calibración del método de síntesis se realizó a diferentes temperaturas y tiempos de reacción manteniendo constante la concentración de precursores (Cd:Se, 1:10). Con estos parámetros se obtuvieron NC de CdSe de tamaños desde 2 hasta 5.7 nm de diámetro.<sup>52</sup> En la Figura 4-7A se presentan las curvas de calibración del tamaño de NC en función del tiempo. La misma información se puede graficar en función de la longitud de onda del primer máximo de absorción (Figura 4-7B). Como se puede observar, se pudo obtener el mismo tamaño de NC en condiciones de síntesis diferente, por ejemplo, NC de ca. 4.5 nm de diámetro que emitan a una longitud de onda central de ca. 590 nm en una reacción a 260°C y 600 segundos de reacción o a 300°C y 100 segundos de reacción. También se concluye que a mayor temperatura de reacción el crecimiento de los NC es

más rápido, pues se necesitó menos tiempo para alcanzar un mayor tamaño. En la Figura 4-1C se muestra una imagen de NC de CdSe de diferentes tamaños obtenidos en las síntesis, se puede observar que se abarca la zona espectral del visible, lo cual es común para los NC de este material semiconductor (SC). Una de las posibles razones del crecimiento rápido de los NC es la concentración del precursor de Se. La nucleación discreta se lleva a cabo rápidamente y posteriormente el exceso de Se induce el crecimiento de dichos núcleos. El proceso de síntesis se puede optimizar encontrando las condiciones de concentración más adecuadas para un mayor control en el crecimiento del NC.

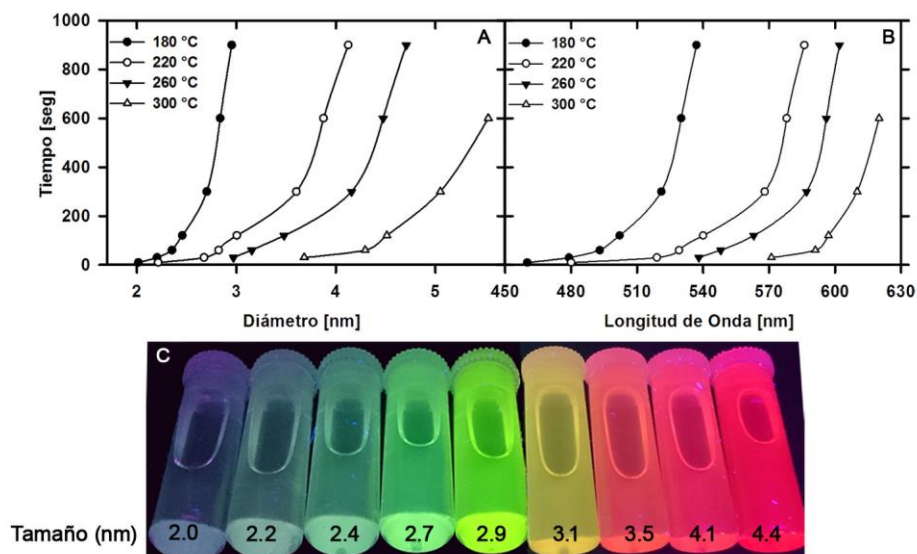


Figura 4-1. A. Tamaño de los nanocristales de CdSe obtenidos en reacciones de nucleación a diferentes temperaturas en función del tiempo. B. Longitud de onda del primer máximo de absorción de los nanocristales de CdSe obtenidos en reacciones de nucleación a diferentes temperaturas en función del tiempo. C. Nanocristales de CdSe de menor (izquierda) a mayor tamaño (derecha).

En el proceso de síntesis de NC, existen tamaños que son más favorecidos debido a las condiciones experimentales de temperatura y concentración de precursores. Los experimentos de espectroscopía ultrarrápida requieren de suficiente cantidad de muestra para obtener una relación mínima de señal a ruido de 20, por lo que fue necesario escalar y repetir la síntesis de NC para obtener tamaños monodispersos. Estas limitaciones experimentales fueron tomadas en cuenta y para los estudios de dinámica de EES de NC de CdSe se eligieron condiciones tales que la síntesis arrojara tamaños de NC 4.4 y 5.4 nm. Para los estudios de TC se eligieron tamaños de NC de 5.7 nm de diámetro para observar un mejor comportamiento en función de las adiciones de equivalentes molares de ICG.

## 4.2 Dinámica de Relajación de Estados Excitónicos Superiores en NC de CdSe.

La dinámica de los EES se evaluó mediante técnicas de espectroscopía de emisión de FL resuelta en tiempo, específicamente con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo (TCSPC, Sección 3.3) y la técnica de resolución de fluorescencia por suma de frecuencias (UpC, Sección 3.4). El análisis de los espectros de absorción y emisión estáticos fue necesario para asignar las transiciones excitónicas presentes en las dispersiones de NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro. De esta manera se consiguió determinar que el comportamiento de la FL corresponde al excitón asignado en el espectro de absorción.

### 4.2.1 Espectroscopía Estática.

**Asignación de Transiciones Excitónicas.** Los espectros de absorción y de emisión para las dispersiones de NC de diámetro de 4.4 y 5.4 nm en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se muestran en la Figura 4-2A y B respectivamente. El primer máximo de absorción que corresponde al ELB ( $1S_{3/2}1S$ ) se observó, para los NC de 4.4 nm de diámetro, a una longitud de onda de 595 nm, mientras que para los NC de 5.4 nm se mostró a 619 nm. Para ambas muestras, el espectro de absorción presentó características estructurales a longitudes de onda menores que el ELB que corresponden a transiciones EES. En muchos estudios de NC los espectros de absorción no muestran las características estructurales de las transiciones superiores. En este proyecto de investigación se optimizó la síntesis de manera que el espectro de absorción mostrara suficiente estructura para realizar una asignación correcta de los EES.

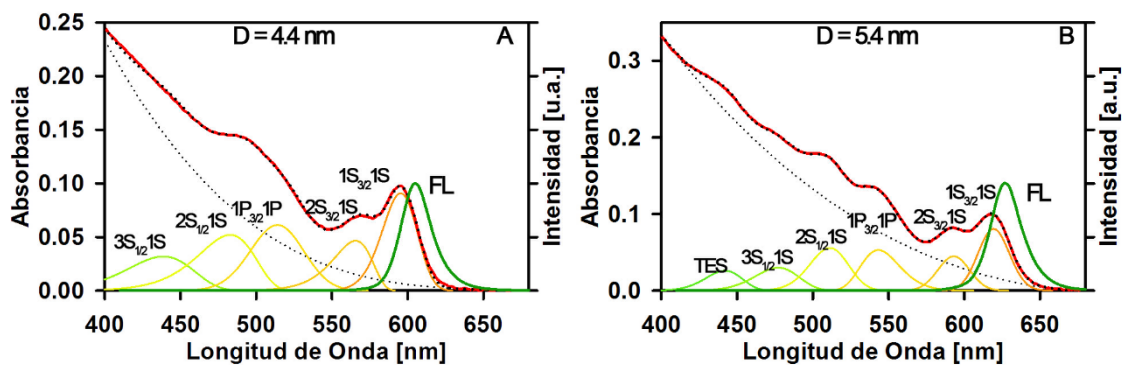


Figura 4-2. Espectros de absorción, de emisión de fotoluminiscencia y deconvolución de los diferentes estados excitónicos de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. TES=Transición Excitónica Superior

Las transiciones a los EES se asignaron mediante un proceso de deconvolución del espectro de absorción en funciones tipo log-normal.<sup>57, 58</sup> Para los NC de 4.4 nm de diámetro se asignaron cinco transiciones que, en orden de menor a mayor energía, son:  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$ ,  $1P_{3/2}1S$ ,  $1S_{3/2}1S$  y  $3S_{3/2}1S$ . Para los NC de 5.4 nm de diámetro se determinaron las mismas transiciones y se agregó una transición más que posee carácter mezclado de varias transiciones excitónicas y que se denominó, en este estudio, Transiciones Excitónicas Superiores (TES). Cabe mencionar que se descartaron transiciones que poseen un coeficiente de absortividad molar débil para simplificar el análisis de los espectros.<sup>5, 59-62</sup>

*Tabla 4.1. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 4.4 nm de diámetro graficados en la Figura 4-2A. La función de línea base cúbica es  $y = (3.63) + (-0.0163)x + (2.47E-05)x^2 + (-1.25E-08)x^3$ ,  $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.*

Estado	Amplitud [Absorbancia]	Centro [nm]	fwhm [nm]	Asim50
$3S_{1/2}1S$	$0.032 \pm 0.003$	$439 \pm 2$	$52 \pm 3$	$0.77 \pm 0.01$
$2S_{1/2}1S$	$0.052 \pm 0.004$	$483 \pm 3$	$45 \pm 5$	$0.70 \pm 0.02$
$1P_{3/2}1P$	$0.061 \pm 0.006$	$514 \pm 1$	$41 \pm 8$	$0.96 \pm 0.02$
$2S_{3/2}1S$	$0.046 \pm 0.003$	$566 \pm 1$	$31 \pm 3$	$0.67 \pm 0.01$
$1S_{3/2}1S$	$0.091 \pm 0.007$	$595 \pm 2$	$27 \pm 7$	$0.87 \pm 0.03$

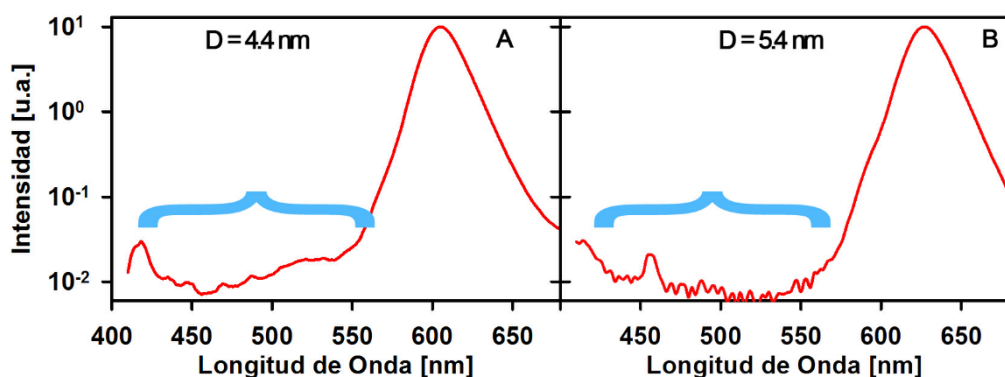
En la Figura 4-2 se puede observar una línea punteada que va aumentando de valor de absorbancia a menores longitudes de onda. Esta línea punteada es una línea base cúbica que se tomó en cuenta en el proceso de deconvolución para representar la naturaleza de las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) macroscópicas que contribuyen a coeficiente de absortividad molar de los EES.<sup>59</sup> Los parámetros de la deconvolución se encuentran en las Tablas 4.1 y 4.2 para los NC de tamaños de 4.4 y 5.4 nm de diámetro.

*Tabla 4.2. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 5.4 nm de diámetro graficados en la Figura 4-2B. La función de línea base cúbica es  $y = (2.58) + (-0.0093)x + (1.09E-05)x^2 + (-4.07E-09)x^3$ ,  $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.*

Estado	Amplitud [Absorbancia]	Centro [nm]	fwhm [nm]	Asim50
TES	$0.026 \pm 0.005$	$442 \pm 1$	$28 \pm 1$	$0.84 \pm 0.06$
$3S_{1/2}1S$	$0.030 \pm 0.004$	$477 \pm 9$	$34 \pm 9$	$0.85 \pm 0.51$
$2S_{1/2}1S$	$0.056 \pm 0.008$	$511 \pm 3$	$30 \pm 10$	$0.91 \pm 0.38$
$1P_{3/2}1P$	$0.053 \pm 0.007$	$543 \pm 4$	$30 \pm 5$	$1.23 \pm 0.17$
$2S_{3/2}1S$	$0.045 \pm 0.003$	$593 \pm 1$	$24 \pm 2$	$0.99 \pm 0.08$
$1S_{3/2}1S$	$0.081 \pm 0.002$	$619 \pm 1$	$24 \pm 1$	$1.02 \pm 0.04$

**Análisis de FL Estática.** Las bandas de emisión de FL de las dispersiones de NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro se presentan a 605 y 634 nm, respectivamente (Figura 4-2). Las bandas de emisión presentaron un fwhm de 23.8 nm (80 meV) y 24.6 nm (77 meV), lo cual indicó que la dispersión de tamaños es menor o igual al 5% para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente.<sup>50</sup> Los rendimientos de FL son 0.10 y 0.12 utilizando Rodamina B y Azul Nilo A como estándares de referencia. Es importante notar que un rendimiento de estas magnitudes implica que existen estados de trampa superficiales y/o transitorios, es decir que el NC no está completamente recubierto por surfactantes, y que tienen un rol importante en la dinámica de desactivación.<sup>63-65</sup> Además, a mayores longitudes de onda (700-800 nm) se presentó una banda de emisión cuya intensidad relativa fue menor al 1% lo cual corrobora la presencia de dichos estados superficiales.

De primera instancia, si se observan los espectros de emisión de los NC (curvas verdes oscuro de la Figura 4-2), se puede argumentar que no existe señal de FL a longitudes de onda menores que el ELB. Sin embargo, en una gráfica semilogarítmica de los espectros de emisión (Figura 4-3) se observó señal de FL muy débil a longitudes de onda menores del ELB (señalada con llaves azules). El objetivo de este proyecto de investigación fue resolver temporalmente la emisión débil de FL y proponer un esquema cinético de desactivación con base en estas señales.



*Figura 4-3. Espectros de emisión en escala logarítmica en el eje de intensidad para nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm. Se visualiza señal de intensidad de fluorescencia a longitudes de onda menores al máximo de emisión (llaves azules). Dichas señales de emisión provienen de estados excitónicos superiores.*

Hasta ahora se sabe que existen diferentes transiciones excitónicas que abarcan regiones del espectro de absorción de los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro. Las señales de FL resueltas en tiempo de esas regiones del espectro pueden asignarse al comportamiento del excitón de dicha región. La técnica Up-C es capaz de detectar y resolver temporalmente estas señales débiles en escalas de fs-ps y la técnica de TCSPC en escalas de ns para el ELB.

## 4.2.2 Espectroscopía Temporal.

Las señales de FL resueltas en tiempo son directamente proporcionales a la cantidad de población que existe en un estado excitado. Como ya se discutió en la Sección 2.2.4, la emisión de FL desde el ELB puede abarcar las escalas temporales de nanosegundos a microsegundos y los EES presentan tiempos de vida de fs a ps. La técnica de TCSPC permite adquirir señales de FL resueltas en estas escalas de nanosegundos y la técnica de Up-C puede resolver señales de FL débiles y en escalas de fs.

**Dinámica de nanosegundos.** El tiempo de vida de FL del ELB de los NC de CdSe presentó comportamientos típicos. En la Figura 4-4A y B se muestran los decaimientos de FL para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente, y también se muestra la función de respuesta instrumental (FRI). Las muestras presentaron un tiempo de vida promedio de  $36 \pm 1$  ns y  $31 \pm 1$  ns, respectivamente. Los valores de los componentes exponenciales a este tiempo promedio se muestran en la Tabla 4.3 y 4.4.

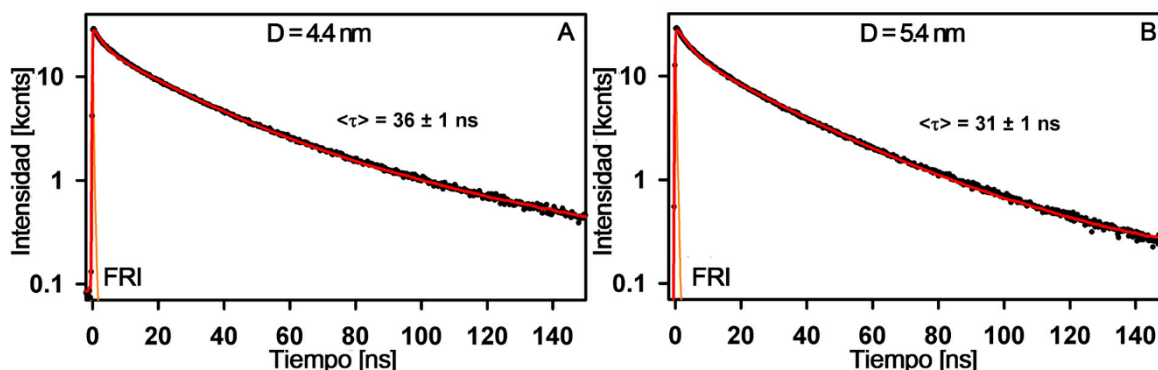


Figura 4-4. Histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia del excitón de límite de banda de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm.

La excitación de los NC se realizó a 405 nm, es decir, energéticamente muy por arriba del primer máximo de absorción. El decaimiento detectado con esta técnica correspondió a la emisión a partir del ELB, ya que la relajación a través de los estados de electrón y de hueco en la BC y BV, respectivamente, sucede en escalas de pocos picosegundos a partir de los EES inicialmente formados.

Tabla 4.3. Parámetros de ajuste para los histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de 4.4 nm de diámetro.

Exponencial	I [kcnts]	$\tau$ [ns]
1	$1870 \pm 120$	$60 \pm 2$
2	$2560 \pm 210$	$21 \pm 0.9$
3	$250 \pm 40$	$2.7 \pm 0.4$



Como se puede observar en los parámetros reportados en las Tablas 4.3 y 4.4, el tiempo de decaimiento más pequeño que pudo resolver la técnica de TCSPC, con las condiciones experimentales impuestas, es de  $2.7 \pm 0.4$  ns y  $4.1 \pm 0.6$  ns para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente.

*Tabla 4.4. Parámetros de ajuste para los histogramas de decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de 5.4 nm de diámetro.*

Exponencial	I [kcnts]	$\tau$ [ns]
1	$990 \pm 80$	$67 \pm 3$
2	$2920 \pm 40$	$23 \pm 1$
3	$450 \pm 50$	$4.1 \pm 0.6$

La mayoría de los estudios previos que resolvieron la FL en función del tiempo, se enfocaron en este tipo de mediciones y establecieron que los defectos superficiales, los surfactantes, el tamaño y la temperatura afectan de manera significativa al decaimiento.<sup>1, 29, 66-73</sup> Este proyecto de investigación se interesó en resolver la dinámica de los EES y del ELB en escalas de fs para determinar los procesos cinéticos en los cuales están involucrados.

**Dinámica en Femtosegundos.** Las señales de FL transitorias resueltas por la técnica de Up-C en el intervalo de 460 a 660 nm se muestran para los NC de 4.4 nm y 5.4 nm en las Figuras 4-5 y 4-6. Ambos barridos espectrales presentaron características muy similares: a menores longitudes de onda, los decaimientos fueron más cortos que a mayores longitudes de onda y la intensidad disminuyó hasta cero; la intensidad no decayó en las longitudes de onda cercanas al máximo de FL estático; la intensidad de FL en función del tiempo alcanzó su máximo cada vez a tiempos más largos a mayores longitudes de onda; se presentó un “doblamiento” de la señal de formación al ir acercándose al máximo de emisión de FL estático y la señal de FL regresó a intensidad cero en función del tiempo pasando el máximo de FL estático en escalas de pocos ps.

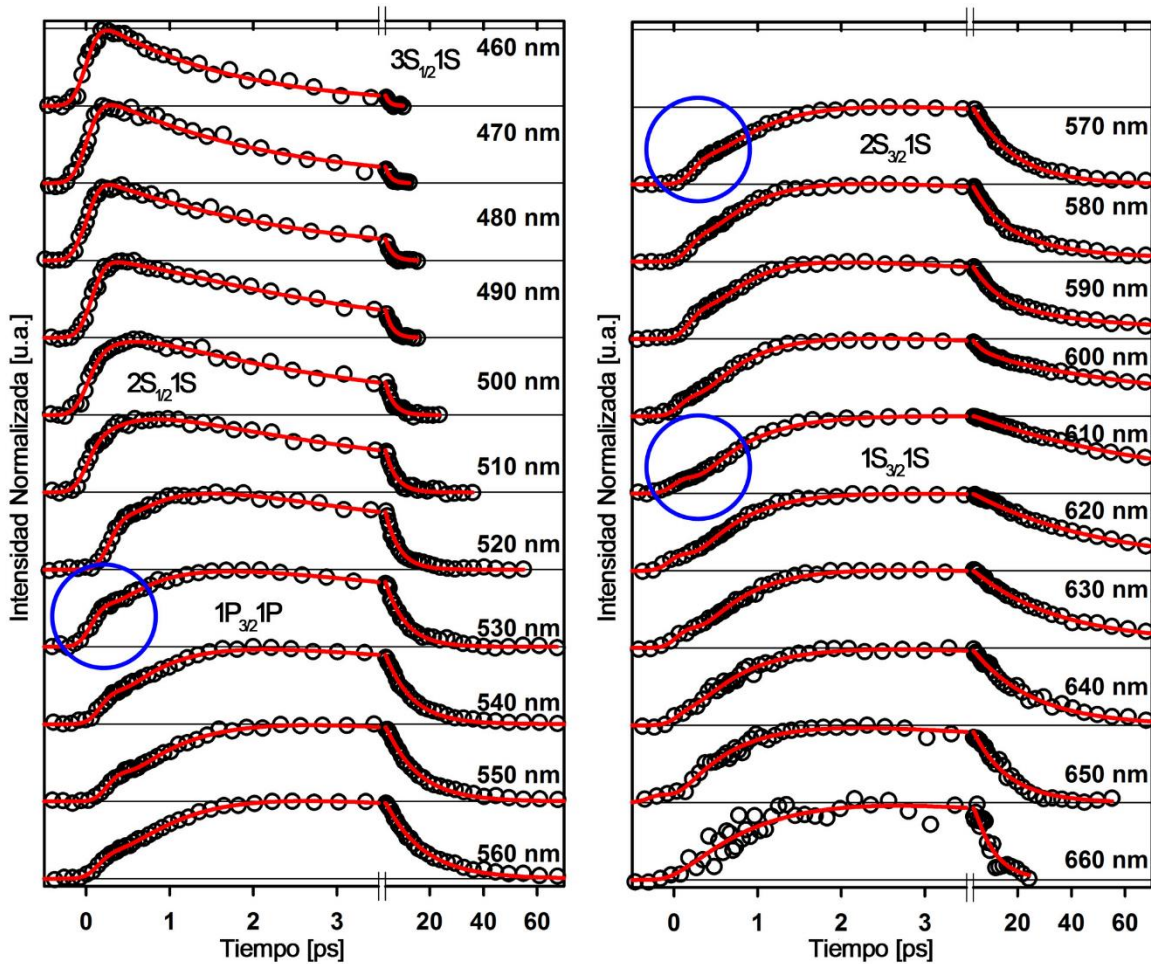


Figura 4-5. Decaimientos de fotoluminiscencia detectados por suma de frecuencias en diferentes longitudes de onda para nanocristales de CdSe de 4.4 nm. En círculos azules se señalan las características temporales de las señales transitorias que corresponden a una doble acumulación.

La manera en cómo se relacionan estas señales con el espectro de FL estático se describe a continuación. El espectro de FL estático resultó de la integración de FL a *tiempo infinito* y que la integral en función del tiempo de las señales transitorias de FL (resueltas en tiempo) resultaron en el espectro de FL estático. También es necesario notar que en las longitudes de onda alrededor del máximo de emisión de FL estático las señales transitorias detectadas por la técnica de UpC no decayeron a intensidad cero en el intervalo temporal en el que fueron detectadas. La señal de FL a estas longitudes de onda decayó en el intervalo de los ns y se determinó por la técnica de TCSPC.

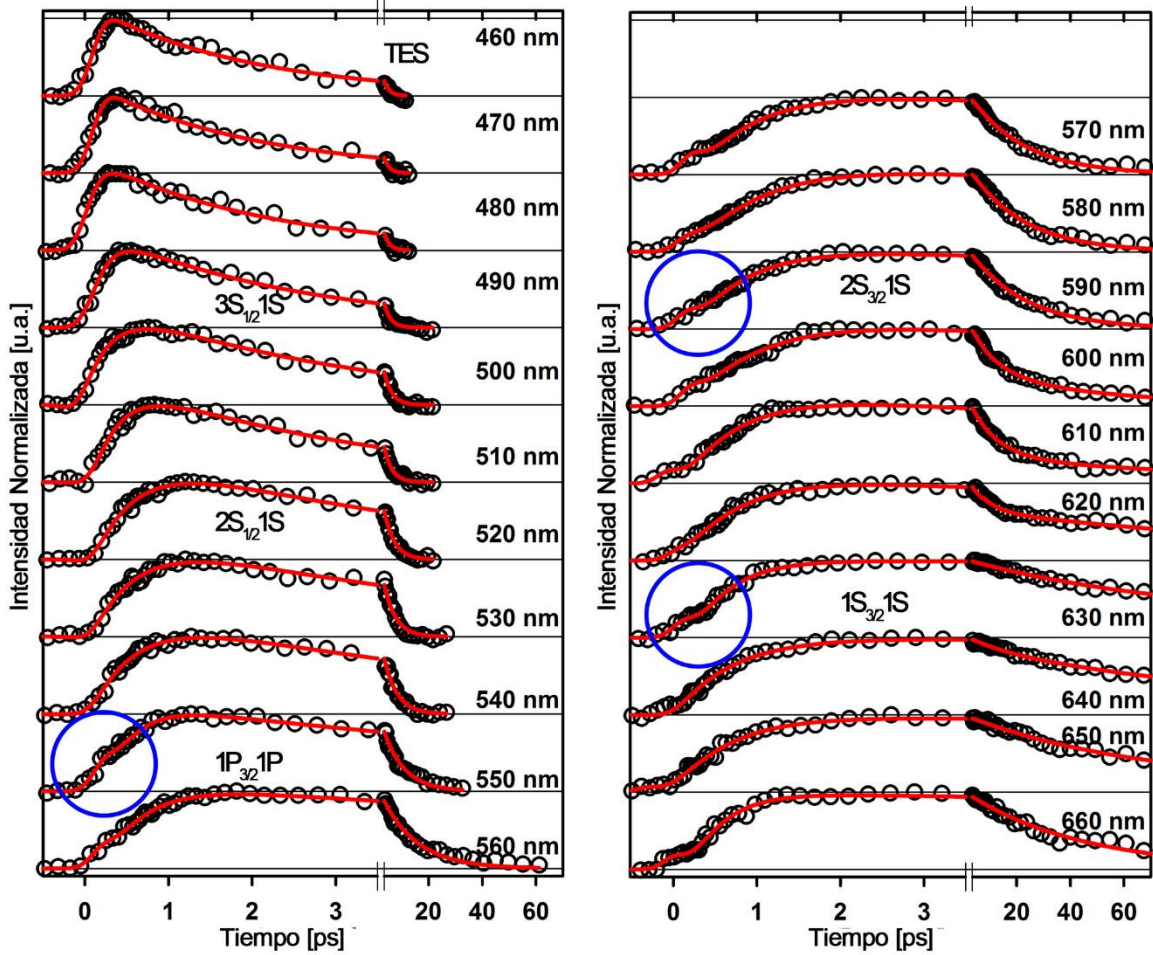


Figura 4-6. Decaimientos de fotoluminiscencia detectados por suma de frecuencias en diferentes longitudes de onda para nanocristales de CdSe de 5.4 nm. En círculos azules se señalan las características temporales de las señales transitorias que corresponden a una doble acumulación.

En la Figura 4-5 y 4-6 se etiquetan las señales transitorias más representativas para los estados excitónicos a determinadas longitudes de onda con base en la deconvolución del espectro de absorción (Figura 4-2). En las mismas figuras se encierra en un círculo azul las características ultrarrápidas que se discuten más adelante. Los parámetros del ajuste multiexponencial para las señales detectadas se presentan en la Tabla 4.5 para los NC de 4.4 nm y la Tabla 4.6 para los NC de 5.4 nm. De manera general, se puede observar en las Figuras 4-5 y 4-6 que las señales transitorias decayeron a cero cada vez más lento a manera que va aumentando la longitud de onda. A continuación, se describen y discuten cada una de las señales etiquetadas empezando de mayores a menores longitudes de onda.

Tabla 4.5. Parámetros del ajuste multiexponencial para las señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas por la técnica de suma de frecuencias para los nanocristales de 4.4 nm de diámetro. Notar el signo negativo para el primer y segundo término.

Estado	$\lambda/\text{nm}$	(-)%	$\tau_1/\text{ps}$	(-)%	$\tau_2/\text{ps}$	%	$\tau_3/\text{ps}$	%	$\tau_4/\text{ns}$
3S <sub>1/2</sub> 1S	460	---	---	7	<0.2	93	1.6±0.1	---	---
	470	---	---	27	<0.2	7	2.0±0.1	---	---
	480	---	---	23	<0.2	77	2.5±0.1	---	---
	490	---	---	36	<0.2	64	3.0±0.3	---	---
2S <sub>1/2</sub> 1S	500	---	---	34	0.30±0.11	66	3.2±0.2	---	---
	510	30	<0.2	29	0.48±0.08	41	4.0±0.1	---	---
	520	22	<0.2	34	0.72±0.09	44	5.0±0.2	---	---
1P <sub>3/2</sub> 1P	530	12	<0.2	43	0.82±0.12	45	7.4±0.4	---	---
	540	4	<0.2	48	0.89±0.04	48	9.6±0.3	---	---
	550	3	<0.2	49	1.10±0.04	48	11.5±0.3	---	---
	560	4	<0.2	49	1.09±0.04	48	13.5±0.3	---	---
2S <sub>3/2</sub> 1S	570	4	<0.2	49	1.01±0.03	46	13.7±0.4	1	ns
	580	4	<0.2	49	0.78±0.04	45	14.9±0.6	2	ns
	590	4	<0.2	48	0.66±0.05	42	17.1±1.2	6	ns
	600	5	<0.2	47	0.63±0.06	40	46.2±4.2	8	31
1S <sub>3/2</sub> 1S	610	4	<0.2	47	0.90±0.08	45	70.0±7.0	4	ns
	620	4	<0.2	47	0.81±0.07	45	46.8±3.6	4	ns
	630	4	<0.2	48	0.85±0.07	45	30.3±2.0	3	ns
	640	4	<0.2	48	0.83±0.07	48	21.8±1.0	---	---
TdS	650	4	<0.2	47	0.78±0.10	49	13.0±0.6	---	---
	660	3	<0.2	48	1.36±0.48	49	7.1±0.5	---	---

**Estados de Trampa de Superficie.** En la Tabla 4.5 se añade una etiqueta a longitudes de onda mayores (650 nm) al máximo de FL estático que corresponde a la dinámica de la Trampa de Superficie (TdS). Estas señales presentaron un decaimiento triexponencial: una acumulación menor a 200 fs, una acumulación más lenta de  $0.78 \pm 0.10$  ps y un decaimiento de  $13.0 \pm 0.7$  ps para los NC de 4.4 nm de diámetro. En la Figura 4-5 se observa muy claramente que las señales transitorias de FL decayeron a cero cuando fueron detectadas a 650 y 660 nm de longitud de onda. Las señales a estas longitudes de onda se atribuyeron a estados de trampa que involucran a los átomos de selenio superficiales que tienen electrones de valencia libres.<sup>63-66, 74</sup> Señales transitorias a mayores longitudes de onda no fueron evaluadas ya que el objetivo de este proyecto de investigación es estudiar la dinámica de los EES presentes a mayores energías.

Tabla 4.6. Parámetros del ajuste multiexponencial para las señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas por la técnica de suma de frecuencias para los nanocristales de 5.4 nm de diámetro. Notar el signo negativo para el primer y segundo término.

Estado	$\lambda$ /nm	(-)%	$\tau_1$ /ps	(-)%	$\tau_2$ /ps	%	$\tau_3$ /ps	%	$\tau_4$
TES	460	---	---	50	<0.2	50	1.8±0.1	---	---
	470	---	---	50	0.20±0.05	50	1.8±0.1	---	---
	480	---	---	30	0.20±0.10	70	2.0±0.1	---	---
3S <sub>1/2</sub> 1S	490	---	---	50	0.21±0.03	50	2.4±0.1	---	---
	500	---	---	38	0.43±0.11	62	2.8±0.2	---	---
	510	---	---	54	0.33±0.04	46	2.9±0.2	---	---
2S <sub>1/2</sub> 1S	520	---	---	54	0.51±0.05	46	3.7±0.2	---	---
	530	---	---	53	0.54±0.05	47	4.3±0.3	---	---
	540	---	---	52	0.54±0.06	48	4.8±0.3	---	---
1P <sub>3/2</sub> 1P	550	4	<0.2	48	0.54±0.05	48	7.3±0.4	---	---
	560	4	<0.2	48	0.66±0.06	48	12.9±0.6	---	---
	570	4	<0.2	48	1.04±0.08	48	19.3±0.9	---	---
	580	4	<0.2	48	1.11±0.08	48	19.2±0.9	---	---
2S <sub>3/2</sub> 1S	590	4	<0.2	48	0.92±0.08	48	20.1±1.0	---	---
	600	4	<0.2	48	0.91±0.07	48	20.8±1.0	---	---
	610	4	<0.2	47	0.73±0.08	43	15.0±1.0	6	ns
	620	5	<0.2	47	0.60±0.07	35	30.4±2.7	13	ns
1S <sub>3/2</sub> 1S	630	5	<0.2	47	0.70±0.07	36	74.6±9.4	12	ns
	640	5	<0.2	46	0.68±0.09	42	75.9±9.0	7	ns
	650	5	<0.2	47	0.77±0.08	43	63.1±6.2	5	ns
	660	5	<0.2	46	0.58±0.09	49	42.7±1.8	---	---

**Excitón de Límite de Banda.** Las señales de FL que provienen del ELB han sido las más estudiadas a la fecha por la técnica de TCSPC. El decaimiento de ns se atribuyó a efectos de atrapamiento de cargas o del excitón oscuro<sup>1, 74-79</sup> y el decaimiento de decenas de ps se atribuyó al atrapamiento de portador de carga en los átomos no coordinados en la superficie del NC.<sup>63-66, 74</sup> Los NC de 4.4 nm presentaron constantes de tiempo  $70.0 \pm 7.0$  ps para este proceso, mientras que en los NC de 5.4 nm se presentaron con una constante de  $74.6 \pm 9.4$  ps (parte derecha de las Figuras 4-5 y 4-6 a las longitudes de onda de 610 y 630 nm para los NC de 4.4. y 5.4 nm de diámetro respectivamente).

Las señales de FL para el ELB (1S<sub>3/2</sub>1S) de ambos tamaños de NC presentaron características similares en escalas de tiempo ultrarrápidas de fs a un par de ps, tales detalles se encierran con un círculo azul en la Figura 4-5 a 610 nm y en la Figura 4-6 a 630 nm. En estas señales se pudo observar un “doblamiento” de la señal cuando fue incrementando y que ocurrió en las primeras decenas de fs. Este doblamiento se interpretó matemáticamente como una doble acumulación de señal, es decir, dos

funciones exponenciales multiplicadas por factores preexponenciales con signos negativos: una constante de tiempo menor o igual a 200 fs y otra del orden de  $0.90 \pm 0.08$  ps y  $0.70 \pm 0.10$  ps para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente.

Las dos constantes de acumulación se asignaron a procesos de formación del ELB que ocurren en diferentes escalas de tiempo. Un primer proceso de relajación de hueco ultrarrápido en tiempos menores a 200 fs que se asignó a una acumulación directa a partir de los estados inicialmente formados con fotones de 400 nm y un segundo proceso de acumulación más lento que involucró la participación de procesos y estados intermedios: transferencia de energía tipo Auger y procesos de relajación de huecos sucesivos (Figura 4-7).

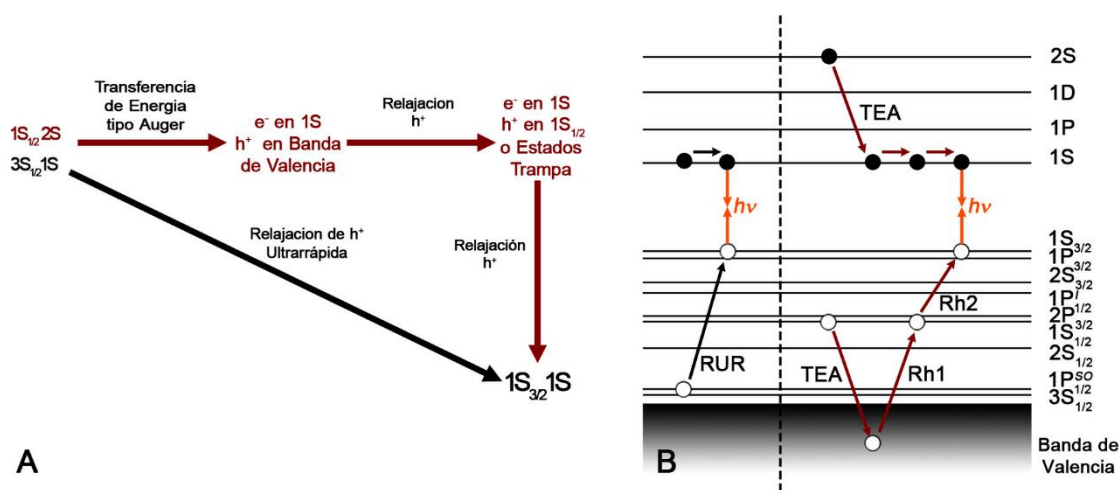


Figura 4-7. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico  $1S_{3/2}1S$  de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm ( $3.1eV$ ). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermedios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2).

Cabe mencionar que el comportamiento de estas señales de FL se observó anteriormente por otros grupos de investigación y se asignó a la termalización o equilibrio del estado brillante con el estado oscuro que forman parte de la estructura fina del ELB y que no se aborda en esta tesis.<sup>24</sup> Además, este comportamiento estuvo presente en señales transitorias que correspondieron a otros estados excitónicos intermedios inmediatos ( $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$ ), por lo cual se replanteó la interpretación de este fenómeno y que se discuten a continuación (Figura 4-5 y 4-6, círculos azules).

**Estados Excitónicos Intermedios.** Las señales transitorias para los estados excitónicos intermedios  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$  también presentaron una acumulación ultrarrápida menor a 200 fs y una acumulación más lenta de aproximadamente 1 ps (círculos azules de los decaimientos a 570 y 590 nm

en las Figuras 4-5 y 4-6). De igual manera que el ELB, las dos constantes de acumulación se asignaron a un proceso de formación ultrarrápido del excitón y otro más lento que involucra pasos intermedios. El decaimiento de estas señales para el excitón  $2S_{3/2}1S$  es de  $13.7 \pm 0.4$  y  $20.1 \pm 1.0$  ps para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente (parte derecha de los decaimientos a 570 y 590 nm en las Figuras 4-5 y 4-6). Estas componentes de varios ps pueden contribuir a la formación del ELB mediante procesos de relajación o atrapamiento de hueco. De manera similar al excitón anterior, las dos constantes de acumulación se interpretaron como un proceso de relajación de hueco ultrarrápido a partir de los estados inicialmente formados y un proceso paralelo que involucró pasos intermedios de transferencia de energía tipo Auger y dos sucesivas relajaciones de hueco (Figura 4-8).

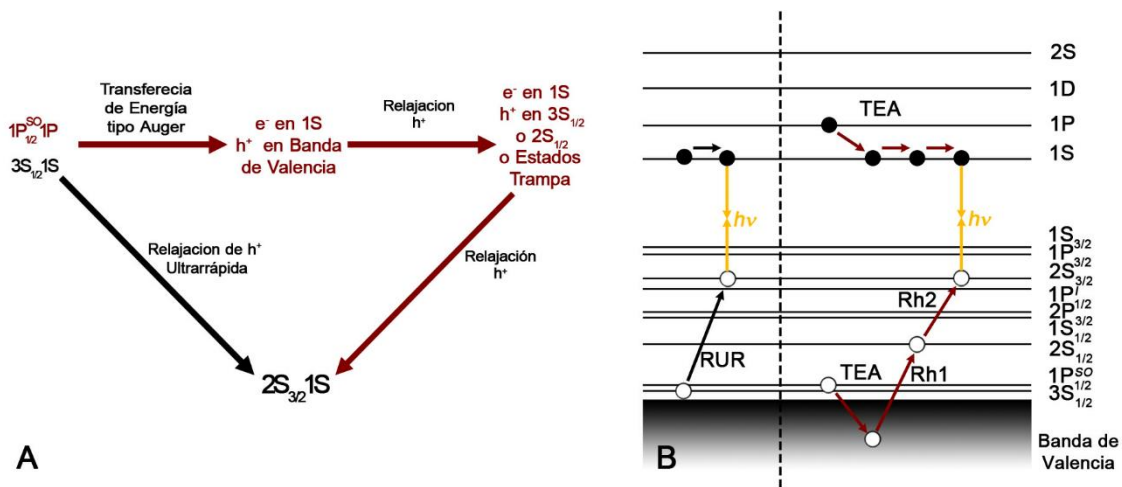


Figura 4-8. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico  $2S_{3/2}1S$  de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm (3.1eV). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermedios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2).

En las Figuras 4-5 y 4-6 se puede observar que en la región del excitón  $1P_{3/2}1P$  también se presentaron señales con doble acumulación: nuevamente una acumulación menor a 200 fs y una acumulación de  $0.82 \pm 0.12$  y  $0.54 \pm 0.05$  para los NC de 4.4 y 5.4 nm, respectivamente (círculos azules de los decaimientos a 530 y 550 nm en las Figuras 4-5 y 4-6). Es decir, la acumulación de la señal transitoria de FL se hizo más rápida a manera que la longitud de onda disminuyó.

Los procesos asignados a las constantes de formación fueron similares a los dos estados excitónicos anteriores: una relajación de hueco ultrarrápida y una relajación más lenta que involucra procesos de transferencia de energía tipo Auger y relajaciones de hueco consecutivas hasta llegar al estado donde se recombina con el electrón y emite FL (Figura 4-9). Cabe mencionar que la presente tesis es el primer reporte de este comportamiento de las señales de FL de NC. Estudios anteriores de otros

grupos de investigación sólo lograron detectar el doblamiento de la señal de FL del ELB y no estudiaron a detalle la emisión a partir de ELB.

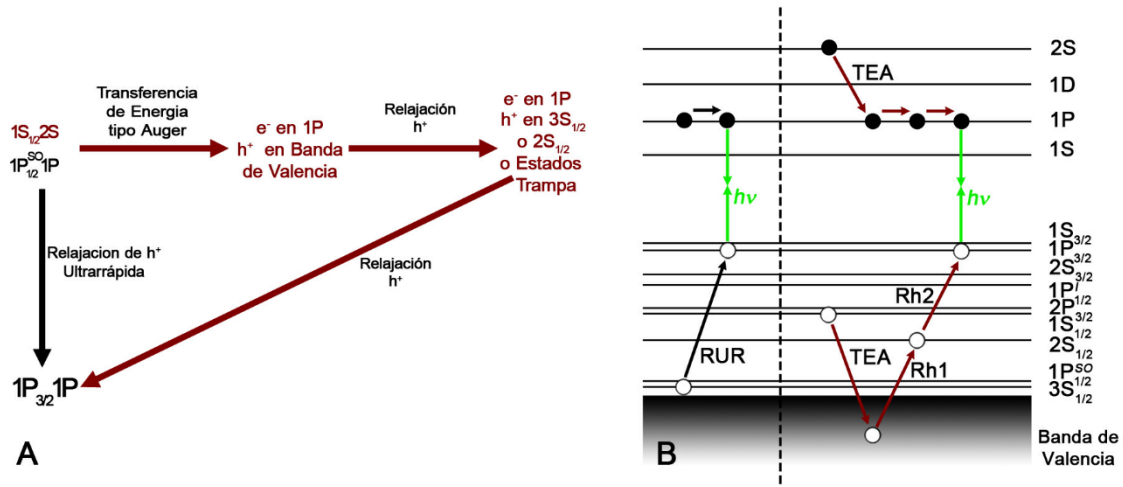


Figura 4-9. A. Esquema cinético de formación propuesto para el estado excitónico  $1P_{3/2}1P$  de nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación a 400 nm (3.1eV). La formación ultrarrápida se indica con la flecha negra y la formación mediante estados intermediarios con las flechas rojas. B. Diagrama de energía de los procesos de formación del estado excitónico: Relajación Ultrarrápida (RUR), Transferencia de Energía tipo Auger (TEA), y Relajación de hueco (Rh1 y Rh2).

Hasta aquí hemos descrito el comportamiento del ELB y de los estados excitónicos menos energéticos. Todos los estados presentaron comportamientos tempranos similares de 0 a 2 ps: Una doble acumulación que representó la formación del estado por dos vías: una ultrarrápida en tiempos menores o iguales a 200 fs y otra acumulación más lenta que cambia de 1 a 0.5 ps de mayores a menores longitudes de onda (menores a mayores energías). Los procesos asignados a estas constantes de tiempo fueron una relajación de hueco ultrarrápida y otra relajación de hueco que involucra estados y procesos intermediarios.

Las constantes de acumulación que se obtuvieron del ajuste matemático para las señales transitorias de FL en el intervalo espectral estudiado se presentan en la Figura 4-10 para ambos tamaños de NC. Se puede observar que en la región donde se asignan las transiciones excitónicas  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$  las señales transitorias de FL presentan una doble acumulación.



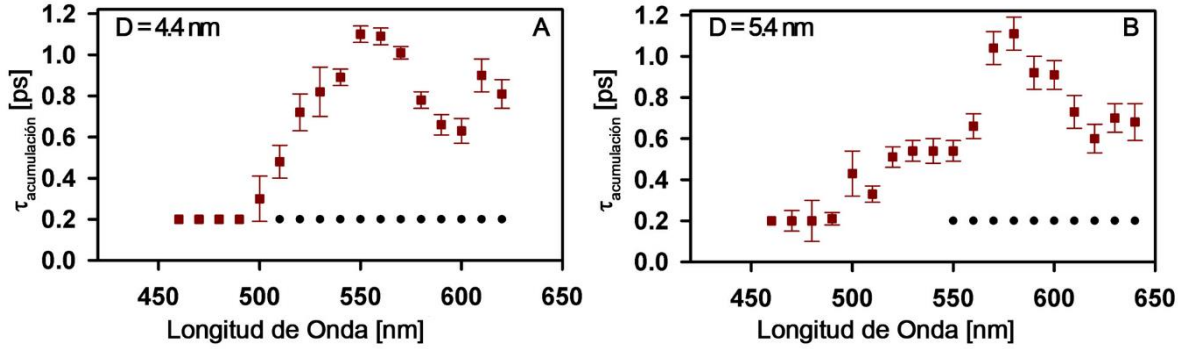


Figura 4-10. Constante de acumulación resultado del ajuste de los decaimientos de fotoluminiscencia detectados con la técnica de suma de frecuencias para nanocrisales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm.

El mecanismo de relajación que involucró estados intermedios es el siguiente: con la irradiación con fotones de 400 nm se pudo acceder al estado  $1S_{1/2}2S$  y el electrón en el estado  $2S$  pudo transferir su energía mediante un mecanismo tipo Auger al hueco. Esto resultó en un hueco en estados energéticos profundos en la BV y el electrón en el estado  $1S$ .<sup>19, 23, 66, 80-82</sup> Posteriormente el hueco se pudo relajar al conjunto de estados más cercano al límite de la BV:  $3S_{3/2}$ ,  $2S_{3/2}$ ,  $1P_{1/2}^{SO}$  y  $1P_{1/2}^L$  que pudo actuar como intermedios para el proceso de relajación.<sup>23, 59, 60, 66, 83</sup> Otro mecanismo que involucró estados intermedios es la relajación de los huecos es mediante la presencia de estados de trampa de superficie.<sup>74</sup>

Por otro lado, con la excitación de 400 nm se formaron excitones que poseen al electrón en el estado  $1S$  y la formación ultrarrápida de los estados excitónicos mencionados se debió a la relajación del hueco en tiempos de 200 fs por un mecanismo aumentado de confinamiento no adiabático. Los esquemas cinéticos propuestos para la formación de los estados excitónicos  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$  se muestran en las Figuras 4-7, 4-8 y 4-9, respectivamente.

**Estados Excitónicos Superiores.** Para señales transitorias de FL más energéticas, el ajuste matemático arrojó una constante de acumulación y un decaimiento exponencial en ambos tamaños de NC. En la región asignada al EES  $2S_{1/2}1S$ , alrededor de 500 y 520 nm para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro (Figuras 4-5 y 4-6), respectivamente, las señales transitorias de FL presentaron un decaimiento de  $3.2 \pm 0.2$  y  $3.8 \pm 0.2$  ps y una acumulación menor a 0.3 y 0.5 ps, respectivamente.

El excitón  $3S_{1/2}1S$  se asignó a las longitudes de onda de 460 y 490 nm para los NC de 4.4 y 5.4 nm de CdSe (Figuras 4-5 y 4-6). En estas regiones se detecta el decaimiento de las señales transitorias de FL más rápidas que constan de  $1.6 \pm 0.1$  y  $2.4 \pm 0.1$  ps para los NC de 4.4 y 5.4 nm de diámetro, respectivamente. En ambos casos el ajuste matemático arroja una acumulación de señal en tiempos

menores a 200 fs. El decaimiento de ps de estos estados es congruente con el hecho de que pueden actuar como intermediarios en los procesos de relajación hacia estados menos energéticos.

Para los NC de 5.4 nm de diámetro se asignó la combinación de varias transiciones excitónicas a la longitud de onda de 460 nm (Figura 4-6). En esta región se detectó un decaimiento de  $1.8 \pm 0.1$  ps y una acumulación menor a 200 fs. Estas últimas acumulaciones ultrarrápidas fueron consistentes con la presencia de un canal de relajación por transferencia de energía tipo Auger,  $2S$  a  $1P$  o a  $1S$ .<sup>17, 19, 22</sup>

En resumen, las señales transitorias de FL indicaron que la formación de los estados excitónicos de más baja energía ELB y estados intermedios ocurrió mediante un proceso ultrarrápido ( $< 200$  fs) y un proceso escalonado ( $\sim 1$  ps); además, el decaimiento de ps de los estados excitónicos más energéticos sugirió la participación de éstos en procesos intermedios en la relajación hacia los estados menos energéticos.

### 4.2.3 Simulaciones Cinéticas.

Para comprender mejor el comportamiento de las señales transitorias de FL se realizaron simulaciones cinéticas para conocer el cambio en la población del estado excitónico detectado en función del tiempo. Los esquemas cinéticos propuestos se muestran en las figuras 4-7, 4-8 y 4-9, para todos estos sistemas, el cambio en la población del estado detectado  $N$ , que puede ser cualquiera de los estados  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$  o  $1P_{3/2}1P$ , está dado por la ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = k_{RUR}N_{In} + k_{Rh2}N_{Int} - k_{dec}N \quad (4.1)$$

donde, análogamente a la nomenclatura en las figuras mencionadas,  $k_{RUR}$  es la constante de relajación de hueco ultrarrápida (flechas negras en las Figuras 4-7, 4-8 y 4-9),  $k_{Rh2}$  es la segunda constante de relajación de hueco (flecha roja que llega al estado detectado en las Figuras 4-7, 4-8 y 4-9),  $k_{dec}$  es la constante de decaimiento del estado detectado,  $N_{In}$  es la población del estado inicial y  $N_{Int}$  es la población del estado intermediario.

Con base en este mecanismo cinético, la formación de cualquiera de los estados detectados proviene de dos caminos, uno directamente de los estados inicialmente formados y otro que involucra estados intermediarios. La solución analítica de la ecuación diferencial anterior está dada por una ecuación triexponencial más una constante:

$$N_t = N_{In0} * \{1 - a_1 * e^{-(k_{TEA}+k_{RUR})*t} + a_2 * e^{-k_{Rh1}*t} - a_3 * e^{-k_{Rh2}*t}\} \quad (4.2)$$

en donde,  $N_t$  es la población del ELB a un tiempo determinado,  $N_{In_0}$  es la población de los EES inicialmente formados con la excitación a 400 nm,  $k_{TEA}$  es la constante de velocidad del proceso de transferencia tipo Auger y  $k_{Rh1}$  es la primera constante de relajación de hueco. Los coeficientes preexponenciales están dados por la agrupación de los valores de las diferentes constantes cinéticas:

$$a_1 = \left[ 1 + \frac{k_{TEA}}{k_{Rh1} - k_{TEA} - k_{RUR}} * \left( 1 + \frac{k_{Rh1}}{k_{Rh2} - k_{TEA} - k_{RUR}} \right) \right] \quad (4.3)$$

$$a_2 = \left[ \frac{k_{TEA}}{k_{Rh1} - k_{TEA} - k_{RUR}} * \left( 1 + \frac{k_{Rh1}}{k_{Rh2} - k_{Rh1}} \right) \right] \quad (4.4)$$

y

$$a_3 = \left[ \frac{k_{TEA} * k_{Rh1}}{k_{Rh1} - k_{TEA} - k_{RUR}} * \left( \frac{1}{k_{Rh2} - k_{Rh1}} - \frac{1}{k_{Rh2} - k_{TEA} - k_{RUR}} \right) \right] \quad (4.5)$$

El sistema cinético propuesto impone la condición de que los dos primeros procesos que ocurren  $k_{TEA}$  y  $k_{RUR}$  son al menos un orden de magnitud mayor que  $k_{Rh1}$  y  $k_{Rh2}$  y que estos dos poseen diferentes valores. Por lo cual, las dos variaciones en los signos de los factores preexponenciales están dadas cuando  $k_{Rh1} > k_{Rh2}$  y cuando  $k_{Rh1} < k_{Rh2}$ . En la primera condición los factores adquieren los signos:

$$k_{Rh1} > k_{Rh2}, \quad a_1 > 0 \quad a_2 > 0 \quad a_3 > 0 \quad (4.6)$$

mientras que en la segunda condición:

$$k_{Rh1} < k_{Rh2}, \quad a_1 > 0 \quad a_2 < 0 \quad a_3 < 0 \quad (4.7)$$

Al multiplicar los signos de las dos condiciones impuestas por los signos respectivos en la ecuación 4.2, el resultado de la variación  $N_t$  es una función triexponencial con dos factores preexponenciales negativos y un factor preexponencial positivo.

Las simulaciones cinéticas consistieron en integrar la ecuación cinética elemental (4.1) con el método de Euler. En este método se determina la población de cualquier estado conociendo la población del mismo en un tiempo ligeramente anterior.<sup>84</sup> Es posible resolver sistemas complejos si se plantea numéricamente la población del estado inicial a tiempo cero.

Las simulaciones de las señales transitorias de FL detectadas reproducen correctamente la formación de los estados excitónicos cercanos al límite de banda. En la Figura 4-12 se puede observar que se logró reproducir el doblamiento de las señales transitorias de FL para los estados excitónicos  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$ . Es importante notar que la solución analítica del esquema cinético presentada en este documento sólo toma en cuenta la formación del estado detectado. Para que las simulaciones reprodujeran correctamente el decaimiento a tiempos mayores a 4 ps, se incluyó una constante

adicional que genera despoblación del estado analizado. Con estos resultados se corroboró el esquema cinético planteado en donde se requieren de dos caminos de formación de población del estado excitónico detectado: uno ultrarrápido que ocurrió en tiempos de 200 fs y otro que ocurrió a través de estados intermediarios y se presentó en escalas temporales de 1 ps.

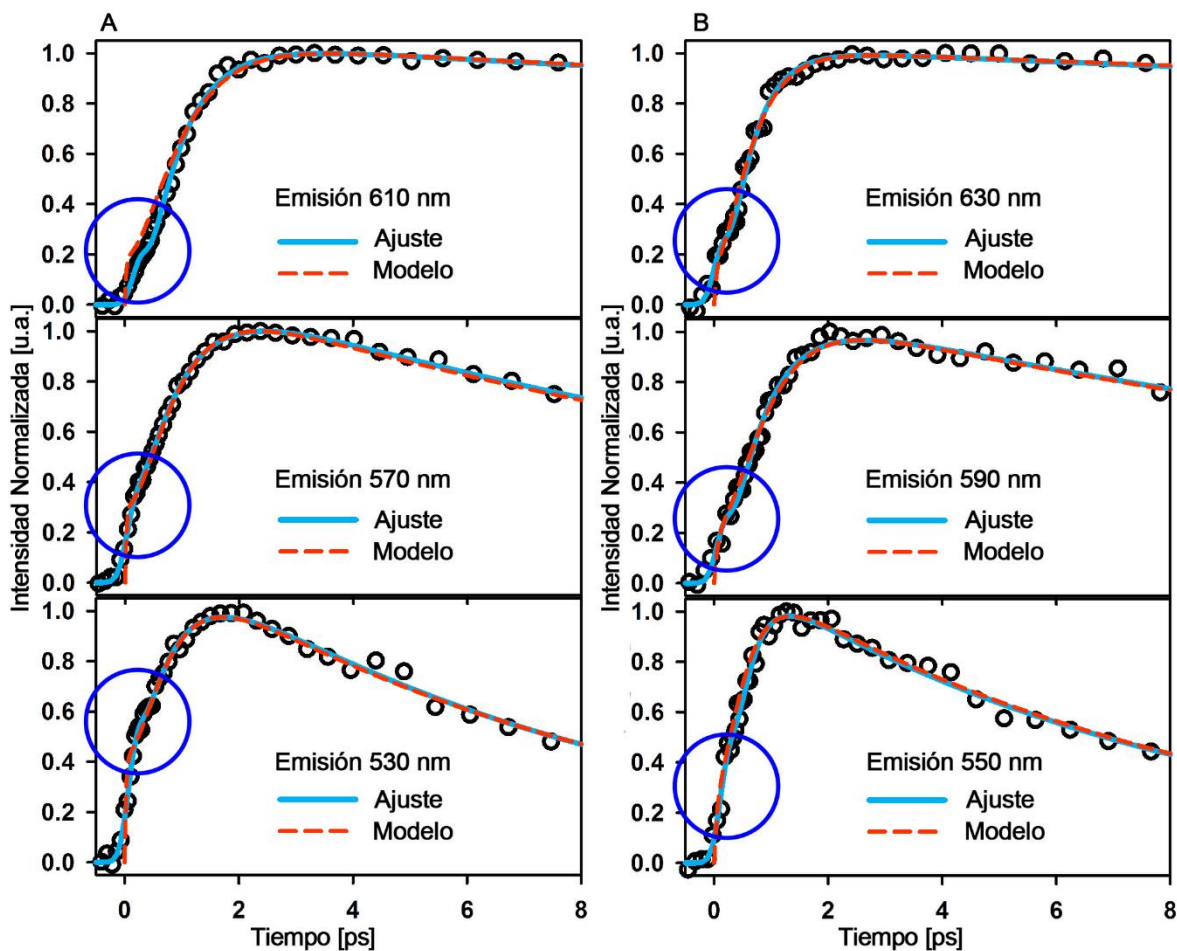


Figura 4-11. Simulaciones cinéticas de formación y decaimiento de los excitones más cercanos al límite de banda de nanocristales de CdSe de A. 4.4 y B. 5.4 nm.

Hasta este punto se conoce el comportamiento de los EES en NC de CdSe. En resumen, la formación de los estados excitónicos de más baja energía (excitones cercanos al límite de banda) se realizó a través de dos canales de formación, uno ultrarrápido y otro que involucra pasos intermedios. Los excitones más energéticos mostraron un decaimiento de pocos picosegundos que soportaron este planteamiento cinético. Además, las simulaciones cinéticas ayudaron a comprender y corroborar el comportamiento de los estados excitónicos de más baja energía. Cabe resaltar que en este documento se reportan y analizan a detalle por primera vez estas señales transitorias de FL. Los cambios en las señales transitorias de FL más representativas se pueden observar muy claramente en la Figura 4-13.

En esta figura se incluyen los espectros de absorción y de emisión para visualizar las zonas espectrales a las cuales corresponden cada una de las señales de FL detectadas.

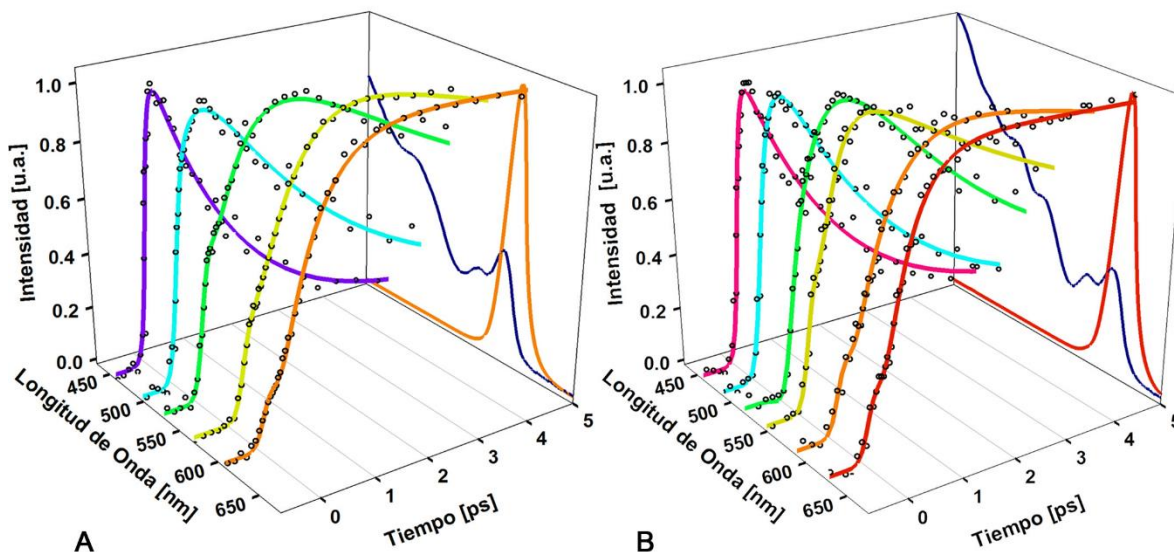


Figura 4-12. Decaimientos de fotoluminiscencia más representativos detectados por suma de frecuencias para nanocristales de A. 4.4 y B. 5.4 nm de diámetro. También se muestran sus respectivos espectros de absorción y de emisión.

En la Figura 4-13 se observa muy claramente que en las regiones más energéticas del espectro (menores longitudes de onda) las señales presentaron un decaimiento de pocos ps. En cambio, las señales detectadas en las regiones intermedias del espectro de absorción presentaron una acumulación ultrarrápida y una acumulación de pocos ps. Los procesos de formación de los estados excitónicos de más baja energía involucraron una relajación de hueco ultrarrápida a partir de los estados inicialmente formados y una relajación escalonada que ocurrió en aproximadamente un picosegundo. Ya que conocemos el comportamiento de los EES, el siguiente paso en el proyecto de investigación es evaluar a los EES (y al ELB) en procesos de transferencia de carga (electrón o hueco).

### **4.3 Transferencia de Carga a partir de Estados Excitónicos Superiores del Nanocrystal.**

Los NC se utilizan ampliamente como captadores de fotones en celdas fotovoltaicas.<sup>1, 85-89</sup> Algunas de estas celdas solares se basan en procesos de transferencia o extracción de carga en sistemas híbridos NC-molécula orgánica.<sup>73, 90-93</sup> En muchos de los sistemas estudiados por otros grupos de investigación, se explora la posibilidad de transferir energía o carga a partir del ELB y hay pocos estudios que se enfocan en estudiar la transferencia a partir de los EES.

Como ya sabemos, en un NC de CdSe se pueden generar EES cuando absorben un fotón de 400 nm de longitud de onda y éstos se relajan en escalas de fs hasta el ELB. La energía de los EES es liberada como emisión de fonones, vibraciones de la red cristalina o acoplamiento a los ligantes en la superficie.<sup>17, 19, 22</sup> Parte del diseño de celdas fotovoltaicas más eficientes consiste en aprovechar la energía de los EES antes de que sea liberada por estos mecanismos.

En esta sección de la tesis se explora la transferencia de carga a partir de los EES mediante señales de FL desde el NC hacia una molécula orgánica tipo cianina indocianina verde (ICG, por sus siglas en inglés Indocyanine Green) que está adsorbida en su superficie. La caracterización del sistema compuesto NC-ICG se llevó a cabo mediante espectroscopía estática y espectroscopía temporal. En ambos tipos de caracterización se realizaron adiciones equivalentes de molécula ICG, en otras palabras, conociendo la concentración de NC presentes en la solución, se añadieron volúmenes pequeños de una solución concentrada de molécula ICG de manera que la concentración final de esta última quedó en la misma concentración que aquella del NC. Este proceso se repitió hasta que la concentración de molécula ICG fuera hasta ocho veces mayor que la concentración de NC.

#### **4.3.1 Espectroscopía Estática.**

La estructura molecular y el espectro de absorción de la ICG se muestran en la Figura 4-14. Como se puede observar el máximo de absorción de la cianina se presentó a 810 nm y la absorción decayó hacia longitudes de onda menores. En cambio, el espectro de absorción del NC mostró el primer máximo a 624 nm y la absorción aumentó a menores longitudes de onda. El espectro de emisión de FL del NC se presentó centrado a 634 nm. El análisis del espectro de absorción y de emisión del NC arrojaron un tamaño de 5.7 nm de diámetro y una dispersión de tamaño menor a 5%.<sup>50, 52</sup> Estas características espectrales permitieron una excitación selectiva al NC en un amplio intervalo de

longitudes de onda y también permitieron detectar señales aisladas de la FL del NC sin interferencia de absorción de la ICG debido a su poco traslape espectral.

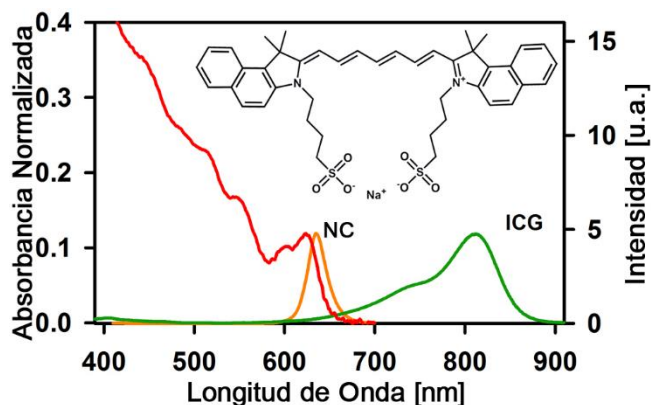


Figura 4-13. Espectro de absorción y de emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro. Espectro de absorción y estructura de la molécula aceptora de carga Indocianina Verde.

**Asignación de los Estados Excitónicos.** De manera similar que para los NC de 5.4 nm de la sección anterior, la deconvolución del espectro de absorción de los NC permitió distinguir al ELB y varios EES (Figura 4-15). Los estados excitónicos encontrados de menor a mayor energía fueron:  $1S_{3/2}1S$ ,  $2S_{3/2}1S$ ,  $1P_{3/2}1S$ ,  $1S_{3/2}1S$ ,  $3S_{3/2}1S$  y un estado energético de contribuciones de varias transiciones y que fue nombrado, de nuevo, Transiciones Excitónicas Superiores (TES). También se incluyó la línea base cúbica que representa el comportamiento macroscópico de las BV y BC.<sup>5, 59, 61, 62</sup>

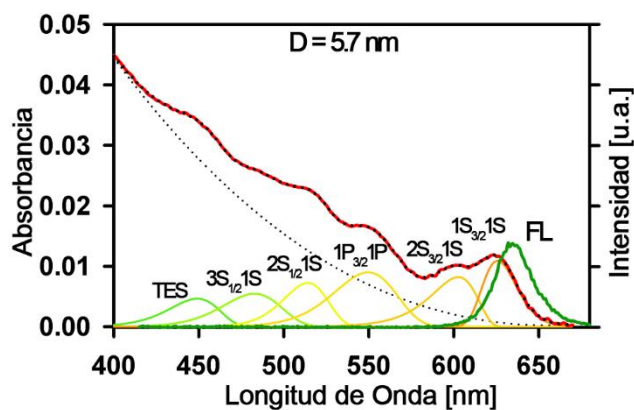


Figura 4-14. Deconvolución del espectro de absorción de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro en las diferentes transiciones excitónicas.

Con la deconvolución de los estados excitónicos se asignó el comportamiento de la FL del NC a un estado que presentó absorción en el intervalo de longitud de onda. En este caso, se excitó a diferentes longitudes de onda para acceder a diferentes estados excitónicos y la FL se evaluó en ausencia y en

presencia de la molécula ICG adsorbida a la superficie del NC.<sup>46</sup> Los parámetros de deconvolución del espectro de absorción se encuentran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Parámetros de deconvolución del espectro de absorción obtenidos para los nanocristales de 5.7 nm de diámetro graficados en la Figura 4-15. La función de línea base cúbica es  $y = (0.338) + (-0.00142)x + (1.61E-06)x^2 + (-5.03E-10)x^3$ ,  $r^2=0.99$ . Asim50 es el factor de asimetría a la mitad del máximo.

Estado	Amplitud [Absorbancia]	Centro [nm]	fwhm [nm]	Asim50
TES	$0.003 \pm 0.001$	$449 \pm 1$	$30 \pm 1$	$0.77 \pm 0.02$
3S <sub>1/2</sub> 1S	$0.005 \pm 0.001$	$475 \pm 5$	$62 \pm 15$	$0.50 \pm 0.07$
2S <sub>1/2</sub> 1S	$0.009 \pm 0.001$	$512 \pm 1$	$38 \pm 1$	$0.72 \pm 0.05$
1P <sub>3/2</sub> 1P	$0.010 \pm 0.001$	$550 \pm 1$	$43 \pm 2$	$0.84 \pm 0.05$
2S <sub>3/2</sub> 1S	$0.009 \pm 0.001$	$602 \pm 1$	$33 \pm 1$	$0.63 \pm 0.03$
1S <sub>3/2</sub> 1S	$0.011 \pm 0.001$	$626 \pm 1$	$24 \pm 1$	$1.29 \pm 0.03$

**Efecto de la ICG en Espectroscopía Estática.** Para los estudios de adición de ICG al NC, se eligió trabajar en absorbancias menores a 0.05 para evitar efectos de filtro interno o de frente de celda. Los espectros de absorción del NC y de NC-ICG desde 1 a 8 equivalentes se muestra en la Figura 4-16A. Como es de esperarse, la absorción a 818 nm aumentó en función de las adiciones de ICG, mientras que en la región del espectro del NC permaneció constante. Esto último se observa claramente en recuadro de Figura 4-16A donde se grafican los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda de interés en las secciones siguientes: a 405 nm se realizan experimentos con la técnica de TCSPC y Up-C (400 nm); a 485 nm se realizan experimentos de TCSPC; a 624 nm se registró el primer máximo de absorción de los NC; a 634 se registró el máximo de FL de los NC (Figura 4-16B) y a 818 nm se registró el máximo de absorción de la ICG.

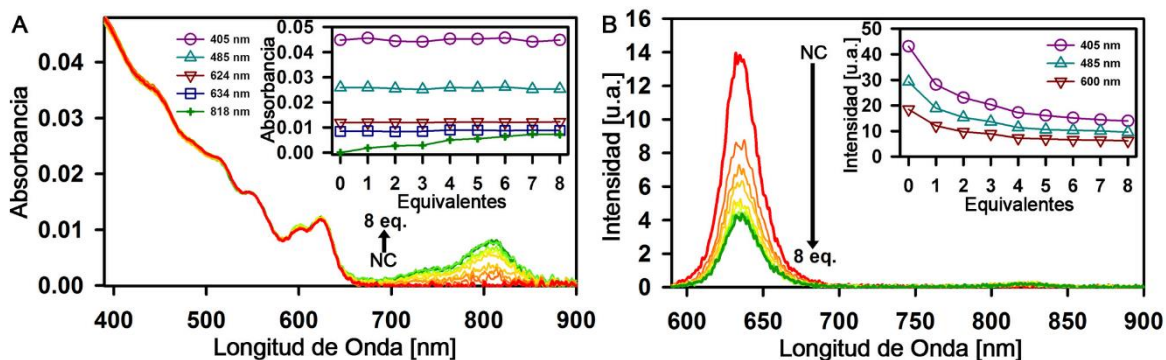


Figura 4-15. A. Espectros de absorción de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro junto con adiciones consecutivas de Indocianina Verde (ICG). Recuadro: Valores de absorción de diferentes longitudes de onda en función de adiciones de equivalentes molares de ICG. B. Espectros de emisión de fotoluminiscencia de las mismas muestras ( $\lambda_{exc} = 405$  nm). Recuadro: Cambio de la intensidad de fotoluminiscencia integrada a diferentes longitudes de onda de excitación como función de adiciones de equivalentes de ICG.



Cuando se registró la FL de la muestra de NC en función de las adiciones de ICG se observó una disminución la intensidad (abatimiento). Esta disminución de intensidad mostró poca dependencia con la longitud de onda de excitación de los NC (Figura 4-16B y recuadro). Es decir, que la relación de abatimiento de intensidad de FL del NC entre cero y ocho equivalentes de ICG varió prácticamente de la misma manera si se accede a cualquiera de los EES o al ELB. También se pudo observar un ligero incremento en la intensidad en la región de 825 nm. Esta señal correspondió a la fluorescencia de la ICG que proviene de la transferencia de energía a partir del ELB al  $S_1$  de la cianina. Como se puede observar en esta gráfica el canal de transferencia de energía es altamente impedido debido al poco aumento en la fluorescencia de la ICG. Además, la disminución de la intensidad de FL del NC (> 50%, recuadro Figura 4-15B) no fue proporcional al aumento de la fluorescencia de la ICG (Figura 4-15B, a 825 nm) por lo cual deben existir otros canales de desactivación del NC que están más favorecidos.

**Absorción de la ICG en Diferentes Disolventes.** Antes de continuar con el análisis de abatimiento de FL del NC por la presencia de la ICG, es necesario conocer el comportamiento de ésta última en diferentes disolventes. Se sabe que las moléculas tipo cianinas forman agregados en disolventes no polares como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las características espectrales de absorción de las cianinas al formar agregados consisten en la presencia de un doble máximo que proviene de la excitación distribuida entre dos o más moléculas de cianina.<sup>40, 94, 95</sup> También se sabe que los NC pueden promover la desagregación de las cianinas funcionalizadas con grupos sulfonatos debido a la afinidad que poseen estos últimos con los átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  presentes en la superficie del NC. Ya que el NC no se encuentra recubierto completamente por surfactantes, existen átomos de  $\text{Cd}^{2+}$  libres que pueden asociarse a los grupos sulfonato.<sup>46</sup>

La adsorción de la molécula ICG al NC se pudo comprobar analizando los espectros de absorción de la molécula en diferentes disolventes (Figura 4-17). Como es de esperarse, la ICG mostró un doble máximo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , mientras que en disolventes polares como etanol, donde no forma agregados, presentó un solo máximo de absorción con una característica vibroelectrónica del primer estado singulete excitado. Cuando se realizó la diferencia del espectro del NC al espectro de NC-ICG, se pudo observar que el restante correspondió sólo a la absorción de la ICG y la estructura que mostró es muy similar al espectro en etanol. Por esta razón, y por estudios previos, se pudo corroborar que la ICG se encuentra de forma monomolecular unida al NC.<sup>46</sup>

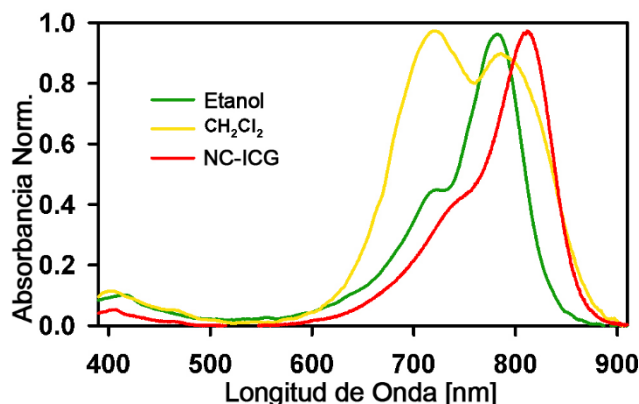


Figura 4-16. Espectros de absorción de la molécula Indocianina Verde (ICG) en diferentes disolventes.

Hasta este punto se pudo corroborar por espectroscopía estática que la presencia de la ICG en las dispersiones del NC en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tuvo repercusiones importantes en la intensidad de FL del NC y que se encuentra de forma monomérica adsorbida al NC. La intensidad de FL disminuyó hasta un 50% dependiendo de la longitud de onda de excitación. Es decir, que dependiendo del estado excitónico del NC al que se accedió inicialmente, la emisión de FL presentó diferente rendimiento. Esto significa que las constantes cinéticas de transferencia de energía o carga pueden depender del estado excitónico al que se accede inicialmente con la excitación.

### 4.3.2 Espectroscopía Temporal.

En esta sección se reporta la TC de NC a la molécula ICG mediante señales de FL detectada en escalas de nanosegundos y se examinaron las señales de FL abatida mediante un análisis de Stern-Volmer simple.<sup>31</sup> Posteriormente se realizó un estudio detallado del abatimiento de la FL del NC detectando las señales transitorias en escalas de fs en regiones que correspondieron a EES y al ELB. El análisis matemático de la señal de FL del ELB incluyó la solución analítica de las ecuaciones cinéticas de formación de la población del ELB con base en el modelo cinético propuesto en la sección anterior. Finalmente se concluyó qué tipo de carga puede transferir el NC a la molécula ICG con base en los niveles energéticos propuestos.

**Dinámica de Nanosegundos.** En la Figura 4-18 se muestran los histogramas de TCSPC adquiridos detectando la emisión de FL del NC desde cero a ocho equivalentes de la molécula ICG unida a la superficie del NC. Los experimentos de la técnica TCSPC se realizaron excitando a la muestra con

longitudes de onda de 405 y 485 nm (Figura 4-18A y B, respectivamente) y a tiempo de integración constante y número de cuentas máximo constante (figuras principales y recuadros, respectivamente).

La dinámica monitoreada con este tipo de experimentos correspondió a la del ELB. En las Figuras Figura 4-18 A y B se observa que existió una menor acumulación de la señal de FL a tiempo cero al añadir equivalentes de ICG. Es decir, la formación de este excitón a partir de los inicialmente formados (TES con 405 nm y  $3S_{1/2}1S$  a 485 nm) se abatió debido a la presencia de la ICG. El cambio en el tiempo de vida de FL del ELB se puede observar más claramente en los recuadros de cada una de las figuras. Cuando se excitó con 405 nm, el tiempo de vida promedio cambió de  $30.6 \pm 0.2$  a  $22.9 \pm 0.1$  ns y de  $29.7 \pm 0.3$  a  $23.3 \pm 0.2$  ns cuando se excitó con 485 nm.

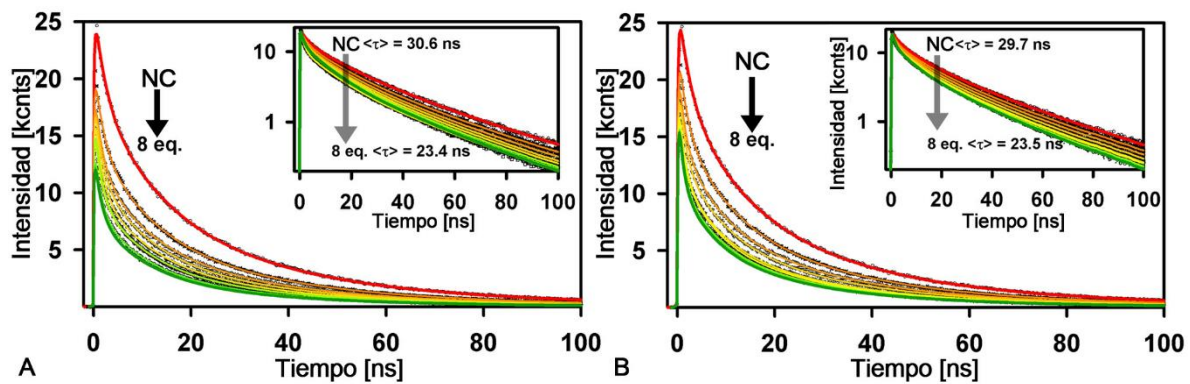


Figura 4-17. Histogramas de tiempo de vida de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe sin y con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde adquiridos a tiempo de integración constante y número de cuentas totales constante (Recuadros) con A.  $\lambda_{exc} = 405$  nm y B.  $\lambda_{exc} = 485$  nm.

Los cambios en los tiempos de vida del ELB fueron muy similares independientemente de la longitud de onda a la cual se excitó. Esto quiere decir que la dinámica del NC en presencia de la molécula ICG fue idéntica cuando se logra relajar al ELB (Recuadro Figura 4.19).

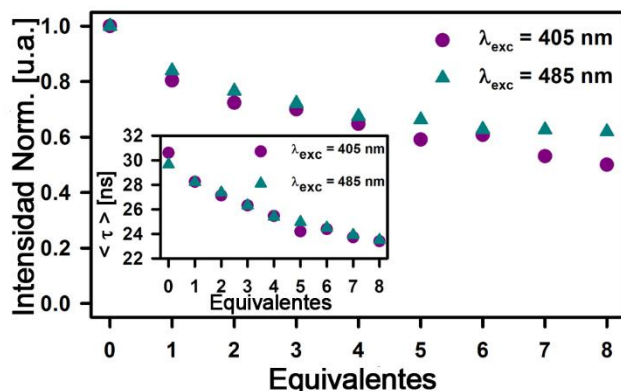


Figura 4-18. Intensidad de fotoluminiscencia a “tiempo cero” de los histogramas de tiempo de vida adquiridos a tiempo de integración constante excitando a dos longitudes de onda diferentes. Recuadro: Cambio en el tiempo de vida de fotoluminiscencia promedio excitando a dos diferentes longitudes de onda.

Los parámetros de los ajustes de los histogramas de TCSPC se encuentran en las Tablas 4.8 y 4.9. Se puede argumentar que el proceso que sucedió a partir de la formación del ELB fue la transferencia de energía hacia la ICG. En este sistema, la transferencia de energía no estuvo favorecida ya que el traslape espectral entre la emisión del NC y la absorción de la ICG fue muy bajo.<sup>49</sup>

El cambio en los tiempos de vida y en la intensidad a tiempo cero (Figura 4-19) no fueron proporcionales al aumento de la fluorescencia de la molécula ICG, por lo cual debieron existir otros procesos que desactivaron al NC y que ocurrieron en escalas menores a los ns.

Tabla 4.8. Parámetros del ajuste tetraexponencial del histograma de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe en presencia de la molécula ICG obtenidos con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo con una longitud de onda de excitación de 405 nm.

Eq.	$a_1$ [kCnts]	$\tau_1$ [ns]	$a_2$ [kCnts]	$\tau_2$ [ns]	$a_3$ [kCnts]	$\tau_3$ [ns]	$a_4$ [kCnts]	$\tau_4$ [ns]	$\langle \tau \rangle$ [ns]
0	27.2±1.2	34.1±1.	32.1±0.6	12.1±0.	29.3±2.2	2.0±0.3	1.0±0.4	91.0±9.4	30.6±0.2
1	19.5±0.7	32.4±0.	25.7±0.9	11.0±0.	26.7±3.4	1.7±0.3	0.6±0.2	89.0±7.0	28.2±0.2
2	16.0±1.6	32.0±1.	22.7±0.6	10.6±1.	27.2±2.7	1.5±0.2	0.3±0.2	97.0±18.0	26.8±0.2
3	15.5±0.8	30.0±1.	21.4±0.5	9.7±0.8	28.6±3.4	1.3±0.3	0.5±0.2	85.7±7.7	26.1±0.2
4	12.7±0.9	31.3±1.	20.1±0.6	10.2±0.	28.6±2.6	1.4±0.2	0.2±0.1	124.0±32.	25.1±0.2
5	11.9±0.6	29.6±0.	18.8±0.3	9.3±0.6	27.0±3.0	1.2±0.2	0.3±0.1	91.6±8.8	24.7±0.2
6	11.7±0.3	29.8±0.	19.0±0.5	9.3±0.3	27.7±1.6	1.3±0.1	0.2±0.1	108.0±11.	24.7±0.1
7	10.6±0.6	28.0±1.	16.4±0.4	8.8±0.6	24.1±2.5	1.2±0.1	0.2±0.1	92.0±11.0	23.7±0.3
8	8.9±0.6	28.8±1.	15.9±0.4	9.3±0.6	23.2±1.7	1.3±0.1	0.2±0.1	86.0±13.0	22.9±0.1

Además, cuando se excitó a longitudes de onda más energéticas (405 nm), el cambio en la intensidad de tiempo cero fue más pronunciado que cuando se accedió a EES de menor energía (485 nm). Esta observación fue consistente con el hecho de que, al excitar a TES, el NC tuvo más probabilidad de desactivarse por canales cinéticos que le impiden llegar hasta el ELB.

Tabla 4.9. Parámetros del ajuste tetraexponencial del histograma de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe en presencia de la molécula ICG obtenidos con la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en tiempo con una longitud de onda de excitación de 485 nm

Eq.	$a_1$ [kCnts]	$\tau_1$ [ns]	$a_2$ [kCnts]	$\tau_2$ [ns]	$a_3$ [kCnts]	$\tau_3$ [ns]	$a_4$ [kCnts]	$\tau_4$ [ns]	$\langle \tau \rangle$ [ns]
0	34.4±2.3	29.6±1.	35.5±1.8	10.5±1.	36.0±6.9	2.0±0.5	2.7±0.9	75.0±4.0	29.7±0.3
1	28.5±1.2	26.5±0.	28.6±1.6	8.9±0.6	31.9±5.2	1.6±0.3	2.9±0.5	67.7±2.6	28.4±0.3
2	26.3±1.1	24.9±1.	26.6±1.2	7.6±0.7	36.3±4.7	1.1±0.2	2.5±0.5	65.7±3.5	27.0±0.2
3	22.7±0.6	25.4±0.	25.9±1.0	7.8±0.5	36.8±5.4	1.1±0.2	1.9±0.3	68.0±2.6	26.3±0.2
4	20.9±0.6	23.4±0.	22.6±0.8	6.9±0.5	37.1±5.2	1.0±0.2	2.0±0.2	63.0±1.7	25.3±0.1
5	19.9±0.4	23.4±0.	24.0±0.7	6.8±0.3	37.2±4.1	1.0±0.1	1.7±0.1	63.8±2.2	24.5±0.2
6	18.4±0.5	23.5±0.	21.8±0.7	7.1±0.3	37.4±7.6	1.0±0.1	1.4±0.1	66.5±1.2	24.5±0.2
7	17.4±0.8	24.0±0.	22.8±0.7	7.4±0.4	37.8±4.9	1.0±0.2	1.2±0.2	66.3±2.3	23.6±0.2
8	17.4±0.6	22.9±0.	21.9±0.7	6.8±0.4	38.1±6.5	0.9±0.2	1.3±0.1	64.9±1.7	23.3±0.2

**Constante de Asociación NC-ICG.** Antes de analizar el cambio en las señales transitorias de FL en presencia de ICG, fue necesario corroborar que la molécula ICG está unida a la superficie del NC. Con un análisis sencillo de Stern-Volmer fue posible determinar la constante de asociación del NC a la ICG. Sin embargo, como primer paso, fue necesario obtener la constante de abatimiento dinámico, es decir, la disminución de FL por colisiones en la solución entre el NC y la ICG (Ecuación 2.40).

La constante de abatimiento dinámico con excitación a 405 nm fue de  $K_{D_{405}} = 2.61 * 10^6 M^{-1}$  y para una excitación con 485 nm fue  $K_{D_{485}} = 2.28 * 10^6 M^{-1}$ . A partir de estos valores y con la ecuación 2.45 se calcularon las constantes de asociación que fueron, para 405 y 485 nm,  $K_{S_{405}} = 4.1 * 10^7 M^{-1}$  y  $K_{S_{485}} = 4.3 * 10^7 M^{-1}$ , respectivamente. La constante de asociación fue hasta un orden de magnitud mayor que la constante de abatimiento dinámico, lo cual indicó que la mayoría de los procesos que ocurren en el NC en presencia de la ICG se debieron a la interacción del complejo NC-ICG. Además, el valor de la  $K_S$  indicó que el equilibrio de asociación entre el NC y la ICG fue completamente desplazado hacia la formación del complejo.

Hasta este punto se ha explorado la dinámica del ELB con espectroscopía estática y temporal a escalas de ns. Los resultados indican que existen procesos de abatimiento de la FL antes de que el NC se relaje desde los EES al ELB. Para indagar más sobre los procesos a escalas de tiempo ultrarrápidas se realizaron análisis de abatimiento de FL con la técnica de Up-C.

**Dinámica en Femtosegundos.** Se monitoreó el cambio en la FL en presencia de la ICG del ELB y de dos EES. El comportamiento de la FL del ELB y de los EES del NC fue similar a los ya discutidos en la sección 4.2.2. El ELB mostró nuevamente un doblamiento en la señal en los primeros ps (Figura 4-20A) y no decayó en el intervalo temporal explorado (Recuadro Figura 4-20A). La emisión

detectada a 550 nm correspondió al estado  $1P_{3/2}1P$  y la emisión detectada a 500 nm al estado  $2S_{1/2}1S$  (Figura 4-20B).

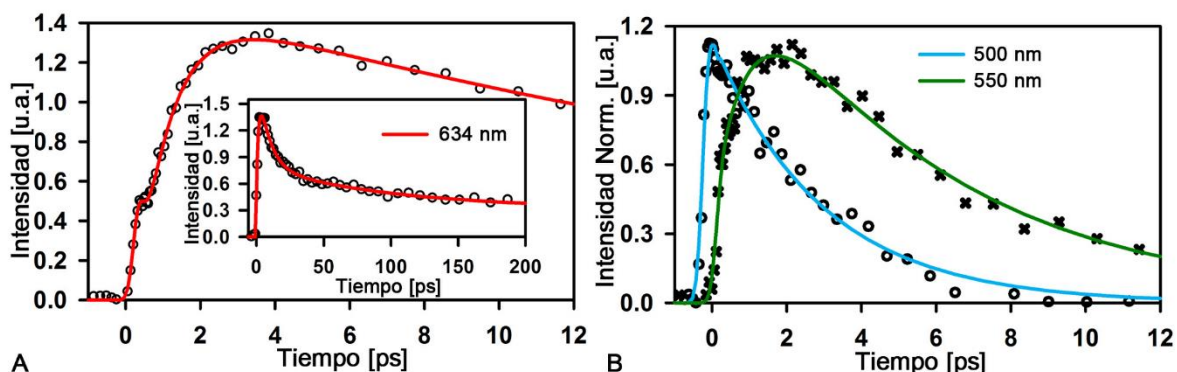


Figura 4-19. Decaimientos de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias a tres longitudes de onda diferentes que corresponden a los estados (A)  $1S_{3/2}1S$  (634 nm), (B)  $1P_{3/2}1P$  (verde) y  $2S_{1/2}1S$  (azul).

Las señales transitorias de FL de los NC en presencia de ICG detectadas a longitudes de onda diferentes se muestran en la Figura 4-21. Para el ELB, de manera similar a las mediciones con TCSPC, la señal detectada fue menor desde tiempo cero al agregar equivalentes de ICG (Figura 4.21A). Tanto el máximo de emisión transitoria como el doblamiento de la señal fueron afectados al añadir equivalentes de ICG. Cuando se añadieron siete y ocho equivalentes, la disminución de señal pareció no afectarse más a estas escalas de tiempo.

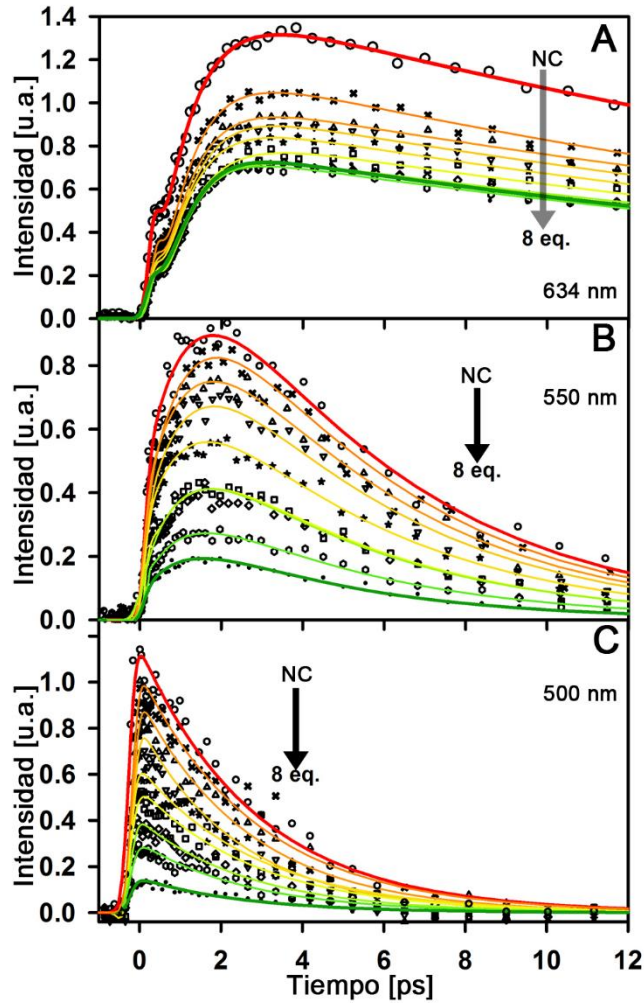


Figura 4-20. Decaimientos de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias a tres longitudes de onda diferentes con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde: (A)  $1S_{3/2}1S$  (634 nm), (B)  $1P_{3/2}1P$  (550 nm) y (C)  $2S_{1/2}1S$  (500 nm).

Para la longitud de onda de 550 nm (Figura 4-21B), región donde se asignó la emisión del excitón  $1P_{3/2}1P$ , se observa nuevamente un abatimiento de la señal de FL total, mientras que el comportamiento temporal fue influenciado de una manera mínima: el decaimiento cambia de  $5.4 \pm 0.3$  a  $4.6 \pm 0.2$  ps y las constantes de acumulación no se afectaron considerablemente. (Tabla 4.10).

Tabla 4.10. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón  $1P_{3/2}1P$  de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 550 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde.

Eqs.	$a_1$ (%)	$\tau_1$ [fs]	$a_2$ (%)	$\tau_2$ [ps]	$a_3$ (%)	$\tau_3$ [ps]
0	-2.30(47)	<100	-1.13(23)	1.0±0.1	1.51(31)	5.4±0.3
1	-1.64(35)	<100	-1.53(32)	1.0±0.1	1.57(33)	4.8±0.3
2	-1.31(34)	<100	-1.10(29)	1.1±0.1	1.41(37)	4.7±0.2
3	-1.47(39)	<100	-1.00(27)	1.1±0.1	1.26(34)	4.8±0.3
4	-1.04(37)	<100	-0.78(27)	1.1±0.1	1.01(36)	4.7±0.2
5	-0.70(36)	<100	-0.53(27)	1.0±0.1	0.73(37)	4.7±0.2
6	-0.64(34)	<100	-0.53(28)	1.1±0.1	0.71(38)	4.7±0.3
7	-0.44(32)	<100	-0.43(31)	1.0±0.1	0.51(37)	4.6±0.3
8	-0.32(35)	<100	-0.25(28)	1.1±0.1	0.34(37)	4.6±0.2

La emisión de FL detectada a 500 nm correspondió al EES  $2S_{1/2}1S$ . Como se puede observar en la Figura 4-21C el efecto de la presencia de ICG sólo se vio reflejado en el abatimiento de la señal de FL y fue más dramático que en las otras dos longitudes de onda detectadas. Nuevamente, el efecto en los tiempos de vida fue mínimo, ya que el decaimiento se mantuvo prácticamente constante en  $2.9 \pm 0.3$  ps (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón  $2S_{1/2}1S$  de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 500 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde.

Eqs.	$a_1$ (%)	$\tau_1$ [fs]	$a_2$ (%)	$\tau_2$ [ps]
0	-0.91(41)	<100	1.32(59)	2.9±0.3
1	-1.02(48)	<100	1.09(52)	2.9±0.2
2	-1.02(49)	<100	1.05(51)	3.0±0.2
3	-1.02 (54)	<100	0.85(46)	2.6±0.2
4	-1.02 (57)	<100	0.78(43)	2.9±0.3
5	-1.10(64)	<100	0.62(36)	2.8±0.3
6	-0.91(68)	<100	0.42(32)	2.8±0.2
7	-0.50(62)	<100	0.31(38)	2.8±0.2
8	-0.30(67)	<100	0.15(33)	2.9±0.3

**Doble Acumulación del ELB en Presencia de ICG.** Las señales detectadas para el ELB a 634 nm en presencia de las moléculas de ICG en los tiempos tempranos (hasta 4 ps) fueron analizadas más detalladamente. El comportamiento de las señales presentó cambios importantes y fueron más notorios cuando se visualizaron normalizadas en intensidad (Figura 4-22A). El doblamiento de la señal disminuyó en función de las adiciones de ICG y el máximo de señal, aparentemente, se alcanzó a tiempos más tempranos.



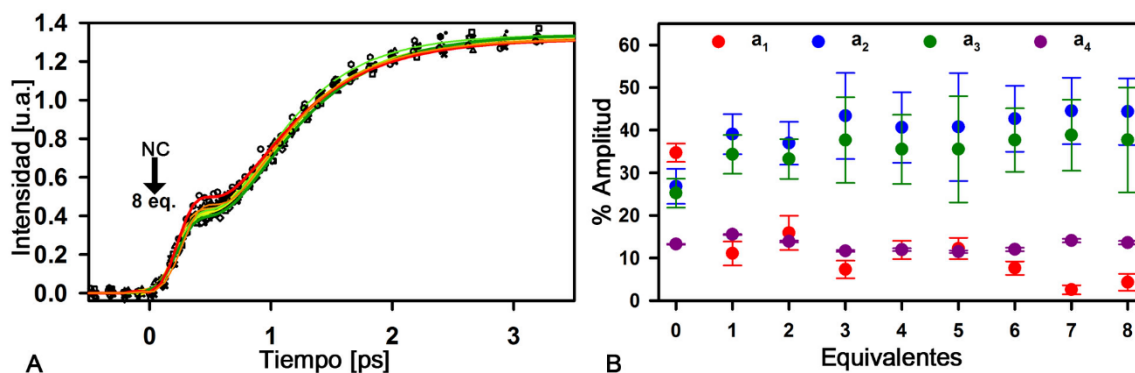


Figura 4-21. A. Decaimientos normalizados de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro detectados con la técnica de suma de frecuencias para el excitón de límite de banda en con adiciones de equivalentes de Indocianina Verde. B. Amplitudes de las constantes de tiempo de acumulación y decaimiento resultado del ajuste triexponencial más constante a las señales transitorias de de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro adquiridos con la técnica de suma de frecuencias.

El ajuste matemático de las señales transitorias de FL se realizó tomando en cuenta el modelo cinético propuesto anteriormente (Sección 4.2.3). Las variaciones de los factores preexponenciales en función de los equivalentes de ICG añadidos se grafican en la Figura 4-22B. En la Tabla 4.12 se presentan los parámetros con los cuales fueron ajustadas estas señales transitorias. El factor preexponencial  $a_1$  que correspondió a la componente de acumulación ultrarrápida se vió más afectada en la presencia de la ICG, disminuyó de un 35% a un 4%. Los componentes de la acumulación *lenta*  $a_2$  aumentaron de un 27% a un 44%. El factor de la función exponencial de decaimiento  $a_3$  aumentó de un 25% a 38%. Y como es de esperarse, la constante  $a_4$  osciló alrededor del 13%.

Tabla 4.12. Parámetros de ajuste matemático para las señales transitorias de fotoluminiscencia del excitón  $1S_{3/2}1S$  de nanocristales de CdSe excitando a 400 nm y detectando a 634 nm en presencia de equivalentes de la molécula Indocianina Verde truncadas hasta 4 ps.

Eqs.	$a_1$ (%)	$\tau_1$ [fs]	$a_2$ (%)	$\tau_2$ [ps]	$a_3$ (%)	$\tau_3$ [ps]	$a_4$ (%)
0	-3.45(35)	<100	-2.67(27)	$0.6 \pm 0.1$	2.51(25)	$0.2 \pm 0.1$	1.32(13)
1	-0.94(11)	<100	-3.31(39)	$0.5 \pm 0.1$	2.90(34)	$0.3 \pm 0.1$	1.31(16)
2	-1.50(16)	<100	-3.49(37)	$0.5 \pm 0.1$	3.14(33)	$0.3 \pm 0.1$	1.31(14)
3	-0.84(7)	<100	-4.97(43)	$0.5 \pm 0.1$	4.32(38)	$0.3 \pm 0.1$	1.34(12)
4	-1.32(12)	<100	-4.51(41)	$0.5 \pm 0.1$	3.94(35)	$0.3 \pm 0.1$	1.33(12)
5	-1.42(12)	<100	-4.73(41)	$0.5 \pm 0.1$	4.13(36)	$0.3 \pm 0.1$	1.33(11)
6	-0.85(8)	<100	-4.73(43)	$0.5 \pm 0.1$	4.17(38)	$0.3 \pm 0.1$	1.33(12)
7	-0.24(3)	<100	-4.22(45)	$0.5 \pm 0.1$	3.68(39)	$0.3 \pm 0.1$	1.34(14)
8	-0.43(4)	<100	-4.37(44)	$0.5 \pm 0.1$	3.71(38)	$0.3 \pm 0.1$	1.34(14)

Los cambios en los componentes ultrarrápidos permitieron proponer las variaciones de desactivación que presenta el NC en presencia de la ICG. Una manera cualitativa de visualizar los cambios en las

señales transitorias de FL fue graficando el cambio entre el máximo de intensidad y la intensidad a la cual se presentó el doblamiento de señal. En la Figura 4-23A se presentan los datos experimentales de la señal transitoria de FL del ELB de NC de CdSe sin presencia de ICG, el ajuste matemático a estos datos y la primera derivada de este ajuste. El valor de intensidad ( $m$ ) se tomó en el mínimo local alrededor de 0.5 ps y se restó al máximo de intensidad registrado para obtener el valor  $n$ . En la Figura 4-23B se observa el cambio absoluto en estos dos componentes de las señales en función de los equivalentes de ICG añadidos y la relación que existe entre ellos dos. Esto fue una manera cualitativa de visualizar los cambios en la doble acumulación de la señal transitoria de FL del ELB.

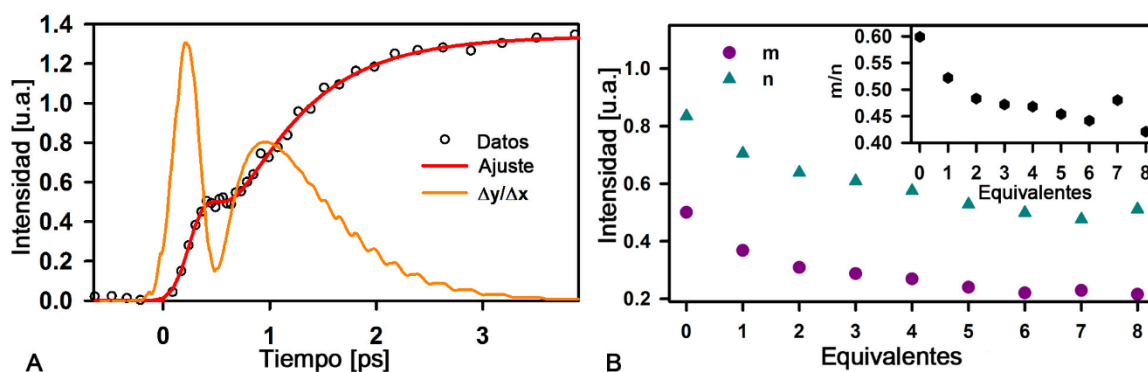


Figura 4-22. A. Datos experimentales, ajuste y primera derivada del decaimiento de fotoluminiscencia de nanocristales de CdSe de 5.7 nm de diámetro. B. Variación de la amplitud del punto de inflexión y el máximo de señal en función de adiciones de equivalentes de Indocianina Verde. Recuadro: Relación entre los valores anteriores.

Con base en los cambios observados en las señales transitorias tempranas (hasta 4 ps) de FL de los NC en presencia de ICG se pudo concluir que existen procesos ultrarrápidos adicionales que afectaron dinámica ultrarrápida de desactivación de los NC. En términos del modelo cinético de desactivación propuesto, se abrió al menos otro canal de relajación ultrarrápido que impidió que la población de EES se relajen desde el estado inicialmente formado hasta el ELB. La presencia de la ICG afectó mayoritariamente a los procesos ultrarrápidos y a la población de los estados que se relajaron hasta el ELB.

**Niveles Energéticos del NC y la ICG.** Una manera de comprender estos procesos es visualizando los niveles energéticos tanto de la BV y de la BC del NC como de los orbitales HOMO y LUMO de la ICG con respecto al vacío. Estudios anteriores de voltamperometría cíclica,<sup>45</sup> establecieron los niveles de los orbitales HOMO a -5.16 eV y LUMO a -3.63 eV de la ICG en dimetilsulfóxido. Mientras que a partir de curvas de calibración realizadas por Jasieniak,<sup>25</sup> se pudieron determinar los niveles energéticos de la BV y la BC con respecto al vacío de los NC de 5.7 nm de diámetro que correspondieron a -5.36 eV y -3.15 eV, respectivamente. Es decir que los niveles energéticos de los

orbitales de la ICG están entre ambos niveles energéticos del NC, por lo cual, tanto una transferencia de electrón como de hueco fueron posibles.<sup>49</sup>

La presencia de la ICG en la superficie del NC influyó en la dinámica de relajación de los EES. Cuando se accedió a ellos mediante fotones de energías de 3.1 eV (400 nm) se pudieron relajar mediante mecanismos que involucraron la transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco, mediante la emisión de fonones de la red cristalina y/o mediante acoplamientos no-adiabáticos a los ligantes o surfactantes presentes en la superficie, produciendo una relajación por pasos hasta el ELB. Además, se demostró que existe un canal ultrarrápido de relajación en los NC y se propuso que se debe a una relajación de hueco ultrarrápida. Cuando la ICG se adsorbió al NC, abrió un canal adicional de desactivación de los EES y del ELB. El abatimiento de la señal de FL acumulada fue la principal observación para determinar que ICG influyó en la desactivación de los EES. La interpretación del abatimiento de la FL consistió en que la ICG influyó en el comportamiento tipo banda de los estados discretos del electrón y del hueco. El cambio en las componentes temporales de acumulación rápidas del ELB (Figura 4-22 y 4-23) permitió esclarecer que la relajación del hueco ultrarrápida fue afectada en mayor medida que la relajación por un proceso en pasos, lo que llevó a concluir que la extracción del hueco del NC pudo ser un proceso más favorable en el sistema.

El cambio en las señales transitorias de FL de los diferentes estados excitónicos estudiados se visualiza más claramente en la Figura 4-24, en todos los casos se pudo observar que a mayor cantidad de equivalentes añadidos menor fue la señal de FL registrada. En el caso de los EES, el abatimiento de la señal de FL fue mayor en comparación con el ELB, por lo cual se concluyó que la formación de los EES fue más afectada que la del ELB. Con base en el mecanismo cinético propuesto se concluyó que la relajación de hueco que lleva a formar estos estados fue afectada en mayor medida, es decir que la extracción del hueco fue más favorable en el sistema NC-ICG.

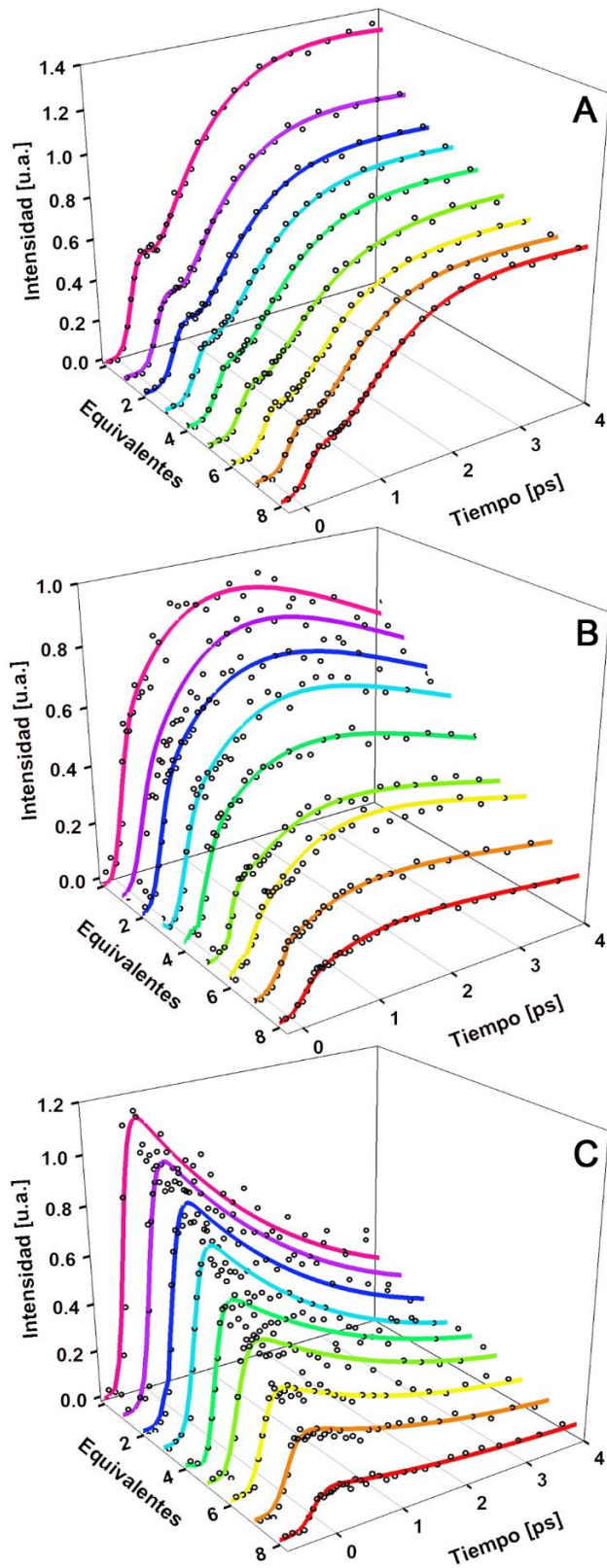


Figura 4-23. Señales transitorias de fotoluminiscencia detectadas con la técnica de suma de frecuencias para las regiones de los excitones (A)  $1S_{3/2}1S$ , (B)  $1P_{3/2}1P$  y (C)  $2S_{1/2}1S$  en función de las adiciones de equivalentes de Indocianina Verde.

## 5 Conclusiones.

Cuando un material semiconductor (SC) se lleva a tamaños nanométricos, el confinamiento cuántico empieza a tomar importancia en sus propiedades ópticas y electrónicas. Un fotón absorbido por un material SC, promueve un electrón a la banda de conducción (BC) desde la banda de valencia (BV) dejando en esta última un hueco con carga positiva. La interacción coulombica entre el par electrón-hueco es llamada excitón. Cuando el material SC es confinado en todas las dimensiones se dice que es un punto cuántico o un nanocrystal (NC). En un NC, la función de onda del excitón se ve afectada por los efectos del confinamiento cuántico y provoca que tanto en la BV como en la BC empiecen a aparecer estados discretos de energía cuantizados.

En un NC, la energía mínima que se requiere para promover un electrón a la BC depende fuertemente del tamaño, a menor tamaño, mayor energía debido a un mayor desdoblamiento de niveles electrónicos. Los fotones con energías en el intervalo visible del espectro electromagnético pueden promover la primera transición en un NC de CdSe. En estos, la primera transición excitónica, el excitón de límite de banda (ELB) está formada por el estado de hueco  $1S_{3/2}$  y el estado electrónico  $1S$ . Cuando un NC de CdSe absorbe fotones con mayores energías que la del ELB, en la región ultravioleta, se generan estados excitónicos superiores (EES) que se pueden relajar rápidamente, en escalas de picosegundos, hacia el ELB. Desde el ELB el excitón se recombina mediante la emisión de fotoluminiscencia (FL) en escalas de nanosegundos. La dinámica de relajación de los EES de NC de CdSe en ausencia y presencia de ICG fue el tema de estudio de este proyecto.

El espectro de absorción de los NC de CdSe es resultado del traslape de las transiciones excitónicas del ELB, así como de múltiples EES, por ejemplo  $2S_{3/2}1S$  y  $1P_{3/2}1P$ , y abarca un amplio intervalo del espectro electromagnético visible. Particularmente, estas características de los NC de CdSe han propiciado que sean utilizados en técnicas de microscopía como marcadores y sensores fotoluminiscentes, así como colectores de fotones en celdas fotovoltaicas. En este proyecto de investigación se ahondó en la dinámica de relajación de los EES y cómo están involucrados en procesos de transferencia de carga hacia una molécula orgánica tipo cianina.

En este proyecto de investigación se reportaron las primeras observaciones detalladas de señales transitorias FL desde EES resueltas en escalas de femtosegundos. Uno de los resultados más sobresalientes fue la determinación de un mecanismo de relajación de los EES que sucede mediante dos vías. Un proceso ultrarrápido en escalas de fs y otro relativamente más lento que ocurre en pocos

ps. Estos procesos fueron detectados para los estados excitónicos  $1P_{3/2}1P$  (Figura 5-1A),  $2S_{3/2}1S$  (Figura 5-1B) y  $1S_{3/2}1S$  (Figura 5-1C).

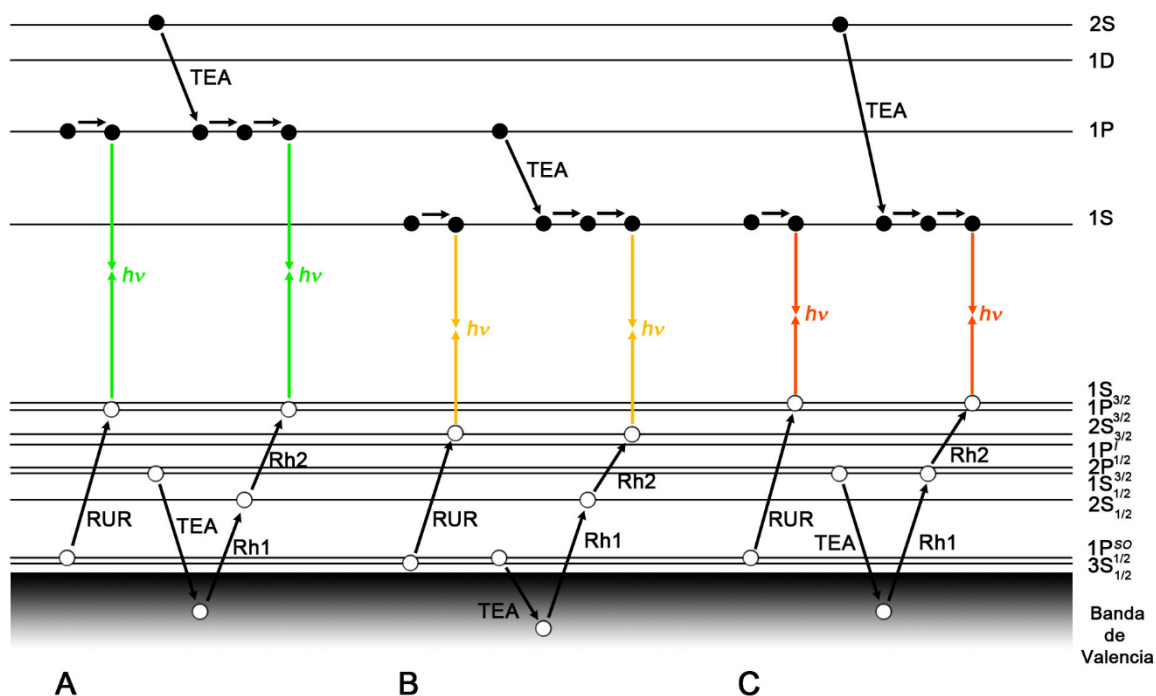


Figura 5-1. Procesos de relajación ultrarrápidos (izquierda) y con pasos intermedios (derecha) de los estados excitónicos A.  $1P_{3/2}1P$ , B.  $2S_{3/2}1S$  y C.  $1S_{3/2}1S$  propuestos para nanocristales de CdSe de 4.4 nm de diámetro después de la excitación con fotones de 400 nm de longitud de onda.

Se propuso que las señales de FL detectadas en tiempos menores de 200 fs provienen de una relajación ultrarrápida del hueco, mientras que las señales más lentas provienen de procesos que involucran pasos intermedios como la transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco y una posterior relajación de hueco en dos pasos.

Los NC son utilizados en celdas fotovoltaicas debido a que se puede extraer la carga, electrón o hueco, mediante aceptores apropiados a partir del ELB. En el proyecto de investigación se indagó sobre la posibilidad de la extracción de carga a partir de los EES. Para tal objetivo se obtuvieron señales transitorias de FL desde EES y del ELB en presencia de moléculas adsorbidas a la superficie del NC. Los resultados obtenidos para los excitones  $1P_{3/2}1P$  (Figura 5-2A) y  $1S_{3/2}1S$  (Figura 5-2B) indicaron que debido al nivel energético de la molécula orgánica tipo cianina Indocianina Verde (ICG), tanto el electrón como el hueco pueden extraerse del NC.

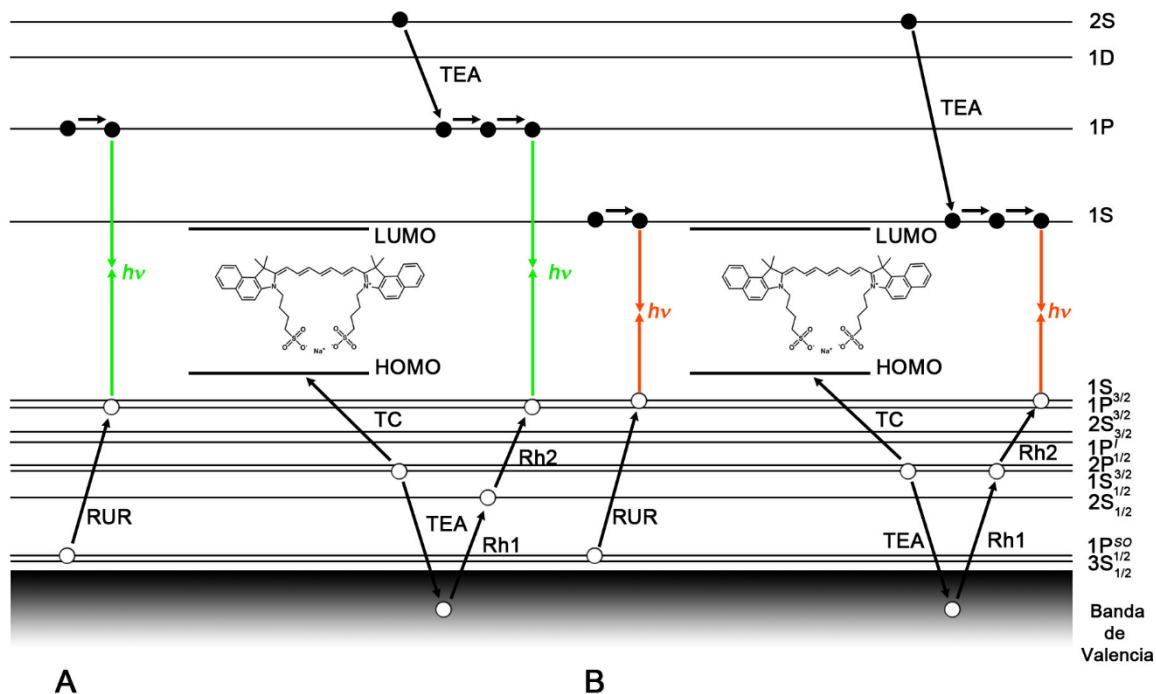


Figura 5-2. Mecanismo propuesto de transferencia de carga de los estados excitónicos A.  $1P_{3/2}1P$  y B.  $1S_{3/2}1S$  de un nanocristal de CdSe hacia una molécula orgánica Indocianina Verde.

El abatimiento de las señales de FL de ambos excitones y el poco cambio en las constantes de tiempo en función de la presencia de moléculas de ICG por NC, indicaron que la BV está involucrada directamente en la disociación del excitón y que esta ocurrió en escalas de sub-200 fs. En un NC, cuando se accedió a diferente estado excitónico se pudo notar un cambio en el comportamiento de abatimiento de la FL. Es decir, cuando se accedió a estados de mayor energía con fotones de 405 nm, el abatimiento fue mayor comparado con el abatimiento cuando se excitó con 485 nm. La observación de este comportamiento implicó que el proceso de transferencia de carga fue más favorecido cuando se accedió a EES. El tiempo de relajación desde los EES hasta el ELB puede tomar hasta unos pocos ps, tiempo suficiente para una extracción de carga eficiente.

Con base en los niveles energéticos del orbital ocupado de más alta energía y el orbital desocupado de más baja energía de la molécula ICG, comparados con los niveles energéticos del electrón y del hueco del ELB, existe suficiente fuerza motriz para que la extracción de ambas cargas se pueda llevar a cabo. El hueco posee una fuerza motriz mayor ya que puede encontrarse en niveles más energéticos de la BV después de una transferencia de energía tipo Auger del electrón al hueco. Las señales de FL ultrarrápidas sirven como indicador directo de la población de los EES. Otros sistemas nanométricos confinados pueden analizarse de manera similar para esclarecer su dinámica de desactivación. Dichos

sistemas incluyen NC tipo core-shell, donde la función de onda del electrón o del hueco pueden deslocalizarse en el core y/o en el shell. Otros sistemas aceptores de carga también pueden ser de interés ya que pueden ser específicos para la extracción de una de las cargas, electrón o hueco.



## 6 Apéndices.

La dinámica de relajación de los estados excitónicos superiores (EES) sucede en escalas de femtosegundos (fs). La técnica espectroscópica que permite seguir las señales de fotoluminiscencia (FL) en estas escalas de tiempo es la técnica de resolución de fluorescencia (fotoluminiscencia) por suma de frecuencias (UpC, por sus siglas en inglés Up-Conversion, Sección 3.4).

La técnica de UpC instalada en el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química del UNAM, utiliza pulsos de fs que se generan en un oscilador óptico. Sin embargo, los pulsos poseen poca energía (~3 nJ) al salir del oscilador. Es necesario un paso de amplificación de energía de los pulsos para poder generar los procesos de óptica no lineal con los cuales funciona la técnica de UpC.

En esta sección de apéndices se presentan los principios básicos con los cuales funciona un oscilador óptico y posteriormente se explica con detalle la amplificación de estos pulsos. El tema se aborda, principalmente, explicando la instalación del laboratorio en donde se desarrolló este proyecto de investigación.

### 6.1 Oscilador Óptico de Zafiro Dopado con Iones $Ti^{3+}$ y Generación de Pulsos Ultracortos.

El oscilador óptico de zafiro dopado con iones  $Ti^{3+}$  (OOZ) es un sistema láser que contiene varios elementos ópticos adicionales con los cuales se induce la generación de pulsos de femtosegundos. Como cualquier sistema láser, posee un medio activo o medio de ganancia, un sistema de bombeo de energía a este medio activo y límites de la cavidad óptica compuesta por dos espejos, uno de los cuales transmite aproximadamente el 5 % de la radiación amplificada dentro de la cavidad (Figura 6.1). El bombeo, que en principio puede ser otro láser, alimenta el medio de ganancia en el cual, como primer paso, generará emisión espontánea. Parte de esos fotones de emisión espontánea serán emitidos en la dirección tal que sean retrorreflejados por los espejos de límite de la cavidad. El medio activo sigue conteniendo la energía del bombeo y el fotón que fue retrorreflejado entrará de nuevo al medio activo y producirá emisión estimulada de un fotón idéntico. Posteriormente los fotones repetirán el ciclo de retrorreflexión y emisión estimulada. El espejo parcialmente reflector, normalmente transmite el 5% de la emisión estimulada.

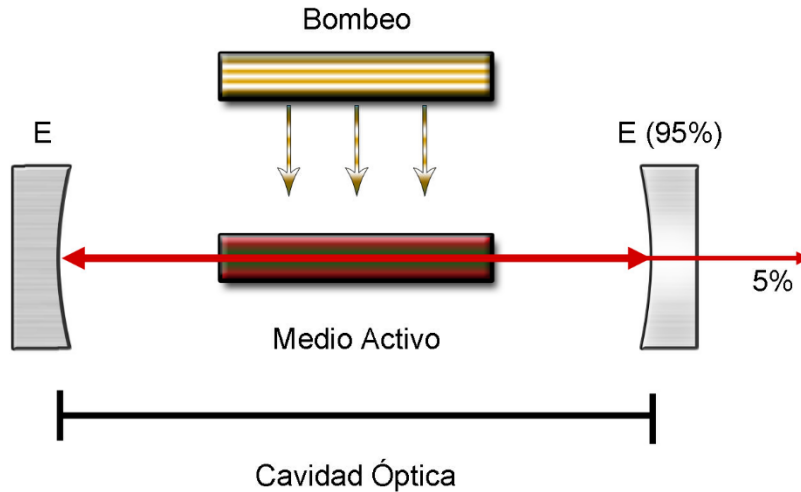


Figura 6-1. Diagrama de los componentes básicos de una cavidad láser. El bombeo alimenta el medio activo en el cual se genera la amplificación por emisión estimulada dentro de la cavidad delimitada por dos espejos (E), uno de ellos es parcialmente reflector.

En un oscilador óptico, el medio de ganancia es un cristal de zafiro dopado con iones  $Ti^{3+}$  (Ti:Zaf) reemplazando átomos de  $Al^{3+}$  de la red cristalina del zafiro. El ión  $Ti^{3+}$  posee un electrón en el nivel  $3d$  y la presencia del campo cristalino del zafiro produce que los cinco orbitales  $d$  sientan diferentes energías, por lo cual se produce el desdoblamiento de los niveles electrónicos. Esto tiene como consecuencia que se encuentre una banda de absorción alrededor de 500 nm, que la banda de emisión se extienda desde aproximadamente 650 hasta 1100 nm, con un máximo de emisión en 800 nm y que el tiempo de vida de FL sea de aproximadamente 3  $\mu s$  dependiendo de la temperatura.<sup>96</sup> La banda de absorción del Ti:Zaf permite que un láser de 532 nm pueda funcionar como fuente de bombeo al medio de ganancia. Estas longitudes de onda son comunes como segundo armónico de láseres infrarrojos de Nd:YAG que su vez son bombeados por láseres de diodos. Los límites de la cavidad de un OZ serán un espejo retroreflector ( $\geq 99\%$ ) y un espejo parcialmente reflector ( $\sim 95\%$ ) que también es llamado acoplador de salida. Como un láser convencional, el OZ puede producir emisión estimulada de modo continuo en todo el intervalo del espectro de FL y las fases relativas de los modos longitudinales  $N$  que la componen aleatorias entre sí y el campo eléctrico neto producido será:

$$E = E_0 e^{i\omega_0 t} \frac{\sin \frac{N(\Delta\omega_q t + \Delta\phi_q)}{2}}{\sin \frac{\Delta\omega_q t + \Delta\phi_q}{2}} \quad (6.1)$$

en donde  $\omega_0$  es la frecuencia central de la emisión,  $\Delta\omega_q$  y  $\Delta\phi_q$  son las diferencias de frecuencia y de fase, respectivamente, entre dos modos longitudinales contiguos. Si la diferencia de fases entre los modos longitudinales cambia aleatoriamente, el campo eléctrico resultante cambia caóticamente con el tiempo.

Para que dentro de un OOO se generen los pulsos ultracortos se deben cumplir varias condiciones dentro de la cavidad: que la diferencia entre las fases de los modos longitudinales sea constante y que se produzca el autoenfoco de Kerr dentro del cristal de Ti:Zaf. En un OOO existen elementos ópticos adicionales que permiten la generación de los pulsos ultracortos. En la Figura 6-2 se muestra un diagrama del OOO instalado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser. Los elementos ópticos adicionales son un par de prismas, uno de los cuales puede ser perturbado. Este último elemento permite reiniciar el sistema láser sin necesidad de encender-apagar el bombeo. En determinado momento, al reiniciar el láser, la diferencia de fases entre los modos longitudinales continuos será constante.

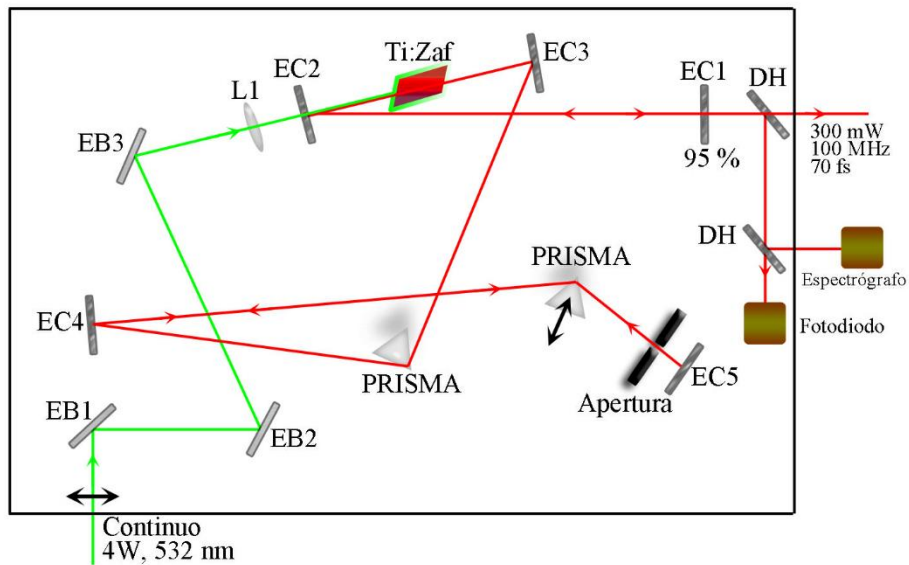


Figura 6-2. Diagrama del oscilador óptico de zafiro dopado con iones  $Ti^{3+}$  instalado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser y que se utiliza para generar pulsos ultracortos.

Cuando la diferencia entre las fases ( $\Delta\varphi_q$ ) de los modos longitudinales contiguos es constante, se dice que el láser está en *amarre de modos* (mode-locking) y el campo eléctrico resultante es la interferencia entre los modos longitudinales  $N$  y resulta en una onda modulada por la amplitud con una frecuencia central  $\omega_0$  y la onda envolvente se puede expresar en la forma:

$$A(t) = E_0 \frac{\sin \frac{N(\Delta\omega_q t + \Delta\varphi_q)}{2}}{\sin \frac{\Delta\omega_q t + \Delta\varphi_q}{2}} \quad (6.2)$$

La intensidad,  $I(t) = A^2(t)$ , generada como resultado de la interferencia entre los modos es una función de tipo  $\left(\frac{\sin nx}{\sin x}\right)^2$  y se ilustra en la Figura 6-3.

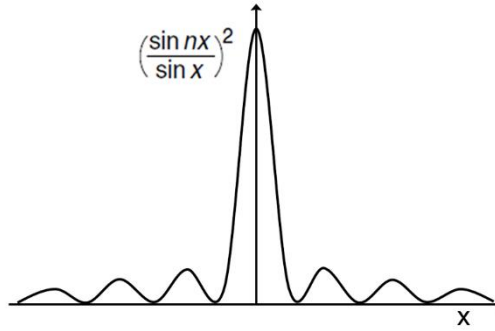


Figura 6-3. Perfil de una función tipo  $\left(\frac{\sin nx}{\sin x}\right)^2$ .

La ecuación 6.2 es una función periódica, la intensidad de radiación generada es el resultado de  $N$  modos longitudinales sincronizados, es periódica en el tiempo y resulta en la presencia de pulsos. Para que el láser se encuentre en amarre de modos, es crucial que todos los componentes de la frecuencia experimenten el mismo tiempo de ida y vuelta dentro de la cavidad. Debido a la dispersión se produce en cada material, cada componente viaja con una velocidad diferente. Al insertar los prismas dentro de la cavidad, se puede compensar la dispersión que afecta a cada modo longitudinal de manera que todos experimenten el mismo tiempo de viaje dentro de la cavidad.

Uno de los elementos ópticos dentro de la cavidad que genera considerable dispersión es el cristal de Ti:Zaf. Debido a la alta intensidad que se presenta al generar los pulsos, el índice de refracción del Ti:Zaf empieza a tener efectos de óptica no lineal, y empieza a ser función de la intensidad:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (6.3)$$

Esta dependencia se conoce como efecto Kerr. Para un haz láser con perfil gaussiano en la dirección transversal, la distribución espacial del índice de refracción se puede escribir como:

$$n(r) = n_0 + n_2 I(r) \quad (6.4)$$

en donde  $I(r)$  está dada por una distribución gaussiana  $I(r) = e^{-\rho r^2}$ . Para un valor positivo de  $n_2$ , el índice de refracción tiene su máximo en el centro del haz gaussiano y es más pequeño en los extremos. Esto tiene como consecuencia que el índice de refracción no esté distribuido homogéneamente en el material, en este caso el cristal de Ti:Zaf y corresponde a una situación similar a insertar una lente adicional de forma gaussiana dentro de la cavidad óptica. El lente formado por las variaciones en el índice de refracción enfoca el haz láser hacia el centro como se ilustra en la Figura 6-4.

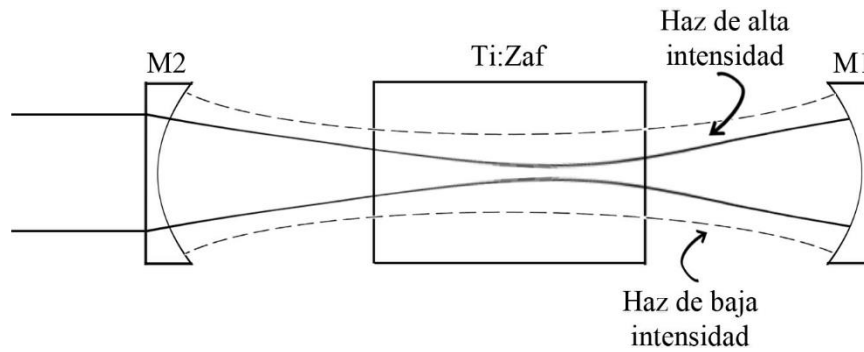


Figura 6-4. Modulación de la amplitud en el cristal de Ti:Zafiro (Medio Kerr) en una cavidad láser.

La consecuencia de la presencia de un *Lente Kerr* es que el modo central del láser monopoliza la ganancia (haz de alta intensidad), mientras que el modo en las orillas del medio induce más pérdidas. El proceso de ganancia y amplificación se repite muchas veces en cada vuelta dentro de la cavidad para los modos de la cavidad y durante el amarre de modos.<sup>56</sup>

El OOZ instalado en el Laboratorio de Espectroscopía Láser genera pulsos de 70 fs de duración, con una longitud de onda central en 800 nm, con una frecuencia de repetición de 100 MHz y una potencia promedio de 300 mW, que implica una energía por pulso de 3 nJ.

## 6.2 Amplificación de Pulsos Ultracortos.

Los procesos de óptica no lineal utilizados en la técnica de UpC requieren de energías por pulso más elevadas que las que se obtienen del OOZ. En el Laboratorio de Espectroscopía Láser se utiliza un amplificador regenerativo para aumentar la energía por pulso hasta 0.6 mJ por pulso, es decir un aumento en energía de casi un millón de veces.

La amplificación de los pulsos consiste fundamentalmente en tres etapas: expansión temporal, amplificación y compresión temporal. Cabe mencionar que el Premio Nobel de Física del año 2018 fue otorgado a los desarrolladores de esta técnica: Donna Strickland y Gérard Mourou. En la Figura 6-5 se presenta el esquema del amplificador regenerativo del laboratorio con las tres etapas indicadas.

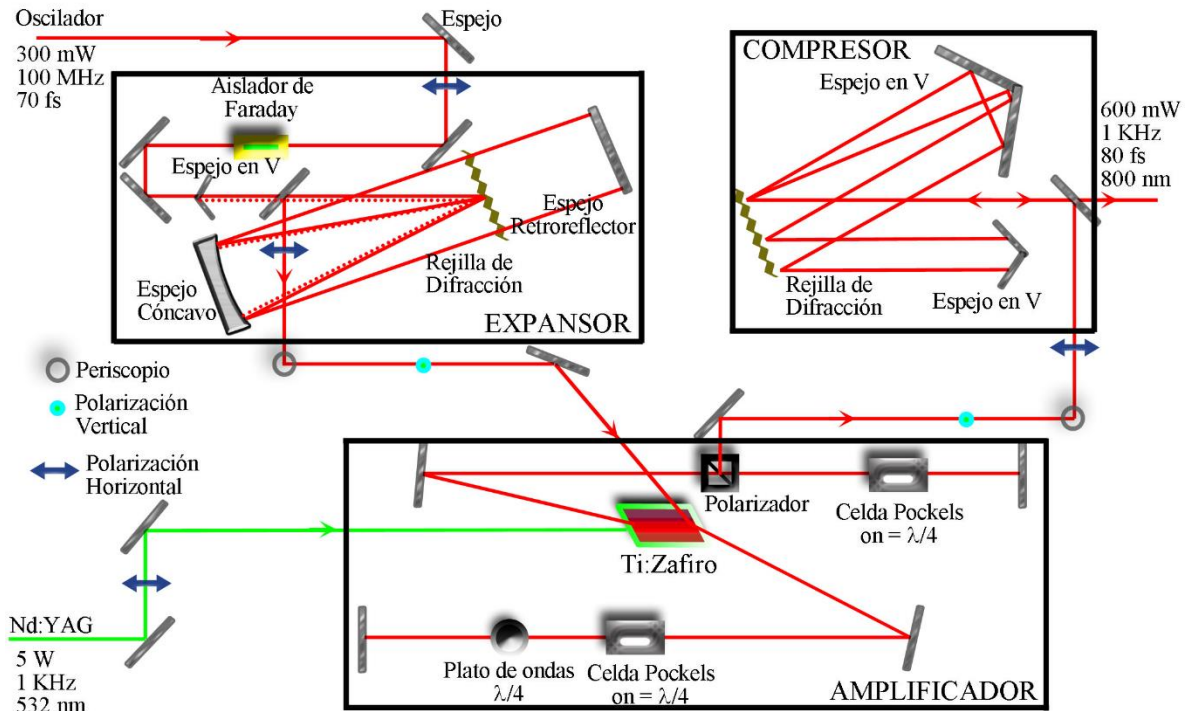


Figura 6-5. Esquema del amplificador regenerativo de pulsos ultracortos. Se indican las tres partes básicas: Expansor, Amplificador y Compresor (ver texto para la explicación).

El primer paso para amplificar los pulsos es expandir temporalmente los pulsos. Este paso es necesario para reducir la intensidad instantánea del pulso, ya que si es amplificado puede provocar daños físicos en el sistema óptico y/o generar efectos de autoenfoque o automodulación de la fase.

Hay que recordar que el pulso está compuesto de decenas de miles de componentes espectrales (antes, dentro de la cavidad del oscilador, modos longitudinales). La manera en que se logra expandir el pulso en el sistema induciendo un retraso dependiente de la frecuencia, es decir, las componentes espectrales con mayor longitud de onda recorrerán una distancia mayor. Esto se logra haciendo incidir el pulso en una rejilla de difracción con un ángulo determinado, lo que provoca que el haz se disperse en el espacio para posteriormente reflejarse en un espejo cóncavo. El haz es retrorreflejado en un espejo plano de nuevo al espejo cóncavo y la rejilla, el patrón reflejado será una línea, donde se podrían visualizar los diferentes colores del espectro del pulso. El haz es dirigido a un espejo en “V” para modificar la altura del viaje y es reflejado de nuevo en la rejilla, el espejo cóncavo y el espejo plano retrorreflector. Finalmente, el espejo cóncavo reenfoca el haz en un punto en la rejilla de difracción y se extrae del sistema con un espejo a desnivel. El resultado de esta serie de rebotes en los elementos ópticos es que el pulso pase de una duración de 70 fs a aproximadamente 150 ps,

mientras que el espectro o los componentes espectrales que componen el pulso y la energía por pulso se siguen manteniendo constantes.

Después de expandir el haz temporalmente, que también es llamado haz de semilla, puede ser introducido a la amplificación, que en resumen, es otra cavidad láser de Ti:Zaf y funciona diferente a la cavidad del OZ. Dentro de la cavidad de amplificación se encuentran los elementos ópticos siguientes: dos celdas Pockels de  $\lambda/4$ , un plato de ondas o plato de retardo, también de  $\lambda/4$  y un polarizador. El haz que proviene del expansor posee polarización vertical y es introducido a la cavidad mediante la reflexión en la cara del cristal de Ti:Zaf, de esta manera, el pulso puede quedar atrapado en la cavidad. El haz es dirigido hacia una celda Pockels y el plato de retardo. En primera instancia la celda Pockels se encuentra apagada cuando pasa el haz y el plato de retardo cambia la polarización de vertical a circular y de circular a horizontal cuando el haz viene reflejado por el espejo de fin de cavidad. La celda Pockels es encendida justo después de que vuelve a pasar el haz por ella, por lo que, al llegar de nuevo al cristal, el haz posee polarización horizontal y se transmite a través del cristal.

El cristal de Ti:Zaf es bombeado por un láser de Nd:YAG, 7 W, una longitud de onda de 532 nm, un pulso de duración de 5  $\mu$ s y una frecuencia de repetición de 1 kHz. Además, está sincronizado de manera que el bombeo esté encendido mientras que el haz de semilla se encuentra dentro de la cavidad. Mientras que el haz atraviesa el cristal produce emisión estimulada, es decir que aumenta la cantidad de fotones que viajan con el haz de semilla, este proceso en sí es la amplificación. Al salir del cristal de Ti:Zaf, el haz es reflejado, y por llevar polarización horizontal, atraviesa el polarizador. Pasa a través de una segunda celda Pockels a pagada y es retroflejado de nuevo hasta el cristal, donde es amplificado nuevamente. Posteriormente el haz es dirigido a la primera celda Pockels encendida que cambia la polarización de horizontal a circular y el plato de retardo la cambia de circular a vertical. En el regreso, el plato de retardo cambia la polarización de vertical a circular y la celda Pockels de circular a horizontal. En otras palabras, el haz regresa a la polarización con el recorrido que hace por estos elementos ópticos para poder regresar al cristal de Ti:Zaf y volver a ser amplificado.

El haz de semilla realiza este recorrido entre 12 y 15 veces para obtener energías del orden de un millón más. El haz es extraído de la cavidad encendiendo la segunda celda Pockels de manera que, en una ida y vuelta, cambie la polarización a vertical antes de golpear el polarizador. El polarizador refleja el haz hacia un espejo que lo dirige hacia el compresor.

El arreglo óptico del compresor, en términos sencillos, es el inverso al arreglo del expansor. Los componentes espectrales del pulso recorren diferentes distancias. En este caso, los componentes espectrales con mayor longitud de onda recorren una distancia menor comparada con la distancia que

recorren los componentes de menor longitud de onda. En este arreglo, el haz es dirigido a una rejilla de difracción que dispersa el haz hacia un espejo en forma de V que regresa el haz hacia la rejilla. Posteriormente el haz es reflejado en un espejo a desnivel que regresa el haz hacia la rejilla, ésta de nuevo la dirige al espejo en V y se enfoca en la rejilla de difracción que lo extrae del compresor. El resultado de esta serie de rebotes regresa las propiedades temporales del haz, que al salir posee energías de hasta 0.6 mJ, con una frecuencia de repetición de 1 kHz, 800 nm de longitud de onda central y 80 fs de duración.

Con estas energías por pulso es posible realizar los procesos de óptica no lineal requeridos en la técnica de suma de frecuencias, tales como la generación de segundo (o tercer) armónico, una excitación al a muestra con suficiente energía y la suma de frecuencias de la fotoluminiscencia con el pulso de prueba.



## 7 Referencias.

1. Rabouw, F. T.; de Mello Donega, C. *Top. Curr. Chem.* **2016**, 374, 58.
2. Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5566-5571.
3. Ekimov, A.; Onushchenko, A. *JETP Lett.* **1984**, 40, 1136-1139.
4. Bawendi, M. G.; Wilson, W. L.; Rothberg, L.; Carroll, P. J.; Jedju, T. M.; Steigerwald, M. L.; Brus, L. E. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 1623-1626.
5. Ekimov, A. I.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Ricard, D.; Flytzanis, C.; Kudryavtsev, I. A.; Yazeva, T. V.; Rodina, A. V.; Efros, A. L. *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, 10, 100-107.
6. Murray, C.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706-8715.
7. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847-4854.
8. Klimov, V. I., *Nanocrystal Quantum Dots*. CRC Press: 2017.
9. Atkins, P.; de Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford: 2010.
10. Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J., *Physical Chemistry*. Oxford University Press: 2000.
11. Yacobi, B. G., *Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles*. Springer US: 2006.
12. Efros, A. L.; Rodina, A. V. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 10005-10007.
13. Efros, A. L.; Rosen, M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 475-521.
14. Ninomiya, S.; Adachi, S. *Journal of Applied Physics* **1995**, 78, 4681-4689.
15. Grigoryan, G.; Kazaryan, E.; Efros, A. L.; Yazeva, T. *SPIE milestone series* **2005**, 180, 139-143.
16. Efros, A. L.; Rodina, A. V. *Solid State Commun.* **1989**, 72, 645-649.
17. Cooney, R. R.; Sewall, S. L.; Dias, E. A.; Sagar, D. M.; Anderson, K. E. H.; Kambhampati, P. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 245311.
18. Rabouw, F. T.; Vaxenburg, R.; Bakulin, A. A.; van Dijk-Moes, R. J. A.; Bakker, H. J.; Rodina, A.; Lifshitz, E.; Efros, A. L.; Koenderink, A. F.; Vanmaekelbergh, D. *ACS Nano* **2015**, 9, 10366-10376.
19. Sewall, S. L.; Cooney, R. R.; Anderson, K. E. H.; Dias, E. A.; Kambhampati, P. *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 235328.
20. Nozik, A. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 193-231.
21. Schwartz, B. J.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6917-6926.
22. Sewall, S. L.; Cooney, R. R.; Anderson, K. E. H.; Dias, E. A.; Sagar, D. M.; Kambhampati, P. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 084701.
23. Xu, S.; Mikhailovsky, A. A.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 045319.
24. Wang, H.; de Mello Donega, C.; Meijerink, A.; Glasbeek, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 733-737.
25. Jasieniak, J.; Califano, M.; Watkins, S. E. *ACS Nano* **2011**, 5, 5888-5902.
26. Benisty, H. *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 10945.
27. Bockelmann, U.; Bastard, G. *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8947-8951.
28. Urayama, J.; Norris, T. B.; Singh, J.; Bhattacharya, P. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 4930-4933.
29. Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 4843-4856.
30. Shabaev, A.; Rodina, A. V.; Efros, A. L. *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 205311.
31. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US: 2011.
32. Rabouw, F. T.; van der Bok, J. C.; Spinicelli, P.; Mahler, B.; Nasilowski, M.; Pedetti, S.; Dubertret, B.; Vanmaekelbergh, D. *Nano Lett.* **2016**, 16, 2047-2053.
33. Zhu, H.; Yang, Y.; Wu, K.; Lian, T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, 67, 259-281.
34. Singhal, P.; Ghosh, H. N. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4405-4412.
35. Singhal, P.; Ghorpade, P. V.; Shankarling, G. S.; Singhal, N.; Jha, S. K.; Tripathi, R. M.; Ghosh, H. N. *Nanoscale* **2016**, 8, 1823-1833.
36. Singhal, P.; Maity, P.; Jha, S. K.; Ghosh, H. N. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10590-10596.
37. Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 7352-7362.
38. Rodríguez-Romero, J.; Guarín, C. A.; Arroyo-Pieck, A.; Gutiérrez-Arzaluz, L.; López-Arteaga, R.; Cortés-Guzmán, F.; Navarro, P.; Peon, J. *ChemPhotoChem* **2017**, 1, 397-407.

39. Castro, F. A.; Benmansour, H.; Moser, J.-E.; Graeff, C. F. O.; Nuesch, F.; Hany, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8886-8894.
40. Mal'tsev, E. I.; Lypenko, D. A.; Shapiro, B. I.; Brusentseva, M. A.; Milburn, G. H. W.; Wright, J.; Hendriksen, A.; Berendyaev, V. I.; Kotov, B. V.; Vannikov, A. V. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1896-1898.
41. Achilefu, S.; Dorshow, R. B.; Bugaj, J. E.; Rajagopalan, R. *Invest. Radiol.* **2000**, *35*, 479-485.
42. Altinoğlu, E. I.; Russin, T. J.; Kaiser, J. M.; Barth, B. M.; Eklund, P. C.; Kester, M.; Adair, J. H. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2075-2084.
43. Ogawa, M.; Kosaka, N.; Choyke, P. L.; Kobayashi, H. *Cancer Res.* **2009**, *69*, 1268-1272.
44. Wu, X.; Sun, X.; Guo, Z.; Tang, J.; Shen, Y.; James, T. D.; Tian, H.; Zhu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3579-3588.
45. Barros, T. C.; Toma, S. H.; Toma, H. E.; Bastos, E. L.; Baptista, M. S. *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 893-903.
46. McArthur, E. A.; Godbe, J. M.; Tice, D. B.; Weiss, E. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6136-6142.
47. Kuo, W.-S.; Chang, C.-N.; Chang, Y.-T.; Yang, M.-H.; Chien, Y.-H.; Chen, S.-J.; Yeh, C.-S. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2771-2775.
48. Lee, C.-H.; Cheng, S.-H.; Wang, Y.-J.; Chen, Y.-C.; Chen, N.-T.; Souris, J.; Chen, C.-T.; Mou, C.-Y.; Yang, C.-S.; Lo, L.-W. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 215-222.
49. Moroz, P.; Jin, Z.; Sugiyama, Y.; Lara, D. A.; Razgoniaeva, N.; Yang, M.; Kholmicheva, N.; Khon, D.; Mattoussi, H.; Zamkov, M. *ACS Nano* **2018**.
50. de Mello Donegá, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 489-496.
51. Qu, L.; Peng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049-2055.
52. Jasieniak, J.; Smith, L.; van Embden, J.; Mulvaney, P.; Califano, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468-19474.
53. Becker, W., *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Applications*. Springer International Publishing: 2015.
54. Achermann, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245302.
55. Hsu, H.-Y.; Wang, C.-Y.; Fathi, A.; Shiu, J.-W.; Chung, C.-C.; Shen, P.-S.; Guo, T.-F.; Chen, P.; Lee, Y.-P.; Diau, E. W.-G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9339-9342.
56. Abramczyk, H., *Introduction to Laser Spectroscopy*. Elsevier Science: 2005.
57. Coutinho, P. J. G.; Mendes, C. A. G.; Reis, T. S. V. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 242-246.
58. Siano, D. B.; Metzler, D. E. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1856-1861.
59. Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16338-16346.
60. Norris, D. J.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16347-16354.
61. Klimov, V. I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6112-6123.
62. Zhang, C.; Do, T. N.; Ong, X.; Chan, Y.; Tan, H.-S. *Chem. Phys.* **2016**, *481*, 157-164.
63. Garrett, M. D.; Bowers, M. J.; McBride, J. R.; Orndorff, R. L.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 436-442.
64. Garrett, M. D.; Dukes III, A. D.; McBride, J. R.; Smith, N. J.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12736-12746.
65. Kippeny, T. C.; II, M. J. B.; III, A. D. D.; McBride, J. R.; Orndorff, R. L.; Garrett, M. D.; Rosenthal, S. J. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084713.
66. Klimov, V. I.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 13740-13749.
67. Knowles, K. E.; Malicki, M.; Weiss, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12470-12473.
68. Knowles, K. E.; McArthur, E. A.; Weiss, E. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2026-2035.
69. Knowles, K. E.; Tice, D. B.; McArthur, E. A.; Solomon, G. C.; Weiss, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1041-1050.
70. Lian, S.; Weinberg, D. J.; Harris, R. D.; Kodaimati, M. S.; Weiss, E. A. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6372-6382.
71. Morris-Cohen, A. J.; Peterson, M. D.; Frederick, M. T.; Kamm, J. M.; Weiss, E. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2840-2844.

72. Peterson, M. D.; Cass, L. C.; Harris, R. D.; Edme, K.; Sung, K.; Weiss, E. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 317-339.
73. Tagliazucchi, M.; Tice, D. B.; Sweeney, C. M.; Morris-Cohen, A. J.; Weiss, E. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9907-9917.
74. Underwood, D. F.; Kippeny, T.; Rosenthal, S. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 436-443.
75. Giansante, C.; Infante, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5209-5215.
76. Grenland, J. J.; Maddux, C. J. A.; Kelley, D. F.; Kelley, A. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5113-5118.
77. Rosen, S.; Schwartz, O.; Oron, D. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 157404.
78. Ye, Y.; Wang, X.; Ye, S.; Xu, Y.; Feng, Z.; Li, C. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17112-17120.
79. Zeng, Y.; Kelley, D. F. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 16657-16664.
80. Hendry, E.; Koeberg, M.; Wang, F.; Zhang, H.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D.; Bonn, M. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 057408.
81. Hendry, E.; Pijpers, J.; Bonn, M. In *Ultrafast intraband relaxation in colloidal quantum dots*, 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, Pasadena, CA, Sept 15-19, 2008; Pasadena, CA, 2008; pp 1-3.
82. Klimov, V. I. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 635-673.
83. Norris, D. J.; Sacra, A.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2612-2615.
84. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L., *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall: 1989.
85. Algar, W. R.; Stewart, M. H.; Scott, A. M.; Moon, W. J.; Medintz, I. L. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 7816-7827.
86. Kagan, C. R.; Murray, C. B. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 1013-1026.
87. Mehrabian, M.; Jahandizi, R. M. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **2015**, *10*, 633-637.
88. Nozik, A. J.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; Law, M.; Ellingson, R. J.; Johnson, J. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873-6890.
89. Tvrđy, K.; Frantsuzov, P. A.; Kamat, P. V. *PNAS* **2011**, *108*, 29-34.
90. Fischer, S. A.; Crotty, A. M.; Kilina, S. V.; Ivanov, S. A.; Tretiak, S. *Nanoscale* **2012**, *4*, 904-914.
91. Golovanov, V. V.; Nazarchuk, B. V.; Golovanova, V. V.; Tkachenko, N. V.; Rantala, T. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10511-10517.
92. McDowell, M.; Wright, A. E.; Hammer, N. I. *Materials* **2010**, *3*, 614.
93. Virkki, K.; Demir, S.; Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17561-17572.
94. Nüesch, F.; Moser, J. E.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5420-5431.
95. Hranisavljevic, J.; Dimitrijevic, N. M.; Wurtz, G. A.; Wiederrecht, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4536-4537.
96. Moulton, P. F. *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, *3*, 125-133.

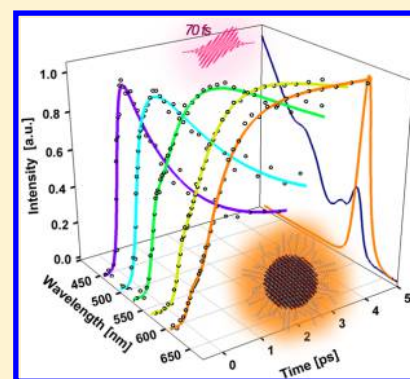
# Ultrafast Photoluminescence Kinetics from Hot Excitonic States in CdSe Nanocrystals

Rafael López-Arteaga<sup>1</sup> and Jorge Peon<sup>1\*</sup>

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Ciudad de México 04510, Mexico

## Supporting Information

**ABSTRACT:** The evolution of transient emissions from higher energy excitonic states of core CdSe quantum dots of 4.4 and 5.4 nm diameters was investigated via femtosecond up-conversion measurements, with a high level of detail and spectral range. A kinetic model was used to describe the transient luminescence signals in terms of relaxation of both charge carriers giving a complementary view of the dynamics that follow photoexcitation with ultraviolet photons that can be more difficult to visualize with other techniques. Our results are consistent with the existence of two simultaneous processes: an ultrafast hole relaxation pathway from the initially pumped states including  $1S_{1/2}$  or  $1P_{1/2}^{SO}$ , which occurs on the order of 200 fs, and a slower relaxation pathway, which occurs through a ladder-type mechanism and is completed within a few picoseconds. The slower channel involves an electron relaxation from states  $2S$  and  $1P$  via Auger-type energy transfer to hot hole states present deep in the valence band, followed by two hole relaxation steps associated with phonon “bottleneck”-type processes and/or trapped states. The present is the first detailed study of the evolution of the transient spontaneous emission signals that accompany these relaxation processes. We foresee that these signals will be of significant use in ascertaining the population evolution of the upper excitons in the context of diverse applications that involve charge or energy transfer from the higher states.



## 1. INTRODUCTION

Semiconductor nanocrystal quantum dots (QDs) have important applications because of the great tunability of their electronic and optical properties.<sup>1</sup> They are widely used as probes in diverse microscopy techniques<sup>2</sup> and as photon collectors in photovoltaic solar cells.<sup>1</sup> For the latter, their extended absorption spectra make them appropriate to collect photons of a broad range of wavelengths, from the ultraviolet (UV) to near-infrared region.<sup>3</sup> The absorption spectrum of a QD arises from the bandlike semiconductor behavior and the overlap of several quantized transitions, which result from exciton confinement effects.<sup>4</sup> In CdSe QDs, the absorption of an UV photon can generate higher or hot excitonic (HE) states, which may relax to the band-edge exciton (BEE) state in just a few picoseconds.<sup>5</sup> Significant efforts have been taken to understand the nature and ultrafast dynamics of the electron–hole pairs for these transitions to make use of the high energy of these charge carriers.<sup>3,6–8</sup>

In CdSe QDs, following the effective mass approximation (EMA),<sup>9</sup> the hole and electron states involved in each excitonic transition are labeled as  $n_h L_F$  and  $n_e L_e$ , respectively, where  $n$  is the radial quantum number,  $L$  is the orbital angular momentum, and  $F$  is the total angular momentum.<sup>4</sup> Thus, the first excitonic transition (BEE) is labeled as  $1S_{3/2}1S$  and is followed in increasing energy by the  $2S_{3/2}1S$  and  $1P_{3/2}1P$  states.<sup>4,10–12</sup> The energy required to induce each of the electron–hole transitions strongly depends on the QD size<sup>13</sup>

because the energy difference between electron-to-electron and hole-to-hole states diminishes as the diameter of the QD increases.<sup>14,15</sup> The recombination of the electron–hole pair can produce photon emission from the BEE state. This photoluminescence (PL) is typically a few nanometers red-shifted from the BEE absorption band and has lifetimes from tens of nanoseconds to microseconds depending on the size and temperature of the QD.<sup>16,17</sup> The promotion of an electron–hole pair to a HE state can also produce PL from the BEE state because of the fast charge-carrier relaxation; however, the difference between the absorption and PL excitation spectra clearly indicates that there are other processes deactivating the HE states.<sup>4,5,18</sup> The importance of studying the deactivation pathways of these states comes from the fact that carrier multiplication and charge or energy transfer can compete with the cooling processes of the charge carriers.<sup>19,20</sup>

The ultrafast dynamics of the HE states have been studied mainly by transient absorption (TA) experiments.<sup>3,7,8,21–25</sup> For example, Tan et al. considered deconvolution of the absorption spectrum of a QD of diameter ( $D$ ) 6.5 nm into three excitonic states and associated the TA signals with three processes: ground-state bleach, stimulated emission, and excited-state

Received: July 27, 2018

Revised: October 20, 2018

Published: October 29, 2018

absorption. They found that the population of  $1P_{3/2}1P$  and  $2S_{3/2}1S$  states decays to the  $1S_{3/2}1S$  state within a few picoseconds.<sup>3</sup> Kambhampati et al. made a series of important state-to-state experiments, which selectively excited each of the first three excitonic transitions and followed the temporal behavior of the electron or hole state-to-state relaxation by TA measurements. They found that in the QD of  $D = 4.02$  nm, the electron  $1P \rightarrow 1S$  and hole  $2S_{3/2} \rightarrow 1S_{3/2}$  relaxations took place in 155 and 250 fs, respectively. From these studies, it was established that the hole relaxation involved two processes: nonadiabatic interactions with the surface ligands and, tentatively, longitudinal–optical phonon emission by the Fröhlich interaction. Interestingly, these two processes are size-dependent and appear to cancel each other, yielding almost size-independent hole relaxation rates.<sup>7,8,26</sup>

On the other hand, much fewer studies have resolved the relaxation dynamics of the HE states based on spontaneous emission signals. Nearly all of these studies only focused on detecting the BEE luminescence<sup>27–29</sup> combined with terahertz spectroscopy,<sup>30</sup> or they resolved emission signals arising from multiexciton-populated QDs.<sup>31–33</sup> To our knowledge, only three studies have observed PL signals from the region of second excitonic transition with low pump fluences (to focus on single excitons).<sup>34–36</sup> Singhal and Ghosh tentatively assigned a 400 fs time constant to the recombination of the hole state  $2S_{3/2}$  and the electron state  $1S$  or to the relaxation of the hole from the  $2S_{3/2}$  state to the  $1P_{3/2}$  or  $1S_{3/2}$  state in samples of QDs of  $D = 4.5$  nm.<sup>35</sup> Klimov et al. detected *hot emission* signals of QDs of 3.6 nm diameter focusing on the spectral region within about 1 eV of the BEE state and determined the hole relaxation rate. They established the existence of a hole relaxation “phonon bottleneck” in this process because of the energetically separated hole states near the band edge, which is reflected by the slowing in the energy loss rate.<sup>36</sup> This statement was later expanded from pump-selective TA studies by the group of Kambhampati for the less energetic excitonic states  $1P_{3/2}1P$ ,  $2S_{3/2}1S$ , and  $1S_{3/2}1S$ . From these studies, a surface-mediated nonadiabatic process was also proposed to explain the hole relaxation channels.<sup>7,8</sup> The PL traces from the HE states that are several quanta above the BEE state have not been studied in detail, and further data is needed to complement the description of their relaxation processes. In fact, spontaneous emission signals have previously been detected only for the two lowest excitonic states or in static measurements at low temperatures.<sup>37,38</sup> Moreover, knowledge of the HE-state lifetime through direct PL measurements can be of use to determine the possibility of charge-carrier extraction from these higher energy states. In this contribution, we made use of a highly sensitive femtosecond up-conversion setup<sup>39,40</sup> to study the ultrafast PL deactivation dynamics of higher excitonic states in different spectral regions above the BEE state, which can be assigned to the HE states of QDs of  $D = 4.4$  and 5.4 nm. The detected PL signals are directly indicative of different excitonic state populations. Furthermore, simulations of the state population evolutions were made to model the transient PL signals and describe the deactivation pathways of the HE states.

## 2. EXPERIMENTAL SECTION

**2.1. Materials and Nanocrystal Synthesis.** CdSe QDs of  $D = 4.4$  and 5.4 nm were synthesized from cadmium oleate and tributylphosphine selenide following reported methodologies and obtaining similar results.<sup>13,41,42</sup> All reagents were

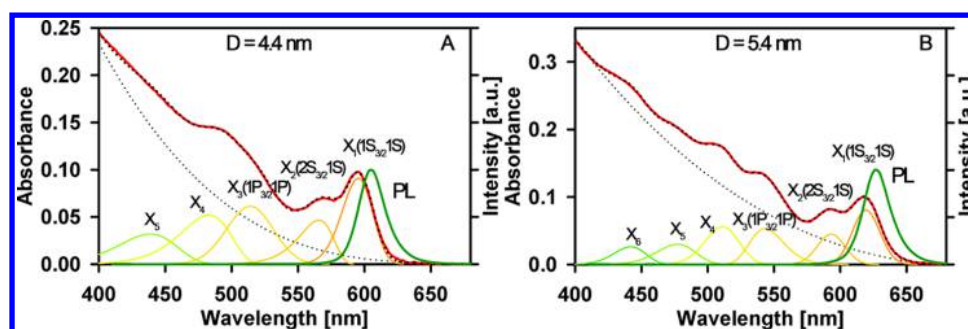
purchased from Sigma-Aldrich. Oleic acid (90%) was distilled at 180 °C and under high vacuum.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (HPLC grade) was distilled in the presence of  $\text{CaCl}_2$  (calcium chloride, 93%) to eliminate water. Cadmium oleate was produced from 38.5 mg (0.3 mmol) of CdO (cadmium oxide, 99.99%) and 0.962 mL (3 mmol) of distilled oleic acid at 130 °C under an Ar flux. After cooling to room temperature, 5.858 g (15 mmol) of trioctylphosphine oxide (TOPO, 99%), 5.913 g (24 mmol) of hexadecylamine (98%), and, 4 mL (13 mmol) of dioctylamine (DOA, 97%) were added under an Ar flux, and the mixture was kept at 100 °C and under high vacuum for 30 min to evaporate the water and other solvents. After repurging with Ar, tributylphosphine selenide precursor solution made from 236.9 mg (3 mmol) of pulverized selenium pellets (99.999%), 1.54 mL (6 mmol) of tributylphosphine (97%), and 2.45 mL (8 mmol) of DOA was quickly injected to the Cd mixture at 260 or 300 °C. To obtain the desirable size of CdSe QDs, the reaction was stopped at a specific reaction time by blowing lab air and adding 15 mL of dried  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  when the reaction temperature reached 70 °C. The reaction crude was separated into two centrifuge tubes, and a mixture 1:1 methanol (HPLC)/ethanol (HPLC) was added in equal volume to precipitate the CdSe QD pellets. The tubes were centrifuged for 5 min at 5000 rpm. The pellets were decanted, redispersed in dried  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and stored at 4 °C. All spectroscopic studies were carried out within the next week after the synthesis. Size and concentration of CdSe QDs were determined from the calibration curves.<sup>13</sup> Coumarin 153 (99%), Allura Red (80%), rhodamine B (95%), and Nile Blue A (95%) were recrystallized twice from methanol.

**2.2. Steady-State Spectroscopy.** Absorption and PL spectra were acquired in a Cary-50 (Varian) spectrophotometer and a Cary Eclipse (Varian) fluorimeter. All spectra were taken at room temperature ( $20 \pm 1$  °C) in a 1 cm-path quartz cell.

**2.3. Time-Correlated Single-Photon Measurements.** The nanosecond PL lifetimes were acquired in a custom-built confocal microscope coupled with a time-correlated single-photon counting (TCSPC) system.<sup>43,44</sup> A 405 nm pulsed laser (1 MHz) (LDH-D-C-405, PicoQuant) was focused onto a 1 cm path quartz cell with a 0.25 NA,  $f = 6.1$  mm objective (Melles-Griot). The collected PL was filtered through a 485 nm dichroic mirror (Chroma T510lpxrxt), a 405 nm notch filter (Chroma, ZET405nf), and a 425 nm emission filter (Chroma ET425lp). The PL spectra were then focused on an avalanche photodiode (MicroPhoton Devices, PD-050-CTE). Transistor–transistor logic signals from the laser controller (PDL-800-D, PicoQuant) and the diode were correlated in a counting board (PicoHarp 300). The instrument response function (IRF) was obtained with Allura Red. The histograms were analyzed with SymphoTime 64 (PicoQuant) software. The multiexponential deconvolution optimization was performed by a maximum likelihood estimator. The intensity-weighted average lifetimes  $\langle \tau \rangle$  followed eq 1

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{k=0}^{n-1} I[k]\tau[k]}{\sum_{k=0}^{n-1} I[k]} \quad (1)$$

**2.4. Femtosecond Up-Conversion Measurements.** A highly sensitive up-conversion setup was used to study the ultrafast PL behavior of the different HE states. With this technique, our group has been able to follow molecular states with fluorescence quantum yields of less than  $10^{-5}$  and sub-80



**Figure 1.** Absorption (red) and PL (dark green) spectra of (A)  $D = 4.4$  and (B)  $5.4$  nm CdSe QDs. The deconvolution of the absorption spectra into different excitonic transitions and the cubic baseline are also shown, and the generated spectra (dotted) are overlapped with the absorption spectrum (red).

fs fluorescence lifetimes from higher singlet molecular states.<sup>39,40,43</sup> This pump-probe technique used an ultrashort amplified laser train pulse (800 nm, 1 kHz, 70 fs, 0.7 mJ pulse<sup>-1</sup>), which was divided into two. The probe consisted of 10% of the energy of the original pulse. It was sent to the delay stage and focused onto a sum-frequency type-I  $\beta$ -BBO crystal. The remaining part (pump) was used to generate the second harmonic (400 nm) by frequency doubling on another type-I  $\beta$ -BBO crystal, and the polarization was set to magic angle conditions with a  $\lambda/2$  waveplate with respect to the probe beam polarization and up-conversion crystal acceptance orientation. The pump pulse was focused into a fast-flow 1 mm quartz cell and modulated with an optical chopper at one-third of the initial frequency to perform phase-sensitive detection with a lock-in amplifier. Such a detection method increases the system's sensitivity by more than an order of magnitude.<sup>45,46</sup> The photon flux was controlled with a variable neutral density filter resulting in  $\sim 0.075$  nJ pulse<sup>-1</sup> and irradiance of  $\sim 10$   $\mu$ J cm<sup>-2</sup> to ensure that there was no multiexciton generation in a single QD;<sup>47</sup> the average number of excitons per QD was kept below 0.05 for all measurements.<sup>31</sup> In the experiments, the transient PL of 10  $\mu$ M QD solutions was captured and refocused to the sum-frequency mixing  $\beta$ -BBO with a pair of off-axis parabolic mirrors. The generated up-conversion signal was directed to a double monochromator and a photomultiplier tube. The detection at different wavelengths was achieved by rotation of the sum-frequency crystal to reach the phase-matching condition. Finally, the signals were digitalized and analyzed with a custom software.<sup>48</sup> The IRF obtained from the deconvoluted fluorescence signals of Coumarin 153 with long decay times was 200 fs. The PL signals were time-resolved from 460 to 660 nm with 10 nm steps.

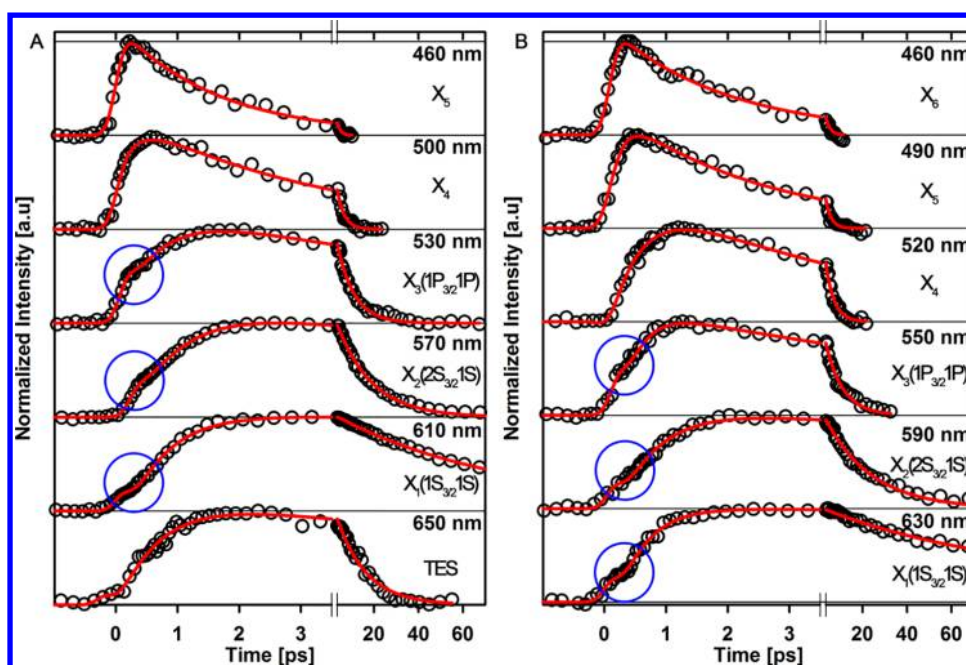
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Steady-State Spectroscopy.** The absorption spectra of QD dispersions of 4.4 and 5.4 nm diameters in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> are shown in Figure 1A,B, respectively. After the deconvolution of the spectra, different excitonic transitions were assigned to specific wavelength regions, following previous work.<sup>3,4,15,49</sup> As can be seen, the absorption spectrum of the 4.4 nm QD was deconvoluted into five excitonic transitions, yielding the absorption maximum of the first excitonic transition (BEE) at 595 nm (Figure 1A). On the other hand, the spectrum of the 5.4 nm QD solution was nicely described by the contribution of six excitonic transitions, showing the BEE maximum at 619 nm (Figure 1B). In both cases, a cubic background baseline

was considered to model the bandlike behavior of the CdSe QDs, and only the transitions with a strong absorption coefficient were taken into account in the deconvolution as log-normal functions<sup>50,51</sup> to simplify the kinetic model (see below), leaving aside the 1S<sub>1/2</sub>1S and 1P<sub>1/2</sub>1P excitonic states,<sup>4</sup> and following both the EMA and empirical pseudopotential method notations, the first three assigned excitonic transitions for both sizes of QD were X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S), X<sub>2</sub>(2S<sub>3/2</sub>1S), and X<sub>3</sub>(1P<sub>3/2</sub>1P); as both notations disagree for the fourth and HE nature, these latter states were labeled only as X<sub>4</sub> and X<sub>5</sub>.<sup>9</sup> For the 4.4 nm QD, a transient (red-emitting) emissive state (TES) was considered in the interpretation of the PL transients as responsible for the faint emission at wavelengths above the main core exciton band (BEE) (see below). It is possible that this state is related to a surface emissive state, as the ones described by Kambhampati.<sup>52,53</sup> For the 5.4 nm QD, a higher transition, the character of which can be a mixture of 1S<sub>1/2</sub>2S and 1P<sub>1/2</sub><sup>SO</sup>1P states,<sup>4,7,8</sup> was included and labeled as X<sub>6</sub>. All deconvolution parameters of the spectra can be found in Tables S1 and S2.

The steady-state PL emission spectra of QD dispersions of  $D = 4.4$  and 5.4 nm showed bands centered at 605 and 630 nm (Figure 1A,B). The band's full width at half-maximum was 23.8 nm (80 meV) and 24.6 nm (77 meV) (size dispersion  $\leq 5\%$ ),<sup>54</sup> and the PL yield was 0.10 and 0.12 using rhodamine B and Nile Blue A as standards, respectively. It should be noticed that for nanocrystals with emission yields of the order of 10%, it is expected that trapped states are present and can play a role in the deactivation dynamics.<sup>55–57</sup> The steady-state PL excitation spectra of the same dispersions (Figure S1) presented normal behavior of producing a somewhat lower signal for the higher excitation wavelengths, indicating additional deactivation pathways (besides BEE luminescence) after excitation into HE states.<sup>4</sup>

**3.2. Nanosecond Lifetimes.** The X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S) PL long lifetimes (ns) were acquired by the TCSPC technique.<sup>43,44</sup> The intensity-weighted average lifetimes considering triexponential fits were  $36 \pm 1$  and  $31 \pm 1$  ns for the  $D = 4.4$  and 5.4 nm QDs, respectively (see Figure S2 and Tables S3 and S4 for fit parameters). These emission signals can be considered as a measurement of the average lifetime of the fully relaxed X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S), which is formed in the femtosecond and picosecond time scales from the initially pumped HE states. Previous studies have established that several factors determine the value of the multiple exponentials observed in the nanosecond X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S) decays, including the electron or hole trapping on surface defects, surface ligands, size and



**Figure 2.** PL up-conversion signals acquired at wavelengths dominated by different excitonic states of (A)  $D = 4.4$  nm and (B)  $5.4$  nm CdSe QDs. Blue circles highlight the sub-0.2 ps accumulation channels.

**Table 1.** PL Lifetimes Obtained from the Fits to the Transient Decays<sup>a</sup>

state	$\lambda$ [nm]	(-) $\tau_1$ [ps]	(-) $\tau_2$ [ps]	$\tau_3$ [ps]	$\tau_4$ [ns]	$\lambda$ [nm]	(-) $\tau_1$ [ps]	(-) $\tau_2$ [ps]	$\tau_3$ [ps]	$\tau_4$ [ns]
	D = 4.4 nm					D = 5.4 nm				
X <sub>6</sub>						460		<0.2	1.8 ± 0.1	
X <sub>5</sub>	460		<0.2	1.6 ± 0.1		490		0.21 ± 0.03	2.4 ± 0.1	
X <sub>4</sub>	500		0.30 ± 0.11	3.2 ± 0.2		520		0.43 ± 0.11	3.8 ± 0.2	
X <sub>3</sub> (1P <sub>3/2</sub> 1P)	530	<0.2	0.82 ± 0.12	7.4 ± 0.4		550	<0.2	0.54 ± 0.05	7.3 ± 0.4	
X <sub>2</sub> (2S <sub>3/2</sub> 1S)	570	<0.2	1.01 ± 0.03	13.7 ± 0.4		590	<0.2	0.92 ± 0.08	20.1 ± 1.0	
X <sub>1</sub> (1S <sub>3/2</sub> 1S)	610	<0.2	0.90 ± 0.08	70.0 ± 7.0	36	630	<0.2	0.70 ± 0.07	74.6 ± 9.4	31
TES	650	<0.2	0.78 ± 0.10	13.0 ± 0.7						

<sup>a</sup>The negative sign in  $\tau_1$  and  $\tau_2$  indicates the terms associated with the accumulation of the signal. The signals associated with  $\tau_3$  and  $\tau_4$  are decays. The  $\tau_4$  component corresponds to the average lifetime of the BEE state, as determined by the TCSPC technique.

temperature of the QD, dark exciton effects, and overall compositional inhomogeneity<sup>11,18,19,27,58–64</sup>

**3.3. Femtosecond Dynamics.** Figure 2A,B shows the representative up-conversion PL traces in the picosecond region for the QD dispersions of  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm. The data description was made based on analytically convoluted fits to multiexponential functions, as shown in eq 2

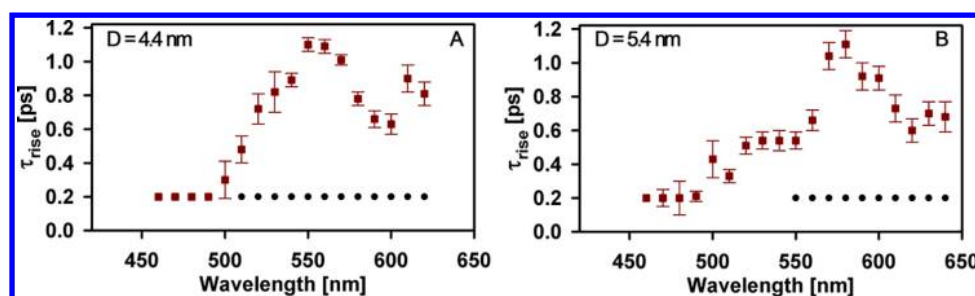
$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (2)$$

where  $\alpha$  is the pre-exponential amplitude factor and  $\tau$  is the rise or decay time constant. The best fitting parameters for selected signals are presented in Table 1; global analysis was attempted, but the rise and decay parameters at different wavelengths do not have a simple one to one correspondence. This is typically the case when a sequence of species form and decay giving rise to a third or fourth species (additionally, more than one accumulation channel is present for the lower excitons, see below).<sup>48</sup> The PL transients were assigned as mainly representative of the population accumulation or decay of a given state depending on the respective spectral region. Full sets of PL transients from 460 to 660 nm are shown in

Figures S3 and S4. The fitting parameters for all transients are presented in Tables S5 and S6.

The X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S) luminescence has been, by far, the most studied QD emission signal till date. The typical long decay of tens of nanoseconds in these nanocrystals has been attributed to dark-exciton and trapping effects,<sup>11,29,65–69</sup> and the decay components which occur in the tens of picoseconds time scale have been assigned to transient trapping and to defects associated with dangling bonds.<sup>18,29,55–57</sup> The samples studied here presented time constants for this trapping process of  $70.0 \pm 7.0$  and  $74.6 \pm 9.4$  ps for  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm, respectively (decays in the right section of the A and B graphs in Figure 2 at 610 and 630 nm, respectively, for each QD size).

Next, we turn to the description of the early signal-rise features: for the X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S) luminescence, following 400 nm excitation, sub-0.2 ps steplike accumulations were observed. These features are highlighted in Figure 2 with blue circles. These ultrafast accumulation signals amount to about 20% of the up-conversion signal at its maximum amplitude and are followed by additional sub-picosecond emission rises for both QD sizes. For the X<sub>1</sub>(1S<sub>3/2</sub>1S) emission, the sub-picosecond luminescence increments are much slower than the instrumental response and correspond to exponential terms with



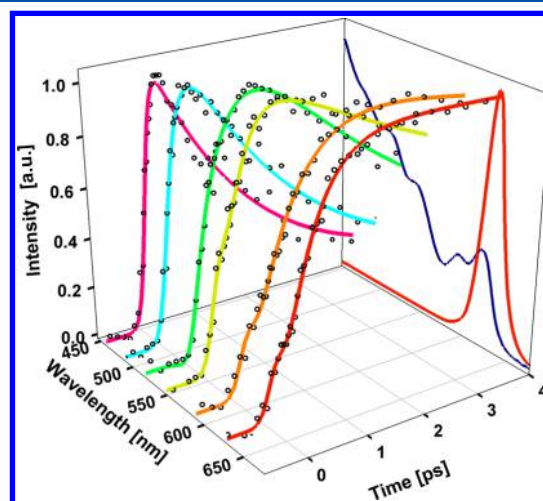
**Figure 3.** Accumulation time constants obtained from the emission signals of  $D = 4.4$  nm (A) and  $5.4$  nm (B) QD; black dots on the right side refer to the sub-0.2 ps “steplike” accumulations at wavelengths equal or longer than the region of the  $X_3(1P_{3/2}1P)$  state.

time constants of  $0.90 \pm 0.08$  and  $0.70 \pm 0.07$  ps, respectively, for  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm QDs. These early signal rises can be directly assigned to the accumulation of population in the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  state from several intermediate excitonic states that involve different charge-carrier relaxation pathways after 400 nm excitation. The sub-0.2 ps steplike features in the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  emission (blue circles in Figure 2) have actually been observed in a previous study, where it was stated that this leveling off (also described as a signal bend) corresponded to thermalization between bright and dark states of the exciton fine structure.<sup>70</sup> Given the present results, such assignments need to be reconsidered because this ultrafast component (see below) is also clearly present in signals in the region associated with the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  states (see the early features in the up-conversion signals highlighted with blue circles in Figure 2). Specifically, it should be considered that the equilibration between the two lowest substates of the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  exciton ( $F = \pm 1^L$  and  $F = \pm 2$ )<sup>18,63,64,70</sup> would take place as the last step of relaxation into this state from the higher states. Given that the substate with the larger oscillator strength,  $F = \pm 1^L$ , is a few meV above the “dark”  $F = \pm 2$  state, a fast equilibration between these two states would imply a simple monoexponential accumulation of the signal where the population of the bright  $F = \pm 1^L$  substate would correspond to the steady-state regime.

The present ones are the first observations of the early accumulation or “signal bend” features for the upper excitonic emissions,  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$ . It should be mentioned that, as also pointed out in the study by Glasbeek,<sup>70</sup> these signal “level off” features are fully reproducible and independent of the excitation power. Similar to the emissions from the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  state, the up-conversion signals from the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  excitons (500–600 nm region) also show an approximately 1 ps rising component in addition to the sub-0.2 ps steplike accumulation. The time constants for the early features (PL rises) are represented in Figure 3, which indicates the way the signal accumulation time constants vary across the spectrum. The tendencies observed for these time constants are related to the fact that there is a sequential (ladder type) relaxation process, which implies that the accumulation of the first intermediaries ( $\lambda_{\text{detection}} < 500$  and 550 nm for the 4.4 and 5.4 nm QDs) is faster than the accumulation of latter intermediaries, which accumulate in a subsequent manner.

From the presence of two buildup components for the  $X_1(1S_{3/2}1S)$ ,  $X_2(2S_{3/2}1S)$ , and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  excitonic signals (sub-0.2 ps and sub-ps to  $\approx 1$  ps), it is clear that two accumulation channels are involved for these states (see Figures S5 and S6): ultrafast accumulation from the upper HE states associated with the sub-0.2 ps feature and slower

accumulation that must involve intermediate steps given its delayed time evolution. As will be described in more detail below, there are near 1–2 ps decay components in the emission signals for wavelengths associated with higher states such as  $X_5$  at 450–470 nm, which is congruent with a slower pathway for feeding into the lower excitonic states. The sequential nature of the emission decays at shorter wavelengths and rises at longer ones can be nicely visualized in Figure 4.

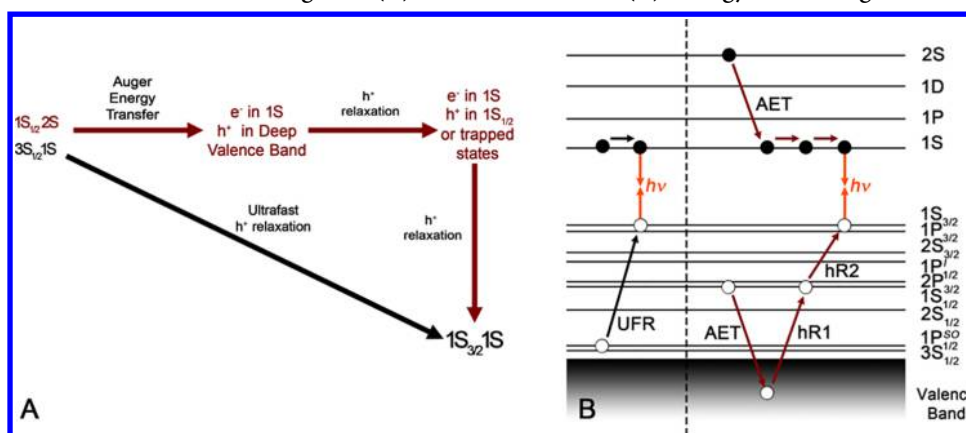


**Figure 4.** Evolution of the transient emission signals for  $D = 5.4$  nm CdSe nanocrystals and relation to the absorption (blue) and emission (red) spectra.

Considering the mechanisms put forth by Kambhampati and Klimov, the relaxation process into the three lower excitons can be summarized by the following mechanism: after excitation with 400 nm light, one of the  $X_6$  states which can be accessed is  $1S_{1/2}2S$ , and an ultrafast Auger-type energy transfer (AET) from the electron to the hot hole can occur, producing a hole in the valence band deep states and a colder electron in its lowest energetic state.<sup>8,18,30,36,71,72</sup> The deeper hole states can then relax to the so-called hot hole manifold consisting of states, such as  $3S_{3/2}$ ,  $2S_{3/2}$ ,  $1P_{1/2}^{\text{SO}}$ , and  $1P_{1/2}^1$ , that can act as intermediaries for the slower relaxation to the near band-edge hole states.<sup>4,11,18,36</sup> Alternatively, shallow trap states could be involved as intermediary states during the picosecond relaxation.<sup>29</sup> Given that at the excitation energy of 3.1 eV, there is a possibility to form states with the electron already in a lower state, for this subset of excitation events, hole states are produced that relax rapidly (ca. 0.2 ps) because of non-adiabatic confinement enhanced mechanisms into the lower excitonic states  $X_1(1S_{3/2}1S)$ ,  $X_2(2S_{3/2}1S)$ , and  $X_3(1P_{3/2}1P)$ ,



Scheme 1. Generic Deactivation Pathway Proposed for the Accumulation of the Population of the Band-Edge Excitonic State  $X_1(1S_{3/2}1S)$  after Excitation with 400 nm Light in (A) a Kinetic Scheme. (B) Energy Level Diagram<sup>a</sup>



<sup>a</sup>An ultrafast direct accumulation channel is indicated with a black arrow, and a slower, indirect, or step-wise accumulation mechanism is indicated with red arrows. The direct channel is related to the sub-0.2 ps accumulation of the emission signal, and the step-wise pathway involves a slower accumulation of the same state and accounts for the  $\approx 1$  ps rising components. The slower channel may be related to AET followed by subsequent hole relaxation, which can involve other transient states and/or shallow traps for the carrier (hole relaxation steps labeled as hR1 and hR2).

corresponding to the ultrafast (sub 0.2 ps) channel.<sup>7,70</sup> The presence of two accumulation channels for these excitons can also be a manifestation of the involvement of trapped states during the relaxation process; that is, for subsets of the excited nanocrystals, a trapping event, possibly at the QD surface, can interrupt the relaxation process, whereas for the complementary set, the relaxation is direct and ultrafast (sub 0.2 ps). A simplified example of the accumulation pathways for  $X_1(1S_{3/2}1S)$  is represented in Scheme 1 and includes the ultrafast accumulation of the population in the lower energy states and also the step-wise relaxation pathways into these states [see Figures S10 and S13 for the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  excitons].

On the basis of this general relaxation mechanism, simulations were made to model the PL signals according to the general features of Scheme 1 (see Figures S5–S13). It is clear that two relaxation time scales need to be involved in the formation of  $X_3(1P_{3/2}1P)$ ,  $X_2(2S_{3/2}1S)$ , and  $X_1(1S_{3/2}1S)$  excitons. Besides, the analytical solutions to the kinetic formation equations of the population of these states also indicate that two accumulation preexponential factors are needed. A more detailed description of the kinetic model is included in the Supporting Information.

The luminescence signals at longer wavelengths than the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  emission have been associated with the surface (TES) states. In our experiments, these emissions are characterized by a triexponential function corresponding to an ultrafast accumulation of less than 0.2 ps, a slower rise of  $0.78 \pm 0.10$  ps, and a decay of  $13.0 \pm 0.7$  ps for the 4.4 nm QDs. The two pathway mechanisms mentioned for  $X_1(1S_{3/2}1S)$ ,  $X_2(2S_{3/2}1S)$ , and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  with an ultrafast and a slower (picoseconds) portion appears to also be manifesting in a similar manner for the accumulation for the TES. This state has been consistently attributed to midgap trap states that may involve selenium dangling bonds.<sup>18,29,55–57</sup> These states are considered to be formed in many different time scales, from femtoseconds to milliseconds, including during the relaxation processes that follow the initial excitation.<sup>29,53</sup> The TES signals will be addressed in a future communication because our main goal in this study was to

detect the signals of the HE states at more energetic regions of the emission spectrum.

With respect to the decay components of the signals of the excitons above the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  state, a slow decay of the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  state took place in  $13.7 \pm 0.4$  and  $20.1 \pm 1.0$  ps for the  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm QDs, respectively. Presumably, these several picosecond decays contribute to the accumulation of the population and then decay in the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  state through slow (bottleneck type) hole relaxation or trapping. The decay components are indeed clearly faster for the higher energy excitons [going from  $3.2 \pm 0.2$  ps for the  $X_4$  state to  $13.7 \pm 0.4$  ps for the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  state for  $D = 4.4$  nm], in accordance with the step-wise type channel for relaxation (see below).

Further details about the PL signals of the  $X_3(1P_{3/2}1P)$  state are considered next (around 530 and 550 nm for the  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm QDs): in both sizes, the sub-picosecond accumulation of the excitonic state was slightly faster than the accumulation for the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  excitonic state with  $0.82 \pm 0.12$  and  $0.54 \pm 0.05$  ps for  $D = 4.4$  and  $5.4$  nm QDs, respectively. As stated previously, in this spectral region, an ultrafast rise of less than 0.2 ps was also clearly observed. As kinetically expected from the step-wise process, the sub-picosecond rise (accumulation) times get slower when going from the blue to red side of the detected wavelengths. These relations are depicted clearly in Figure 3 and Tables 1, S5, and S6, where we include the values for the accumulation time constants of the different spectral regions. It is important to emphasize again that even in the region where the  $X_3(1P_{3/2}1P)$  state is being detected, the sub-0.2 ps rise needs to be included in the fitting parameters. This is a significant result which is being reported herein for the first time through PL signals because the previous TA measurement focused on the electron dynamics or the hole dynamics, whereas herein, the rapid accumulation of the spontaneous emission signal shows the rapid accumulation of the excitonic states a few quanta above  $X_1(1S_{3/2}1S)$ .

Figure 3 also shows that for the emissions that are less energetic than the  $X_3(1P_{3/2}1P)$  state, a slight fastening in the sub-picosecond accumulation occurs. This effect may be due to the presence of a weak transition,  $1S_{1/2}1S$ , that mediates faster

accumulation because the participation of this state has been observed in two-dimensional visible spectroscopy.<sup>73</sup>

The description of the PL dynamics of the HE state manifold considers the assignment of emissions from  $X_4$  approximately around 500 and 520 nm for  $D = 4.4$  and 5.4 nm QDs, respectively. The emissions in this region showed simpler behavior: rapid accumulation of less than 0.3 and 0.5 ps and decays of  $3.2 \pm 0.2$  and  $3.8 \pm 0.2$  ps, respectively. For  $D = 4.4$  and 5.4 nm QDs, the decays detected around 460 and 490 nm, respectively, were assigned to the  $X_5$  exciton. For both the decays, the signals were fitted to an accumulation of <0.2 ps. Additionally, we observed the aforementioned decays of  $1.6 \pm 0.1$  and  $2.4 \pm 0.1$  ps for  $D = 4.4$  and 5.4 nm, respectively. Finally, a double exponential function was used to describe the signal detected at 460 nm ( $X_6$ ) for the 5.4 nm QD, yielding a near instantaneous accumulation of less than 0.2 ps and a decay of  $1.8 \pm 0.1$  ps. Because the AET is a channel present in the relaxation pathway of the pumped states, the detected ultrafast accumulations can be considered as indicative of the electron relaxation  $2S \rightarrow 1P$  or  $2S \rightarrow 1S$  at these higher energy emissions.<sup>7,8</sup>

**3.4. Summary.** In brief, this is the first observation of the full evolution of the emission signals from higher lying excitonic states in CdSe QDs. The transient luminescence signals provide a view of how the relaxation into  $X_1(1S_{3/2}1S)$  and other lower excitonic states takes place; this can be visualized nicely in Figure 4. For the least energetic excitonic states,  $X_1(1S_{3/2}1S)$ ,  $X_2(2S_{3/2}1S)$ , and  $X_3(1P_{3/2}1P)$ , the net accumulation of their population after 3.1 eV excitation takes place in two different time scales: sub-0.2 ps and about 1 ps (time constants for the emission increase in the spectral region associated with these states). The fast component of the signal rise is observed not only for  $X_1(1S_{3/2}1S)$  but also clearly for  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$ . This observation puts into question whether the ultrafast features in the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  emission signals are related to thermalization processes within the substates of the lowest energy exciton<sup>70</sup> and rather suggests that for these states, there is a rapid channel in addition to the  $\approx 1$  ps accumulation. The sub 0.2 ps accumulation consists of ultrafast hole relaxation from the initially pumped states, whereas the step-wise seems to involve an AET from the electron to the hole, followed by two steps of hole relaxation. For the decays associated with the highest excitonic emissions detected in our experiments ( $X_5$  and  $X_6$ ), the decays are between 1 and 2 ps and consistent with the feeding into the lower excitonic states in the slower pathway.

The 2–20 ps decay components in the spectral regions associated with the  $X_4$  and  $X_5$  states ( $\tau_3$  in Table 1) can be considered a manifestation of a phonon bottleneck for the relaxation of holes.<sup>36</sup> It is clear that such decay components do not have corresponding net rise components in the spectral region of  $X_1(1S_{3/2}1S)$ . The absence of such rising components at the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  emission is considered to be due to a net effect on the population of this state, where the formation of trapped states (related to the 70 ps decay in this region) implies significant population losses for a subset of the nanocrystals because of particular TES effects.

## 4. CONCLUSIONS

It has been demonstrated previously that in CdSe QDs, ultrafast electron relaxation from the 2S and 1P to 1S state occurs in just a few tens of femtoseconds and that an electron located in the 1S state can relax to the midgap trap state.<sup>7,8,26</sup>

However, information about hole relaxation pathways is still needed to understand the dynamics of exciton relaxation from the higher energy states. In this contribution, we show for the first time at low excitation photon fluences,<sup>31</sup> that emissions in the spectral region to the blue of the BEE state are formed on the sub-picosecond time scale and that these signals decay in several picoseconds; accordingly, it was found that the HE states presented PL lifetimes from a couple of picoseconds to several picoseconds. These processes manifest that the accumulations for the lower energy excitons are slower than those for the upper ones, and their decays are spread over a longer time scale, which can reach several picoseconds, whereas the decay of the higher energy excitons occurs on faster time scales. Furthermore, the formation of not only the  $X_1(1S_{3/2}1S)$  but the  $X_2(2S_{3/2}1S)$  and  $X_3(1P_{3/2}1P)$  states as well, presented a double accumulation pathway (sub-0.2 and  $\approx 1$  ps) from the HE states. The methodical characterization of the relaxation from the HE states for a given set of QDs can be taken into account to design more efficient photovoltaic devices that could make use of these highly energetic charge carriers.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07257.

Absorption spectra deconvolution parameters, PL excitation spectra, PL nanosecond lifetime histograms and parameters; complete set of PL up-conversion transients and their fitting parameters; and results of kinetic simulations (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [jpeon@unam.mx](mailto:jpeon@unam.mx).

### ORCID

Rafael López-Arteaga: 0000-0001-8058-3469

Jorge Peon: 0000-0002-4571-5136

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge grants from CONACYT CB 220392, Fronteras de la Ciencia 179, and PhD scholarship 257847 and a grant from PAPIIT/DGAPA/UNAM IN208618 for the financial support.

## ■ REFERENCES

- (1) Harris, R. D.; Homan, S. B.; Kodaimati, M.; He, C.; Nepomnyashchii, A. B.; Swenson, N. K.; Lian, S.; Calzada, R.; Weiss, E. A. Electronic Processes within Quantum Dot-Molecule Complexes. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12865–12919.
- (2) Sadhu, S.; Patra, A. A Brief Overview of Some Physical Studies on the Relaxation Dynamics and Förster Resonance Energy Transfer of Semiconductor Quantum Dots. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2641–2653.

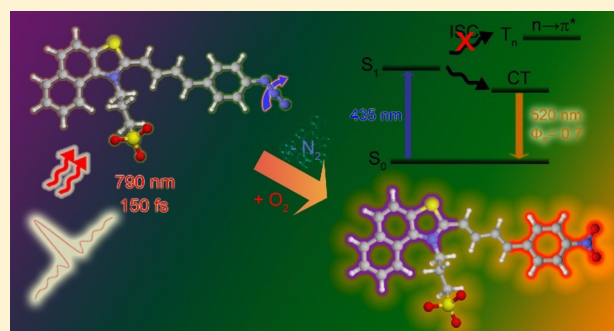
- (3) Zhang, C.; Do, T. N.; Ong, X.; Chan, Y.; Tan, H.-S. Understanding the Features in the Ultrafast Transient Absorption Spectra of CdSe Quantum Dots. *Chem. Phys.* **2016**, *481*, 157–164.
- (4) Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53*, 16338–16346.
- (5) Huxter, V. M.; Scholes, G. D. Photophysics of Colloidal Semiconductor Nanocrystals: A Review. *J. Nanophotonics* **2009**, *3*, 032504.
- (6) Cho, B.; Peters, W. K.; Hill, R. J.; Courtney, T. L.; Jonas, D. M. Bulklike Hot Carrier Dynamics in Lead Sulfide Quantum Dots. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2498–2505.
- (7) Cooney, R. R.; Sewall, S. L.; Dias, E. A.; Sagar, D. M.; Anderson, K. E. H.; Kambhampati, P. Unified Picture of Electron and Hole Relaxation Pathways in Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 245311.
- (8) Sewall, S. L.; Cooney, R. R.; Anderson, K. E. H.; Dias, E. A.; Kambhampati, P. State-to-State Exciton Dynamics in Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 235328.
- (9) Sewall, S. L.; Cooney, R. R.; Kambhampati, P. Experimental Tests of Effective Mass and Atomistic Approaches to Quantum Dot Electronic Structure: Ordering of Electronic States. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 243116.
- (10) Xu, Y.-N.; Ching, W. Y. Electronic, Optical, and Structural Properties of Some Wurtzite Crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 4335–4351.
- (11) Norris, D. J.; Sacra, A.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. Measurement of the Size Dependent Hole Spectrum in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2612–2615.
- (12) Efros, A. L.; Kharchenko, V. A.; Rosen, M. Breaking the Phonon Bottleneck in Nanometer Quantum Dots: Role of Auger-Like Processes. *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 281–284.
- (13) Jasieniak, J.; Smith, L.; van Embden, J.; Mulvaney, P.; Califano, M. Re-Examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19468–19474.
- (14) Efros, A. L.; Rosen, M. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 475–521.
- (15) Ekimov, A. I.; Kudryavtsev, I. A.; Efros, A. L.; Yazeva, T. V.; Hache, F.; Schanne-Klein, M. C.; Rodina, A. V.; Ricard, D.; Flytzanis, C. Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transitions. *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 100–107.
- (16) Guyot-Sionnest, P.; Shim, M.; Matranga, C.; Hines, M. Intraband Relaxation in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, R2181–R2184.
- (17) Labeau, O.; Tamarat, P.; Lounis, B. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 257404.
- (18) Klimov, V. I.; McBranch, D. W.; Leatherdale, C. A.; Bawendi, M. G. Electron and Hole Relaxation Pathways in Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 13740–13749.
- (19) Rabouw, F. T.; de Mello Donega, C. Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 58.
- (20) Zhu, H.; Yang, Y.; Wu, K.; Lian, T. Charge Transfer Dynamics from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2016**, *67*, 259–281.
- (21) Burda, C.; Green, T. C.; Link, S.; El-Sayed, M. A. Electron Shuttling across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1783–1788.
- (22) Dong, Y.; Choi, J.; Jeong, H.-K.; Son, D. H. Hot Electrons Generated from Doped Quantum Dots Via Upconversion of Excitons to Hot Charge Carriers for Enhanced Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5549–5554.
- (23) Kriegel, I.; Scotognella, F.; Soavi, G.; Brescia, R.; Rodríguez-Fernández, J.; Feldmann, J.; Lanzani, G.; Tassone, F. Delayed Electron Relaxation in CdTe Nanorods Studied by Spectral Analysis of the Ultrafast Transient Absorption. *Chem. Phys.* **2016**, *471*, 39–45.
- (24) Singhal, P.; Maity, P.; Jha, S. K.; Ghosh, H. N. Metal–Ligand Complex-Induced Ultrafast Charge-Carrier Relaxation and Charge-Transfer Dynamics in CdS (X=S, Se, Te) Quantum Dots Sensitized with Nitrocatechol. *Chem.—Eur. J.* **2017**, *23*, 10590–10596.
- (25) Xie, Y.; Teunis, M. B.; Pandit, B.; Sardar, R.; Liu, J. Molecule-Like CdSe Nanoclusters Passivated with Strongly Interacting Ligands: Energy Level Alignment and Photoinduced Ultrafast Charge Transfer Processes. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2813–2821.
- (26) Sewall, S. L.; Cooney, R. R.; Anderson, K. E. H.; Dias, E. A.; Sagar, D. M.; Kambhampati, P. State-Resolved Studies of Biexcitons and Surface Trapping Dynamics in Semiconductor Quantum Dots. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 084701.
- (27) Knowles, K. E.; McArthur, E. A.; Weiss, E. A. A Multi-Timescale Map of Radiative and Nonradiative Decay Pathways for Excitons in CdSe Quantum Dots. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2026–2035.
- (28) Narayanan, S. S.; Sinha, S. S.; Verma, P. K.; Pal, S. K. Ultrafast Energy Transfer from 3-Mercaptopropionic Acid-Capped CdSe/ZnS QDs to Dye-Labelled DNA. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 160–165.
- (29) Underwood, D. F.; Kippeny, T.; Rosenthal, S. J. Ultrafast Carrier Dynamics in CdSe Nanocrystals Determined by Femtosecond Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 436–443.
- (30) Hendry, E.; Koeberg, M.; Wang, F.; Zhang, H.; de Mello Donegá, C.; Vanmaekelbergh, D.; Bonn, M. Direct Observation of Electron-to-Hole Energy Transfer in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 057408.
- (31) Achermann, M.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. Multiexcitons Confined within a Subexcitonic Volume: Spectroscopic and Dynamical Signatures of Neutral and Charged Biexcitons in Ultrasmall Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 245302.
- (32) Bonati, C.; Mohamed, M. B.; Tonti, D.; Zgrablic, G.; Haacke, S.; van Mourik, F.; Chergui, M. Spectral and Dynamical Characterization of Multiexcitons in Colloidal CdSe Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 205317.
- (33) Caruge, J.-M.; Chan, Y.; Sundar, V.; Eisler, H. J.; Bawendi, M. G. Transient Photoluminescence and Simultaneous Amplified Spontaneous Emission from Multiexciton States in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 085316.
- (34) Singhal, P.; Ghorpade, P. V.; Shankarling, G. S.; Singhal, N.; Jha, S. K.; Tripathi, R. M.; Ghosh, H. N. Exciton Delocalization and Hot Hole Extraction in CdSe QDs and CdSe/ZnS Type 1 Core Shell QDs Sensitized with Newly Synthesized Thiols. *Nanoscale* **2016**, *8*, 1823–1833.
- (35) Singhal, P.; Ghosh, H. N. Hot-Hole Extraction from Quantum Dot to Molecular Adsorbate. *Chem.—Eur. J.* **2015**, *21*, 4405–4412.
- (36) Xu, S.; Mikhailovsky, A. A.; Hollingsworth, J. A.; Klimov, V. I. Hole Intraband Relaxation in Strongly Confined Quantum Dots: Revisiting the “Phonon Bottleneck” Problem. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 045319.
- (37) Valcheva, E.; Yordanov, G.; Yoshimura, H.; Ivanov, T.; Kirilov, K. Low Temperature Studies of the Photoluminescence from Colloidal CdSe Nanocrystals Prepared by the Hot Injection Method in Liquid Paraffin. *Colloids Surf., A* **2014**, *461*, 158–166.
- (38) Galak, M.; Dmitruk, I. Hot Luminescence of CdSe Nanoparticles at Low Temperature. *J. Lumin.* **2005**, *112*, 166–168.
- (39) Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J. Dynamics of the Higher Lying Excited States of Cyanine Dyes. An Ultrafast Fluorescence Study. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7352–7362.
- (40) López-Arteaga, R.; Stephansen, A. B.; Guarín, C. A.; Sølling, T. I.; Peon, J. The Influence of Push–Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9947–9955.

- (41) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (42) Qu, L.; Peng, X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2049–2055.
- (43) Rodríguez-Romero, J.; Guarín, C. A.; Arroyo-Pieck, A.; Gutiérrez-Arzaluz, L.; López-Arteaga, R.; Cortés-Guzmán, F.; Navarro, P.; Peon, J. Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group through a Nonlinear Optical Process. *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 397–407.
- (44) Gutiérrez-Arzaluz, L.; López-Arteaga, R.; Cortés-Guzmán, F.; Peon, J. Nitrated Fluorophore Formation Upon Two-Photon Excitation of an Azide with Extended Conjugation. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 9910–9919.
- (45) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552–557.
- (46) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.
- (47) Hsu, H.-Y.; Wang, C.-Y.; Fathi, A.; Shiu, J.-W.; Chung, C.-C.; Shen, P.-S.; Guo, T.-F.; Chen, P.; Lee, Y.-P.; Diao, E. W.-G. Femtosecond Excitonic Relaxation Dynamics of Perovskite on Mesoporous Films of Al $_2$ O $_3$  and NiO Nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9339–9342.
- (48) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S $_1$  Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782–9789.
- (49) Klimov, V. I. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6112–6123.
- (50) Coutinho, P. J. G.; Mendes, C. A. G.; Reis, T. S. V. Size Distributions of Cadmium Sulfide Nanoparticles Obtained from Templating Methods. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 242–246.
- (51) Siano, D. B.; Metzler, D. E. Band Shapes of the Electronic Spectra of Complex Molecules. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1856–1861.
- (52) Jethi, L.; Mack, T. G.; Kambhampati, P. Extending Semiconductor Nanocrystals from the Quantum Dot Regime to the Molecular Cluster Regime. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26102–26107.
- (53) Palato, S.; Seiler, H.; McGovern, L.; Mack, T. G.; Jethi, L.; Kambhampati, P. Electron Dynamics at the Surface of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26519–26527.
- (54) de Mello Donegá, C.; Hickey, S. G.; Wuister, S. F.; Vanmaekelbergh, D.; Meijerink, A. Single-Step Synthesis to Control the Photoluminescence Quantum Yield and Size Dispersion of CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 489–496.
- (55) Garrett, M. D.; Bowers, M. J.; McBride, J. R.; Orndorff, R. L.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. Band Edge Dynamics in CdSe Nanocrystals Observed by Ultrafast Fluorescence Upconversion. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 436–442.
- (56) Garrett, M. D.; Dukes, A. D., III; McBride, J. R.; Smith, N. J.; Pennycook, S. J.; Rosenthal, S. J. Band Edge Recombination in CdSe, CdS and Cd $_x$ Se $_{1-x}$  Alloy Nanocrystals Observed by Ultrafast Fluorescence Upconversion: The Effect of Surface Trap States. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12736–12746.
- (57) Kippeny, T. C.; Bowers, M. J., II; Dukes, A. D., III; McBride, J. R.; Orndorff, R. L.; Garrett, M. D.; Rosenthal, S. J. Effects of Surface Passivation on the Exciton Dynamics of CdSe Nanocrystals as Observed by Ultrafast Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084713.
- (58) Lian, S.; Weinberg, D. J.; Harris, R. D.; Kodaimati, M. S.; Weiss, E. A. Subpicosecond Photoinduced Hole Transfer from a CdS Quantum Dot to a Molecular Acceptor Bound through an Exciton-Delocalizing Ligand. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6372–6382.
- (59) Morris-Cohen, A. J.; Vasilenko, V.; Amin, V. A.; Reuter, M. G.; Weiss, E. A. Model for Adsorption of Ligands to Colloidal Quantum Dots with Concentration-Dependent Surface Structure. *ACS Nano* **2012**, *6*, 557–565.
- (60) Peterson, M. D.; Cass, L. C.; Harris, R. D.; Edme, K.; Sung, K.; Weiss, E. A. The Role of Ligands in Determining the Exciton Relaxation Dynamics in Semiconductor Quantum Dots. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 317–339.
- (61) Tagliazucchi, M.; Tice, D. B.; Sweeney, C. M.; Morris-Cohen, A. J.; Weiss, E. A. Ligand-Controlled Rates of Photoinduced Electron Transfer in Hybrid CdSe Nanocrystal/Poly(Viologen) Films. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9907–9917.
- (62) Efros, A. L.; Rosen, M.; Kuno, M.; Nirmal, M.; Norris, D. J.; Bawendi, M. Band-Edge Exciton in Quantum Dots of Semiconductors with a Degenerate Valence Band: Dark and Bright Exciton States. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 4843–4856.
- (63) Nirmal, M.; Norris, D. J.; Kuno, M.; Bawendi, M. G.; Efros, A. L.; Rosen, M. Observation of the “Dark Exciton” in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3728–3731.
- (64) Norris, D. J.; Efros, A. L.; Rosen, M.; Bawendi, M. G. Size Dependence of Exciton Fine Structure in CdSe Quantum Dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53*, 16347–16354.
- (65) Rosen, S.; Schwartz, O.; Oron, D. Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 157404.
- (66) Giansante, C.; Infante, I. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5209–5215.
- (67) Grenland, J. J.; Maddux, C. J. A.; Kelley, D. F.; Kelley, A. M. Charge Trapping Versus Exciton Delocalization in CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5113–5118.
- (68) Ye, Y.; Wang, X.; Ye, S.; Xu, Y.; Feng, Z.; Li, C. Charge-Transfer Dynamics Promoted by Hole Trap States in CdSe Quantum Dots–Ni $^{2+}$  Photocatalytic System. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17112–17120.
- (69) Zeng, Y.; Kelley, D. F. Surface Charging in CdSe Quantum Dots: Infrared and Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 16657–16664.
- (70) Wang, H.; de Mello Donegá, C.; Meijerink, A.; Glasbeek, M. Ultrafast Exciton Dynamics in CdSe Quantum Dots Studied from Bleaching Recovery and Fluorescence Transients. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 733–737.
- (71) Hendry, E.; Pijpers, J.; Bonn, M. *Ultrafast Intraband Relaxation in Colloidal Quantum Dots*, 33rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, Pasadena, CA, Sept 15–19, 2008; pp 1–3.
- (72) Klimov, V. I. Spectral and Dynamical Properties of Multiexcitons in Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 635–673.
- (73) Cassette, E.; Dean, J. C.; Scholes, G. D. Two-Dimensional Visible Spectroscopy for Studying Colloidal Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2016**, *12*, 2234–2244.

# Nitrated Fluorophore Formation upon Two-Photon Excitation of an Azide with Extended Conjugation

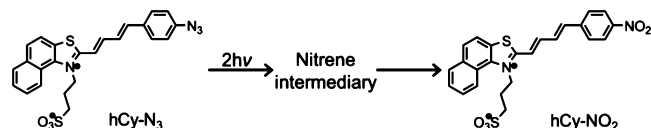
Luis Gutiérrez-Arzaluz,<sup>†</sup> Rafael López-Arteaga,<sup>†</sup> Fernando Cortés-Guzmán,<sup>†</sup> and Jorge Peon<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México, 04510, México**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** The transformation of an aromatic azide into a highly fluorescent species through a nonlinear optical process was studied. The azide system was designed to undergo N<sub>2</sub> release and nitrene to nitro conversion upon two-photon electronic excitation. The formation of the nitro form of the compound through reactions with O<sub>2</sub> and its high radiative quantum yield implies that the azide can be used as a biphotonic activatable fluorogen. The electronic state in which the azide to nitrene transformation takes place can be accessed nonlinearly with near-infrared light which allows for photoactivation with commonly available lasers. Furthermore, the system was built with a sulfonate functionality which allows for the molecule to be adsorbed at surfaces like that of cadmium sulfide nanocrystals which further improves the nonlinear optical absorption properties in the composite, through an energy transfer mechanism. The yield of the process as a function of the excitation photon energy together with computational studies indicate that the N<sub>2</sub> release in this azide is due to a reactive channel in the second singlet excited state of the molecule. This feature implies that the system is intrinsically photostable for excitation below and above a certain wavelength and that the system can be phototriggered selectively by the nonlinear optical process.

**■ INTRODUCTION**

Controlled phototransformation of chemical species has led to important new applications such as information storage devices,<sup>1,2</sup> selective drug delivery,<sup>3</sup> photodynamic therapy,<sup>4,5</sup> and several schemes for superresolution microscopy.<sup>6–9</sup> The diverse applications of photoactivatable systems are subject to different design targets.<sup>10,11</sup> One desirable property in optical microscopy is to be able to localize the photoinduced fluorophore generation at a precise material or tissue depth.<sup>7,12–14</sup> In this contribution we describe a prototype molecule which undergoes an azide–fluorogen to fluorophore activation through a nonlinear optical absorption process. More specifically, we describe the photoconversion of an aromatic azide into a highly fluorescent push–pull nitro derivative. As can be seen in Scheme 1, hemicyanine azide derivative hCy–N<sub>3</sub> has a molecular structure with an extended conjugation which provides the system with significant two-photon absorption properties (see below). Such a system may

**Scheme 1. Proposed Nonlinear Optical Transformation of Hemicyanine Derived Azide hCy–N<sub>3</sub> into the Nitro Derivative hCy–NO<sub>2</sub>**



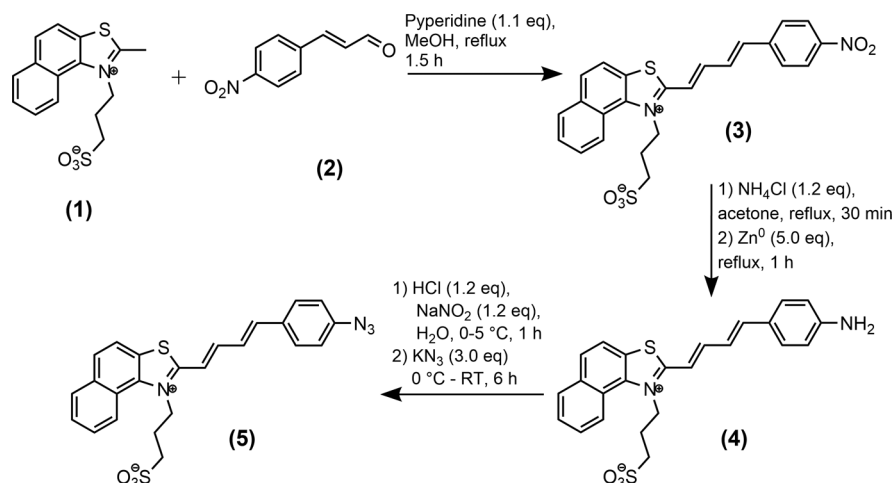
allow for the three-dimensional spatial localization of the excitation events in a volume of the order of femtoliters (approximately 500 nm lateral, and 750 nm axial).<sup>15</sup>

We have chosen a system based on an azide functional group given that this group can evolve photochemically into highly fluorescent compounds with an absorption spectrum significantly different from the parent azide.<sup>16–18</sup> Because of reactions with dissolved molecular oxygen, one of the products that is accessible from the photoconversion of aromatic azides is the respective nitro derivative, such as hCy–NO<sub>2</sub> (Scheme 1).<sup>19</sup> The nitro fluorophore produced indirectly from azide photodissociation reactions has potential applications as a highly localizable fluorescent marker.<sup>14,20</sup> Besides the spatial localization properties, the azide fluorogen presented herein overcomes the requirement for the use of UV light which can be a significant limitation for cellular medium or tissues.<sup>18,21,22</sup> The use of this wavelength range is known to cause rapid photochemical damage to the cell, has a short penetration depth, and induces major autofluorescence from the samples among other undesirable side effects.<sup>10,15</sup>

The azide-type fluorogen presented in this work includes a sulfonyl group which can be used to attach the molecule to surfaces and nanocrystals like cadmium chalcogen quantum dots (QDs). This kind of composite can further enhance the two-photon absorption properties by means of a resonant

Received: September 22, 2017

Published: October 5, 2017

Scheme 2. Synthesis of hCy-N<sub>3</sub> (5)

energy transfer step (nanocrystal to azide) after nonlinear excitation involving electronic transitions into the conduction band of the nanocrystal.<sup>5,23,24</sup>

Foreseeing potential uses of these systems, photochemically induced emissive molecules that possess a nitro group can be used as local indicators of nitroreductase activity through the nitro to amino functional group transformation.<sup>25,26</sup> The localization and quantification of nitroreductases is important since these enzymes are involved in the biochemical pathways of several organisms that go from prokaryotic to eukaryotic cells. Also, these processes can be used to identify hypoxia and several other properties of cancerous cells.<sup>25,27–29</sup>

The study of nitroreductases using fluorescence microscopy techniques, including superresolution,<sup>25,30,31</sup> can be accomplished by nitrated fluorophores like the one presented in this contribution thanks to the fact that when the nitro-fluorophore (like hCy-NO<sub>2</sub> in Scheme 1) is enzymatically reduced into its amine or oxime form.<sup>19</sup> The resulting fluorescent amine (see below) has a significantly shifted absorption and fluorescence spectra while retaining a high radiative yield which makes them suitable for superresolution localization techniques which intrinsically depend on nitroreductase activity.<sup>6</sup> As we present herein, molecules like hCy-N<sub>3</sub> can be biphotonically transformed from the azide to the nitro form with high localizability. We also show that the amino form of this molecule (hCy-NH<sub>2</sub>, 4 in Scheme 2) is as well highly fluorescent and shows large spectral shifts in comparison with the nitro form. Such property can allow for the study of nitroreductase activity (nitro to amino transformation) at well controlled depths and positions.

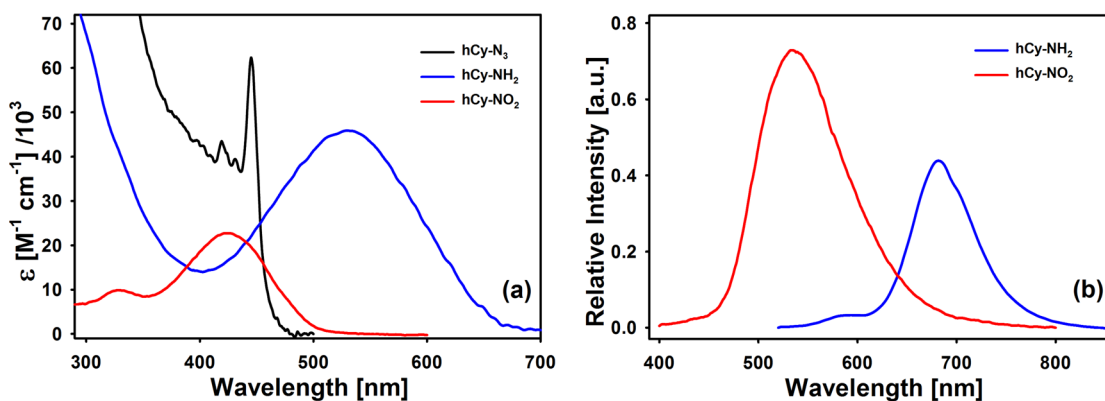
In addition to synthesis and photochemical studies, TDDFT calculations are included in this study in order to understand how the state ordering of the different electronic systems determine the observed photophysics. In this regard, we have evaluated the potential dissociative character of the different excited states of the azide compound by characterizing the orbitals involved in the respective electronic transitions ( $\sigma_{\text{NN}}^*$  character, see below).<sup>18,32–34</sup> Furthermore, for the nitro system, we have characterized the electronic transitions that define the first singlet excited state in order to understand how (in contrast with most nitroaromatics) the relative energies of the different triplet states allow for a highly efficient radiative channel for hCy-NO<sub>2</sub>.<sup>35,36</sup>

## ■ MATERIALS AND METHODS

Compound hCy-N<sub>3</sub> (5 in Scheme 2): 2-(4-(4-azidophenyl)buta-1,3-dien-1-yl)-1-(3-sulfonylpropyl)naphtho[1,2-*d*]-thiazolium) was synthesized in four steps as shown in Scheme 2. Briefly, to get 2-(4-(4-nitrophenyl)buta-1,3-dien-1-yl)-1-(3-sulfonylpropyl)naphtho[1,2-*d*]-thiazolium (hCy-NO<sub>2</sub> 3), piperidine was added to 2-methyl-1-(3-sulfonylpropyl)naphtho[1,2-*d*]-thiazolium hydroxide monohydrate 1, which was previously suspended in distilled MeOH and kept under nitrogen atmosphere. 4-nitrocinnamaldehyde 2 was dissolved in MeOH, added to the mixture and kept in reflux for 1.5 h as reported for similar molecules by Jdrzejewska et al.<sup>37</sup> Product 3 was purified and then reduced to 2-(4-(4-aminophenyl)buta-1,3-dien-1-yl)-1-(3-sulfonylpropyl)naphtho[1,2-*d*]-thiazolium (hCy-NH<sub>2</sub> 4) in the presence of NH<sub>4</sub>Cl and powder zinc.<sup>38</sup> Finally, 4 underwent a diazonium salt coupling reaction with NaNO<sub>2</sub> and HCl and KN<sub>3</sub> to yield 5 in 36% in the last step.<sup>17,39,40</sup> More details about the synthetic procedures for each step are included in the Supporting Information.

Steady-state absorption measurements for the azide (hCy-N<sub>3</sub>), nitro (hCy-NO<sub>2</sub>), and amine species (hCy-NH<sub>2</sub>) were performed in a Cary 50 spectrometer from Varian, and fluorescence spectra were acquired in a Varian Cary-Eclipse fluorimeter. The fluorescence quantum yields were determined from comparison to a standard in methanol. For hCy-N<sub>3</sub> and hCy-NO<sub>2</sub>, Rhodamine 6G was selected,<sup>41</sup> while for hCy-NH<sub>2</sub>, Nile Blue A was used.<sup>42</sup>

Fluorescence lifetimes were determined in a custom-built confocal Fluorescence Lifetime Imaging Microscope system based on the time correlated single photon counting (TCSPC) technique. A 405 nm picosecond laser (LDH-D-C-405, 403 nm, 54 ps fwhm, PicoQuant) was focused into a 1 cm quartz cell with a 0.25 NA,  $f = 6.1$  mm objective (Melles Griot). The collected fluorescence was passed through a 485 long-pass dichroic mirror (Chroma T510lpxrt), a 405 Notch Filter (Chroma ZET405nf) and a 425 nm long pass emission filter (Chroma ET425lp). Fluorescence was focused to a 50  $\mu\text{m}$  avalanche photodiode (PD-050-CTE, Micro Photon Devices). The laser controller (PDL-800-D, PicoQuant) and the APD were connected to a TCSPC card (PicoHarp 300, PicoQuant). The intensity of the laser was controlled to obtain less than 1% of detection events at a 10 MHz



**Figure 1.** Absorption (a) and emission (b) spectra of methanolic solutions of the compounds of this study: azido (hCy-N<sub>3</sub>), nitro (hCy-NO<sub>2</sub>), and amino forms (hCy-NH<sub>2</sub>). hCy-N<sub>3</sub> emission is negligible.

repetition rate. The IRF was determined with Allura Red (Sigma-Aldrich). TCSPC data was fitted with the use of SymphoTime 64 software (PicoQuant) using a numerical Levenberg–Marquardt iteration algorithm.<sup>43</sup>

TDDFT calculations on hCy-N<sub>3</sub>, hCy-NO<sub>2</sub>, and hCy-NH<sub>2</sub> were performed using the CAM-B3LYP functional and the 6-311++G(d,p) basis set of the Gaussian 09 program.<sup>44</sup> For solvent effects, the PCM model was used considering state specific approximation as implemented in Gaussian 09.<sup>45</sup> Frequency calculations were performed for each compound in order to confirm they are minima at the respective energy surfaces. This methodology has been tested for excitation and emission energies for similar hemicyanine molecules.<sup>46</sup> The results are in excellent agreement with experimental data, with less than 10% error in comparison with the observed transition energies (see Table S2 in the Supporting Information).

In order to quantify the photoinduced azide bond dissociation and subsequent chemistry in hCy-N<sub>3</sub>, quantitative photoconversion experiments were performed. For that purpose, a solution of hCy-N<sub>3</sub> in methanol (10<sup>-6</sup> M) was irradiated with 15 mW CW laser at 405 nm (PicoQuant, LDH-D-C-405) varying the irradiation times from 1, to 90 min. Absorption and emission spectra were recorded at every irradiation time. A control solution was kept in the dark during the experiment to discard other possible degradation pathways (see Figure S1). In order to test for the requirement of oxygen for the photoinduced formation of the nitro compound (hCy-NO<sub>2</sub>), deoxygenated samples were also studied. The deoxygenation was achieved by a stream of argon gas passed through the hCy-N<sub>3</sub> solution.

With the aim of studying the hCy-N<sub>3</sub> transformation induced by nonlinear excitation, a set of 2 mL hCy-N<sub>3</sub> methanol solutions (10<sup>-6</sup> M) in a 1 cm quartz cell were irradiated with a focused femtosecond pulse train for 5 min varying the pulse intensity (10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> W cm<sup>-2</sup>). The fundamental wavelength of the Ti:sapphire laser system (800 nm) was focused in a quartz cell using a 0.25 NA, 6.1 mm microscopy objective (Melles Griot). The pulse intensity was modulated with a variable neutral density filter. The solutions under study were divided into two closed cuvettes; one was irradiated and the second one was kept in the dark throughout experiment. The absorption and emission spectra were recorded before and after irradiation. The excitation intensity was measured before and after the experiments.

The studies about CdS quantum (QD) dot enhancement of the azide phototransformation were performed as follows: a set of 2 mL hCy-N<sub>3</sub> solutions (10<sup>-6</sup> M) with CdS QDs (6.15 × 10<sup>-7</sup> M) (MKNano Inc.) were irradiated with a focused femtosecond pulsed laser (150 fs, 800 nm) for 1 min varying the pulse intensity (10<sup>5</sup>–10<sup>7</sup> W cm<sup>-2</sup>). The solutions were kept in darkness for 20 min prior to irradiation to reach the QD/hCy-N<sub>3</sub> association equilibrium. The irradiation conditions were the same as for the previous experiments.

Finally, experiments to find the highest phototransformation enhancement as a function of azide to CdS QD ratio were performed in a set of 2 mL hCy-N<sub>3</sub> solutions (1.6 × 10<sup>-6</sup> M) with different concentrations of CdS QDs (2.6 × 10<sup>-8</sup> to 5.3 × 10<sup>-7</sup> M). The samples were irradiated with a focused femtosecond pulsed laser for 1 min at (2.2 × 10<sup>6</sup> W cm<sup>-2</sup>). The solutions were kept in the dark for 20 min prior irradiation to reach the QD/hCy-N<sub>3</sub> association equilibrium. The fundamental of a Ti:sapphire laser system (150 fs, 800 nm) was focused in a quartz cell using a 0.25 NA, 6.1 mm microscopy objective (Melles Griot).

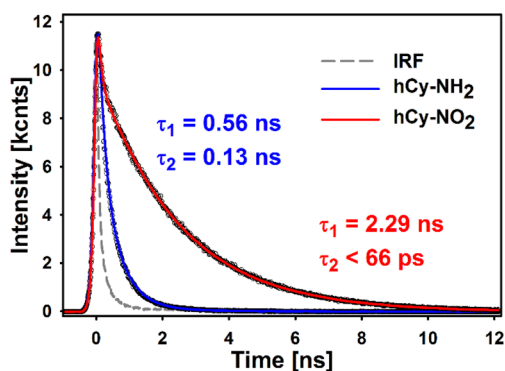
## RESULTS AND DISCUSSION

First, we describe the spectral and excited state properties of the different chromophoric species that can be derived from hCy-N<sub>3</sub>. The spectra of the azide, nitro and amino compounds (hCy-N<sub>3</sub>, hCy-NO<sub>2</sub>, and hCy-NH<sub>2</sub>) are shown in Figure 1a. There are large differences in the absorption and emission spectra for the three species. hCy-N<sub>3</sub> exhibits a sharp absorption at 446 nm with some vibronic features and near negligible emission at ca. 570 nm ( $\Phi_F < 1 \times 10^{-3}$ ). The hCy-NO<sub>2</sub> form has its absorption maximum at 420 nm and a single fluorescence band centered at 534 nm (Figure 1b).

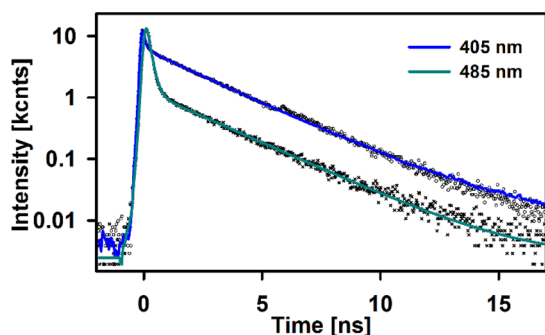
The nitro species has an exceptionally high fluorescence quantum yield for a nitro compound ( $\Phi_F = 0.73$ ); it should be noted that this result is not frequent for nitroaromatic molecules, which tend to undergo significant intersystem crossing, which in turn frequently limit their use as fluorophores.<sup>19,36,47–49</sup> This issue is further discussed below in the computational section. Finally, the hCy-NH<sub>2</sub> spectral properties are also interesting due to the possible enzymatic conversion of hCy-NO<sub>2</sub> mentioned in the introduction. The amino form shows maximum absorption at 535 nm and an emission band with a large Stokes shift at 682 nm with an emission yield of 0.42. Future applications related to nitro to amino conversion can count on an excellent separation

between the nitro and amino forms, in both, their absorption and emission bands.

Another important feature useful to distinguish one species from another is the fluorescence lifetime differences between hCy-NO<sub>2</sub> and hCy-NH<sub>2</sub>. The results from TCSPC measurements with an excitation wavelength of 405 nm are presented in Figure 2 showing the large differences in the



**Figure 2.** TCSPC measurements for hCy-NH<sub>2</sub> and hCy-NO<sub>2</sub> in methanol solutions (biexponential fits are shown as colored lines, the decay time constants are indicated). The excitation wavelength was 405 nm and the detection wavelengths were 700 nm for hCy-NH<sub>2</sub> and 520 nm for hCy-NO<sub>2</sub>. The instrumental response function (IRF) is shown in gray.



**Figure 3.** TCSPC measurements for hCy-NO<sub>2</sub> in methanol solutions (biexponential fits are shown as colored lines). The excitation wavelengths were 405 and 485 nm as indicated. The detection wavelength was 520 nm.

time-resolved emission traces. Both the amino and the nitro forms show biexponential fluorescence decays as shown in the figure, with large changes in the average lifetime and the long decay component (0.56 and 2.29 ns for the amino and nitro forms, respectively). This feature could be exploited in microscopy techniques such as fluorescence lifetime imaging microscopy in order to map the enzymatic reduction of nitro compound from changes in the emission lifetimes at a single wavelength as a function of position within a cell.

Another characteristic feature found in the TCSPC traces for hCy-NO<sub>2</sub> was the differences between the amplitudes of each decay time in the biexponential behavior as a function of the excitation wavelength (405 vs 485 nm excitation, see below). As can be seen from Figure 3, the short component corresponds to a larger amplitude coefficient when exciting at 485 nm. This wavelength dependence has been observed previously for this kind of chromophores with several alternating double bonds and was associated with structural

inhomogeneity in the electronic ground state, giving a variety of conformers that present slightly shifted absorption spectra. This kind of phenomena has been found in molecules with alternate double bonds as fatty acids,<sup>50</sup> carotenoids,<sup>51</sup> and polymethine dyes.<sup>52,53</sup>

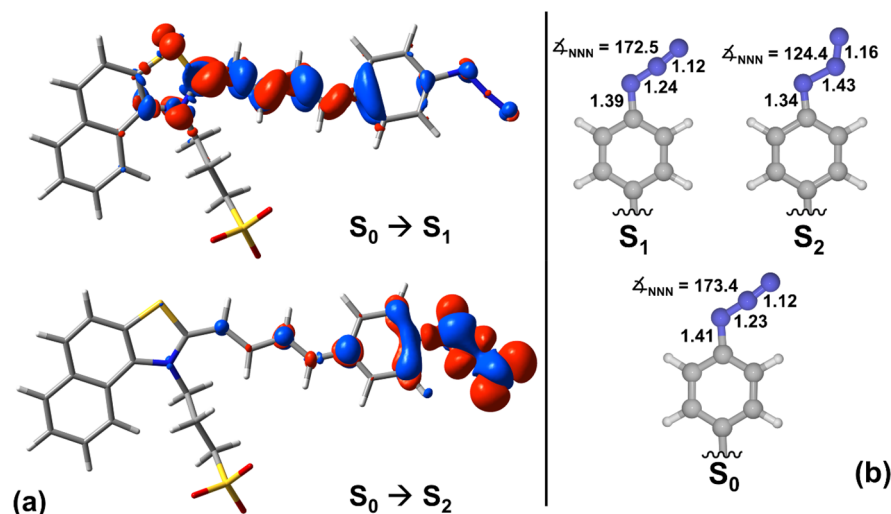
In order to understand the photophysics and photochemistry of the azide and related systems, we performed TDDFT calculations at the CAM-B3LYP/6-311++G(d,p) level. First, analysis of the excited states of hCy-N<sub>3</sub> indicates that typical signatures of a dissociative state can be distinguished only for the second singlet excited state of this molecule.<sup>18,21,33,54,55</sup> In particular, this state is associated with HOMO( $\pi$ ) to  $\sigma_{NN}^*$  type excitation (see Figure 4a), which has been determined to be a clear indication of states with a significant N<sub>2</sub> dissociation yield in azides.<sup>33,55</sup> Another important evidence supporting S<sub>2</sub> as a dissociative state is found in the optimized geometries for the S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and S<sub>2</sub> states.<sup>22,34</sup> The bond lengths and angles for the azido group (Figure 4b) show important changes for the S<sub>2</sub> state, like a 124° NNN angle, much smaller than in the S<sub>0</sub> and S<sub>1</sub> states (173° and 172°, respectively). This bending also has been related directly with N<sub>2</sub> dissociative electronic states in azides. Furthermore, the N-N<sub>2</sub> bond length increases from 1.23 Å (S<sub>0</sub>) to 1.43 Å in the S<sub>2</sub> state. Again, such feature also has been shown to lead bond breaking.<sup>22</sup> Moreover, potential energy curves for hCy-N<sub>3</sub> in the S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, and S<sub>2</sub> states (Figure S16) show that only the second singlet excited state decreases in energy as N-N<sub>2</sub> bond length is increased. In accordance with previous studies, this behavior also suggests S<sub>2</sub> as the dissociative state. Further details can be found in the Supporting Information (Figure S14 and Figure S15). Given that in hCy-N<sub>3</sub> the first singlet excited state corresponds to a regular  $\pi$ - $\pi^*$  state (see Figure 4a) and considering the photoconversion yields as a function of excitation energy (see the experimental results and the Supporting Information), it can be concluded that it is the second singlet excited state the one related to the azido to nitrene photoconversion.

The fact that the N<sub>2</sub> photodissociation in hCy-N<sub>3</sub> takes place in a higher singlet state is directly associated with the low yield for such a process (see below). In the present case, however, a low phototransformation yield can be considered a somewhat advantageous property since this aspect provides the azide with an intrinsic stability, required for manipulation and different applications,<sup>20,56,57</sup> and, moreover, implies that the higher dissociative state can be selectively accessed through two-photon excitation.

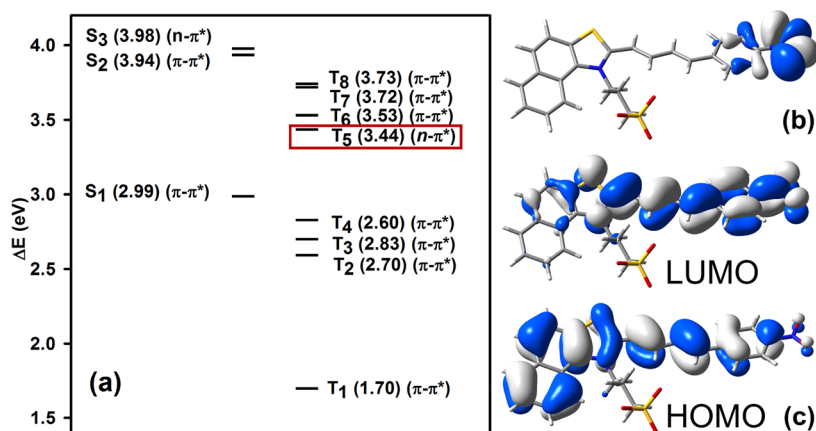
The resulting chromophore upon azido photoconversion is the hCy-NO<sub>2</sub> species (see below). As mentioned previously, this compound has interesting photophysical properties given that it has a large fluorescence quantum yield of more than 0.7. Such effective emissive channel in hCy-NO<sub>2</sub> is unusual for nitro compounds given that molecules with a nitro group frequently undergo highly efficient population transfer to the triplet manifold.<sup>35,36,58</sup> It has been established that such efficient nonradiative decay of the emissive states in most nitroaromatics is due to the presence of appropriate  $n$ - $\pi^*$  triplet “receiver” states near the energy of the fluorescent singlet which, in nitrated aromatics has a  $\pi$ - $\pi^*$  character.<sup>59</sup> Additionally, a nitric oxide photodissociation channel can contribute to the lack of fluorescence of typical nitrated compounds with an extended conjugation.<sup>60–64</sup>

In compound hCy-NO<sub>2</sub>, the high fluorescence yield is related to a state ordering between the singlet and triplet





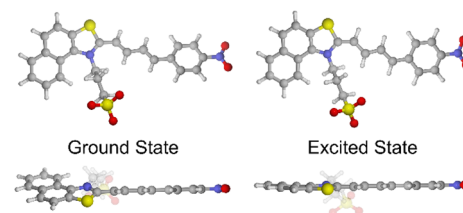
**Figure 4.** (a) hCy- $\text{N}_3$  density difference envelopes for excitation processes to the first ( $S_1$ ) and second ( $S_2$ ) singlet excited states. The isovalues are 0.002 (red) and  $-0.002$  (blue) au. (b) Detail of the hCy- $\text{N}_3$  optimized geometries at the ground and excited states. Bond distances and angles are presented in angstroms and degrees, respectively. The calculations were made at the CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)/PCM level of theory.



**Figure 5.** (a) Calculated vertical excitation energies for the ground state optimized geometry of hCy- $\text{NO}_2$ . (b)  $n$  molecular orbital involved in the  $T_5$  state and (c) HOMO and LUMO orbitals involved in the  $S_0 \rightarrow S_1$  electronic transition. All Kohn-Sham orbitals were calculated at the CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)/PCM level of theory.

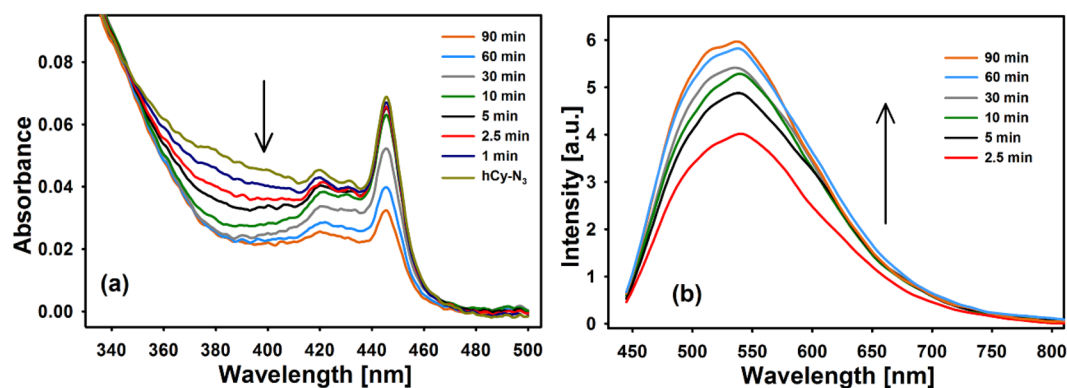
manifolds which impedes the coupling with a receiver triplet state. As can be seen in Figure 5, the push-pull nature of the system implies a significant stabilization of the first singlet excited state of hCy- $\text{NO}_2$ . In fact, this stabilization makes the potential  $n-\pi^*$  triplet receiver state lie more than 0.4 eV (calculated) above the first excited singlet (see  $n$  orbital in Figure 5a,b), making the intersystem crossing channel ineffective in this particular nitroaromatic.<sup>49</sup> The relevant Kohn-Sham orbitals are shown in Figure 5b,c. There, it can be seen that for hCy- $\text{NO}_2$  the HOMO-LUMO transition related to a degree of charge transfer character, which implies further stabilization in highly polar solvents like the ones considered in the present study.<sup>35,59</sup>

The molecular geometries of hCy- $\text{NO}_2$  from DFT and TDDFT calculations are shown in Figure 6. As can be seen, in the fluorescent state this molecule acquires a fully planar conjugated form. Such planarity improves the charge transfer character in this state. Furthermore, the coplanarity of the  $\text{NO}_2$  group with its aromatic ring is related to a lack of a nitric oxide dissociation channel, and a significant radiative rate.<sup>62</sup>



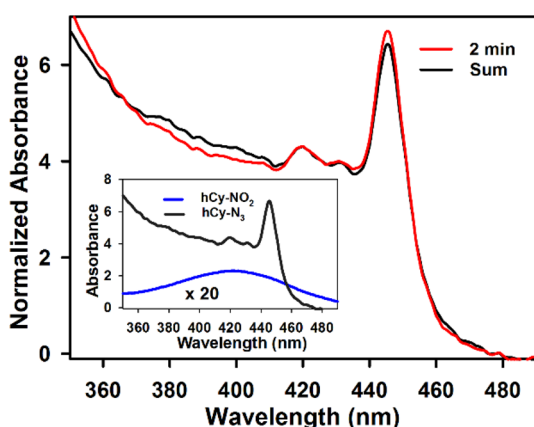
**Figure 6.** Optimized geometries for hCy- $\text{NO}_2$  at the ground and  $S_1$  excited state for the TDDFT CAM-B3LYP/6-311G++(d,p)/PCM level of theory.

Next, the photoconversion properties of the azide fluorogen are described. The absorption and emission spectra of 405 nm-irradiated hCy- $\text{N}_3$  solutions are shown in Figure 7. The absorption around 446 nm from the azide species shows a continuous decrease proportional to irradiation time, indicative of progressive photoinduced transformation. Also, a near isosbestic point is observed at 350 nm. As has been established previously, the nitrene intermediate formed from  $\text{N}_2$  release in azides, can in certain cases efficiently react with



**Figure 7.** Absorption (a) and emission (b) spectra of methanolic hCy-N<sub>3</sub> solutions at different irradiation times with 405 nm light. The excitation wavelength for the emission spectra was 435 nm.

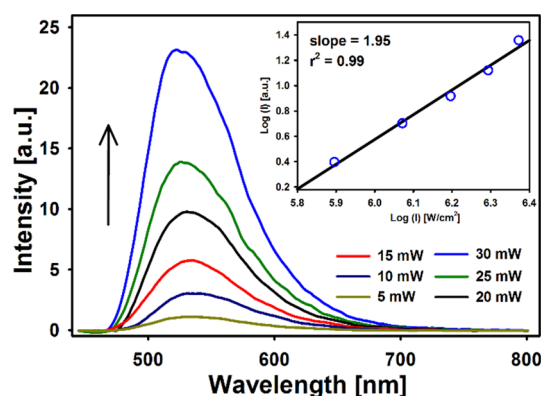
molecular oxygen to form the corresponding nitro compound.<sup>18</sup> In the present case, this was confirmed by the observation of a rapid accumulation of a new emission band centered at 537 nm which is fully consistent with hCy-NO<sub>2</sub> as shown in Figure 7b. Figure 8 shows that the resulting absorption spectrum after irradiation can be approximated by a weighted sum of the hCy-N<sub>3</sub> and the hCy-NO<sub>2</sub> spectra.



**Figure 8.** Absorption spectra of a reaction mixture after irradiation with 405 nm light for 2 min (red) and calculated (black, "Sum") from contributions of pure hCy-N<sub>3</sub> (0.96) and hCy-NO<sub>2</sub> (0.04). Inset: Weighted absorption spectra of hCy-NO<sub>2</sub> and hCy-N<sub>3</sub> used to approximate the observed spectrum.

The phototransformation of azides into nitro compounds has been observed for several other phototreated azides even in protic solvents as methanol or water.<sup>19</sup> It should be noticed that the spectral properties of the irradiated hCy-N<sub>3</sub> solutions are not consistent with a significant production of the amino species hCy-NH<sub>2</sub> from hydrogen abstraction reactions by the nitrene.<sup>17,18</sup> In fact, the hCy-NH<sub>2</sub> emission spectrum shows a maximum at 682 nm, which is far from the actual photoproduct's emission maximum.

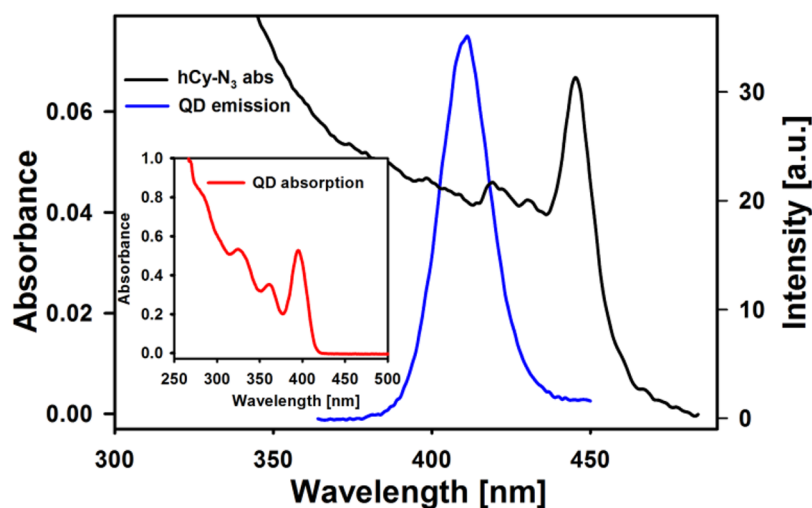
The 405 nm irradiated hCy-N<sub>3</sub> solutions were analyzed by HPLC-MS (ESI and TOF) and fluorescence lifetime measurements through the TCSPC technique in order to confirm the identity of the principal photoproducts (see Supporting Information, Photoproduct Identification section). The HPLC-MS results are in full agreement with the formation of the hCy-NO<sub>2</sub> chromophore after irradiation from the identification of the major peak in the chromatogram



**Figure 9.** Emission spectra of hCy-NO<sub>2</sub> produced in hCy-N<sub>3</sub> solutions after preparation with pulsed 800 nm irradiation. For the emission spectra, the excitation wavelength was 435 nm. Inset: product generation as a function of preceding femtosecond pulsed 800 nm irradiation average power.

at the same retention time as an hCy-NO<sub>2</sub> standard (Figure S2), and with a confirmed molecular ion at  $m/z$  481 and the ionic pair hCy-NO<sub>2</sub> + Na<sup>+</sup>,  $m/z$  503 (Figure S4). The accumulation of the nitro species and the presence of other nonfluorescent photoproducts can also be observed from the HPLC-MS (TOF) analysis of hCy-N<sub>3</sub> solutions at different irradiation times in the presence and absence of O<sub>2</sub> (Figure S6-S13). An additional photoproduct observed is the corresponding oxime (hCy-NH-OH), which can be formed from nitrene insertion reactions.<sup>65,66</sup> Nevertheless, the hCy-NH-OH product does not exhibit any measurable fluorescence,<sup>67,68</sup> nor absorbance in the visible region.

In addition to HPLC methods, we performed a series of emission lifetime measurements on hCy-N<sub>3</sub> solutions as a function of preceding 405 nm irradiation lapses. The results are included in Figure S5 and Table S1 of the Supporting Information. The excitation wavelength for TCSPC on the previously phototreated samples was 485 nm. This excitation wavelength allowed us to determine the characteristic emission pattern of the accumulating emissive photoproduct through the TCSPC technique without causing additional azide excitation. Figure S5 also includes a TCSPC trace from the independently synthesized hCy-NO<sub>2</sub>. Comparison of this trace with those from the previously irradiated hCy-N<sub>3</sub> solutions shows an excellent agreement from the earliest 405 nm irradiation times, and permitted us to confirm that the nitro form: hCy-NO<sub>2</sub> is the only emissive photoproduct



**Figure 10.** Overlapping of the absorption spectrum of hCy-N<sub>3</sub> with the CdS QD emission spectrum. Inset: Absorption spectrum of the CdS quantum dots used in this study.

that results from phototreatment (405 nm) of the hCy-N<sub>3</sub> solutions.

From detailed HPLC-MS analysis, it was verified that irradiation of deoxygenated azide samples produced a variety of UV-absorbing products, and only trace amounts of the nitro compound, confirming that this highly fluorescent species is formed from reactions with molecular oxygen. A more detailed description of the photoproducts in deoxygenated samples is included in the [Supporting Information](#).

The TDDFT calculations on hCy-N<sub>3</sub> suggested that the singlet with characteristics of an N<sub>2</sub> dissociative state was the second excited singlet. In order to ascertain the excitation photon energy dependence of the phototransformation of this azide, we performed experiments comparing the effects of 405 and 460 nm excitation on the phototransformation of hCy-N<sub>3</sub> under the same photon fluxes, net absorbances and irradiation times (see [Supporting Information](#)). From these experiments, it was established that excitation with 460 nm light, which corresponds with excitation at the first vibroelectronic feature of the spectrum, does not result in any appreciable transformation of hCy-N<sub>3</sub>. The yield for the photoproduction of the nitro fluorophore for 405 nm irradiation was clearly significant and was evaluated considering the solution absorbance and irradiation power and time. Quantification of the hCy-NO<sub>2</sub> concentration was made from emission measurements calibrated previously with standard solutions of pure hCy-NO<sub>2</sub> in the linear regime of the fluorescence intensity as a function of the sample's concentration relation (see [Supporting Information](#)). From this, the measured yield for nitro production is  $1.4 \times 10^{-4}$ . Such low yield is most likely due to the fact that the dissociation takes place in a higher lying state for this particular azide, implying that deactivation by internal conversion moves most of the population to the first excited singlet before N<sub>2</sub> release. Overall, the previous experiments also serve as evidence for the point that the N<sub>2</sub> dissociation in hCy-N<sub>3</sub> does not take place upon irradiation with photon energies that excite the azide to the first vibroelectronic transition (S<sub>1</sub>) and that the reactive channel is associated with a higher lying state.

The main objective of the present study was the development of a system capable of delivering a fluorophore

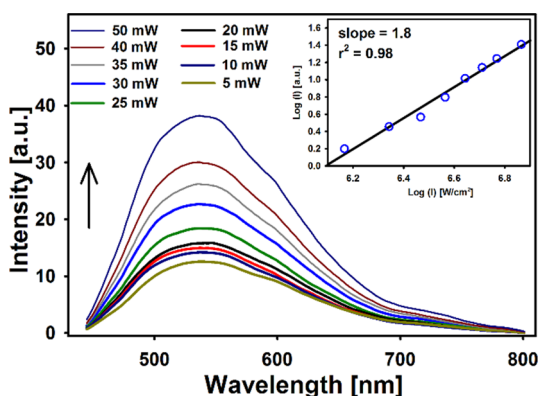
through two-photon absorption with near-infrared light. With the aim of demonstrating that the photodissociation of the azide group and subsequent reactions can be induced by nonlinear excitation, a set of hCy-N<sub>3</sub> solutions were irradiated with a focused 800 nm femtosecond pulse train ("preparation beam") of varying intensity with constant irradiation times. From the emission spectra of the previously irradiated hCy-N<sub>3</sub> solutions and product analysis, a clear increase in the concentration of the hCy-NO<sub>2</sub> species was observed as a function of increasing the intensity of the preparation laser beam ([Figure 9](#)).

The slope of the linear fit of the log-log plot (inset, [Figure 9](#)) nicely describes the quadratic dependence of the fluorescence intensity of the product generated as a function of preparation femtosecond irradiation power. This quadratic dependence implies that the nitro compound accumulation is due to nonlinear excitation.

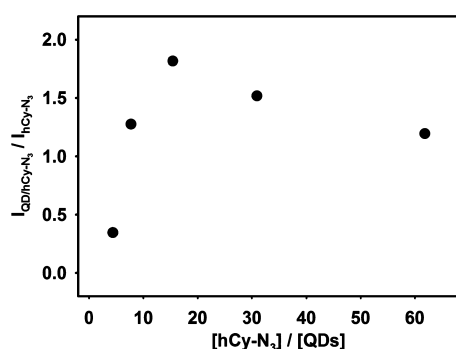
As mentioned before, due to their high atom densities, QDs possess large two-photon absorption (2PA) coefficients<sup>5,69,70</sup> and are able to transfer the respective exciton energy to the species attached to the surface.<sup>71-73</sup> This feature makes them suitable biphotonic antennas for our purpose. With the intention of testing this idea in the phototransformation of hCy-N<sub>3</sub>, appropriate nanocrystal CdS quantum dots (QDs) were chosen in order to enhance two-photon induced hCy-N<sub>3</sub> transformation. In [Figure 10](#), it is observed that CdS QDs with their first absorption peak at 400 nm and emission at 405–410 nm are appropriate to transfer excitation energy to the azide attached to the surface.

The results in [Figure 11](#) show that there is a clear relationship between irradiation intensity and the photoproduction of an emissive species. Again, from product analysis and identification of the emission spectra, the compound that accumulated was the nitro form. In the inset of [Figure 11](#), the linear fit for the log-log plot is observed. The slope value obtained from the regression gives good agreement with a two-photon absorption process.

Finally, a comparison between the results obtained for two-photon induced photodissociation experiments in the presence and in absence of CdS QDs is presented in [Figure 12](#). The study involved varying the relative amounts of the CdS QDs with respect to the hCy-N<sub>3</sub> azide. The maximum



**Figure 11.** Emission spectra of hCy-NO<sub>2</sub> produced from hCy-N<sub>3</sub> in the presence of CdS QDs previously irradiated at 800 nm as a function of the preparation pulse intensity. The excitation wavelength was 435 nm. Inset: Quadratic dependence of the nitro photoproduct generation: log of fluorescence intensity at 543 nm as a function of log of irradiation intensity.



**Figure 12.** Comparison between the emission intensity from hCy-NO<sub>2</sub> produced from hCy-N<sub>3</sub> 800 nm-irradiated solutions in the presence of different CdS quantum dot concentrations under the same conditions as the hCy-NO<sub>2</sub> emission from hCy-N<sub>3</sub>-only solutions ( $I_{\text{QD}/\text{hCy-N}_3}$  vs  $I_{\text{hCy-N}_3}$ ). The emission spectra were acquired with a 435 nm excitation wavelength.

photoproduct observed corresponds to an 80% increase in the nitro formation in comparison with the azide-only solution at the same azide concentration for the same preparation-irradiation time and intensity. This evidence shows the possibility of significantly improved 2PA properties of the hCy-N<sub>3</sub> azide by means of resonant energy transfer from the CdS nanocrystals acting as two-photon absorbing antennas.

## CONCLUSIONS

We synthesized and studied a two-photon activatable azide-fluorogen to fluorophore compound. The product generated by irradiation was identified as the corresponding nitro-compound from nitrene formation (N<sub>2</sub> dissociation) and reaction with dissolved molecular oxygen. This photoproduct is versatile and can lead to applications as an *in situ* formed fluorescent marker. From computational studies at the TDDFT level and the wavelength dependence of the product formation, we showed that the system undergoes N<sub>2</sub> dissociation from the second excited singlet state. It was demonstrated that the amount of photoproduct formation can be controlled by two-photon excitation and varying irradiation time or power of the illumination source. Our studies indicate that since the system can be controlled nonlinearly, it could

have advantages due to the spatial control of the fluorophore formation and the use of near-IR light to control its formation, as has been showed from our group in a different model for two-photon induced transformations.<sup>14</sup> The molecule proposed in this work could be used as a model to improve on its two-photon absorption properties. Explorations for its use in the evaluation of nitro-reductase activity are currently underway.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09446.

Detailed synthetic procedures, UV-vis spectra for nonirradiated hCy-N<sub>3</sub>, HPLC-MS data, TCSPC lifetime measurements, calculated electronic transitions for hCy-N<sub>3</sub>, wavelength dependence on phototransformation, and determination of photoproduct yield (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*(J.P.) E-mail: [jpeon@unam.mx](mailto:jpeon@unam.mx).

### ORCID

Rafael López-Arteaga: 0000-0001-8058-3469

Jorge Peon: 0000-0002-4571-5136

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

Authors acknowledge CONACyT-México (Grants CB 220392 and Fronteras de la Ciencia 179 and Ph.D. Scholarship 257981), and PAPIIT/DGAPA/UNAM (Grant IN212814) for financial support, and DGTIC-UNAM (Project SC16-1-IR-38) for computer time. Dr. Jesús Rodríguez-Romero is acknowledged for his valuable comments related to the synthetic procedures, Chem. Eng. Luis Velasco Ibarra (MS) and Dr. Francisco Javier Pérez Flores (MS) for spectrometric analysis used for the characterization of the compounds, and M Sc. Lucía del Carmen Márquez Alonso (HPLC-MS) and M Sc. Everardo Tapia Mendoza for their valuable help on the chromatographic analysis.

## REFERENCES

- (1) Basché, T.; Moerner, W. E.; Orrit, M.; Talon, H. Photon Antibunching in the Fluorescence of a Single Dye Molecule Trapped in a Solid. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1516–1519.
- (2) Grimm, J. B.; Heckman, L. M.; Lavis, L. D. The Chemistry of Small-Molecule Fluorogenic Probes. *Progress in Molecular Biology and Translational Science* **2013**, *113*, 1–34.
- (3) Chao, T.-Y.; Raines, R. T. Fluorogenic Label to Quantify the Cytosolic Delivery of Macromolecules. *Mol. BioSyst.* **2013**, *9*, 339–42.
- (4) Bechet, D.; Couleaud, P.; Frochet, C.; Viriot, M. L.; Guillemin, F.; Barberi-Heyob, M. Nanoparticles as Vehicles for Delivery of Photodynamic Therapy Agents. *Trends Biotechnol.* **2008**, *26*, 612–621.
- (5) Chou, K.-L.; Won, N.; Kwag, J.; Kim, S.; Chen, J.-Y. Femto-Second Laser Beam with a Low Power Density Achieved a Two-Photon Photodynamic Cancer Therapy with Quantum Dots. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 4584–4584.
- (6) Lee, H. L. D.; Lord, S. J.; Iwanaga, S.; Zhan, K.; Xie, H.; Williams, J. C.; Wang, H.; Bowman, G. R.; Goley, E. D.; Shapiro, L.; et al. Superresolution Imaging of Targeted Proteins in Fixed and

Living Cells Using Photoactivatable Organic Fluorophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15099–15101.

(7) Betzig, E.; Patterson, G. H.; Sougrat, R.; Lindwasser, O. W.; Olenych, S.; Bonifacino, J. S.; Davidson, M. W.; Lippincott-Schwartz, J.; Hess, H. F. Imaging Intracellular Fluorescent Proteins at Nanometer Resolution. *Science* **2006**, *313*, 1642–1645.

(8) Patterson, G.; Davidson, M.; Manley, S.; Lippincott-Schwartz, J. Superresolution Imaging Using Single-Molecule Localization. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 345–367.

(9) Rust, M. J.; Bates, M.; Zhuang, X. W. Sub-Diffraction-Limit Imaging by Stochastic Optical Reconstruction Microscopy (STORM). *Nat. Methods* **2006**, *3*, 793–795.

(10) van de Linde, S.; Sauer, M. How to Switch a Fluorophore: From Undesired Blinking to Controlled Photoswitching. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1076–1087.

(11) Zhu, L.; Zhu, M. Q.; Hurst, J. K.; Li, A. D. Q. Light-Controlled Molecular Switches Modulate Nanocrystal Fluorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8968–8970.

(12) Backlund, M. P.; Lew, M. D.; Backer, A. S.; Sahl, S. J.; Grover, G.; Agrawal, A.; Piestun, R.; Moerner, W. E. Simultaneous, Accurate Measurement of the 3D Position and Orientation of Single Molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 19087–92.

(13) Huang, B.; Jones, S. A.; Brandenburg, B.; Zhuang, X. Whole-Cell 3D STORM Reveals Interactions between Cellular Structures with Nanometer-Scale Resolution. *Nat. Methods* **2008**, *5*, 1047–52.

(14) Rodríguez-Romero, J.; Guarín, C. A.; Arroyo-Pieck, A.; Gutiérrez-Arzaluz, L.; López-Arteaga, R.; Cortés-Guzmán, F.; Navarro, P.; Peon, J. Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group through a Nonlinear Optical Process. *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 397–407.

(15) Yamanaka, M.; Smith, N. I.; Fujita, K. Introduction to Super-Resolution Microscopy. *Microscopy* **2014**, *63*, 177–192.

(16) Lord, S. J.; Conley, N. R.; Lee, H.-I. D.; Samuel, R.; Liu, N.; Twieg, R. J.; Moerner, W. A Photoactivatable Push–Pull Fluorophore for Single-Molecule Imaging in Live Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9204–9205.

(17) Lord, S. J.; Lee, H. L. D.; Samuel, R.; Weber, R.; Liu, N.; Conley, N. R.; Thompson, M. A.; Twieg, R. J.; Moerner, W. E. Azido Push–Pull Fluorogens Photoactivate to Produce Bright Fluorescent Labels. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14157–14167.

(18) Budyka, M. F. Photochemistry of Aromatic Azides and Nitrenes. *High Energy Chem.* **2007**, *41*, 176–187.

(19) Lee, M. K.; Williams, J.; Twieg, R. J.; Rao, J.; Moerner, W. Enzymatic Activation of Nitro-Aryl Fluorogens in Live Bacterial Cells for Enzymatic Turnover-Activated Localization Microscopy. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 220–225.

(20) Acuña, A. U.; Álvarez-Pérez, M.; Liras, M.; Coto, P. B.; Amat-Guerri, F. Synthesis and Photophysics of Novel Biocompatible Fluorescent Oxocenes and Azocenes in Aqueous Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16704–12.

(21) Budyka, M. F.; Oshkin, I. V. Theoretic Investigation of the Size and Charge Effects in Photochemistry of Heteroaromatic Azides. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2006**, *759*, 137–144.

(22) Kubicki, J.; Zhang, Y.; Vyas, S.; Burdzinski, G.; Luk, H. L.; Wang, J.; Xue, J.; Peng, H.-L.; Pritchina, E. A.; Sliwa, M.; et al. Photochemistry of 2-Naphthoyl Azide. An Ultrafast Time-Resolved UV–Vis and IR Spectroscopic and Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9751–9761.

(23) Blaudeck, T.; Zenkevich, E. I.; Abdel-Mottaleb, M.; Szwaykowska, K.; Kowanko, D.; Cichos, F.; Von Borczyskowski, C. Formation Principles and Ligand Dynamics of Nanoassemblies of CdSe Quantum Dots and Functionalised Dye Molecules. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 959–972.

(24) Peterson, M. D.; Jensen, S. C.; Weinberg, D. J.; Weiss, E. A. Mechanisms for Adsorption of Methyl Viologen on CdS Quantum Dots. *ACS Nano* **2014**, *8*, 2826–2837.

(25) Cui, L.; Zhong, Y.; Zhu, W.; Xu, Y.; Du, Q.; Wang, X.; Qian, X.; Xiao, Y. A New Prodrug-Derived Ratiometric Fluorescent Probe

for Hypoxia: High Selectivity of Nitroreductase and Imaging in Tumor Cell. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 928–931.

(26) Li, Z.; Gao, X.; Shi, W.; Li, X.; Ma, H. 7-((5-Nitrothiophen-2-yl) Methoxy)-3 H-Phenoxazin-3-One as a Spectroscopic Off–on Probe for Highly Sensitive and Selective Detection of Nitroreductase. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5859–5861.

(27) Palmer, D. H.; Mautner, V.; Mirza, D.; Oliff, S.; Gerritsen, W.; van der Sijp, J. R.; Hubscher, S.; Reynolds, G.; Bonney, S.; Rajaratnam, R.; et al. Virus-Directed Enzyme Prodrug Therapy: Intratumoral Administration of a Replication-Deficient Adenovirus Encoding Nitroreductase to Patients with Resectable Liver Cancer. *J. Clin. Oncol.* **2004**, *22*, 1546–1552.

(28) De Oliveira, I. M.; Bonatto, D.; Henriques, J. A. P. Nitroreductases: Enzymes with Environmental, Biotechnological and Clinical Importance. In *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*; Mendez-Vilas, A., Ed.; Formatex: 2010; Vol. 2, pp 1008–1019

(29) Kapetanovic, I. M.; Lyubimov, A. V.; Kabirova, E. V.; Kabirov, K. K.; Rasay, L.; Swezey, R.; Green, C.; Kopelovich, L. Effects of Bacterial and Presystemic Nitroreductase Metabolism of 2-Chloro-5-Nitro-N-Phenylbenzamide on Its Mutagenicity and Bioavailability. *Chem.-Biol. Interact.* **2012**, *197*, 16–22.

(30) Guo, T.; Cui, L.; Shen, J.; Zhu, W.; Xu, Y.; Qian, X. A Highly Sensitive Long-Wavelength Fluorescence Probe for Nitroreductase and Hypoxia: Selective Detection and Quantification. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10820–10822.

(31) Li, Z.; He, X.; Wang, Z.; Yang, R.; Shi, W.; Ma, H. In Vivo Imaging and Detection of Nitroreductase in Zebrafish by a New near-Infrared Fluorescence Off–on Probe. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *63*, 112–116.

(32) Budyka, M. F.; Biktimirova, N. V.; Gavriushova, T. N.; Kozlovskii, V. I. Azido Derivative of a Hemicyanine Dye with High Sensitivity to Visible Light. *Mendeleev Commun.* **2007**, *17*, 159–160.

(33) Burdzinski, G.; Hackett, J. C.; Wang, J.; Gustafson, T. L.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. Early Events in the Photochemistry of Aryl Azides from Femtosecond UV/Vis Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13402–13411.

(34) Gritsan, N.; Platz, M. *Photochemistry of Azides: The Azide/Nitrene Interface*; John Wiley & Sons: Hoboken: NJ, 2010; pp 311–372.

(35) López-Arteaga, R.; Stephansen, A. B.; Guarín, C. A.; Sølling, T. I.; Peon, J. The Influence of Push–Pull States on the Ultrafast Intersystem Crossing in Nitroaromatics. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9947–9955.

(36) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Peon, J. Role of Upper Triplet States on the Photophysics of Nitrated Polyaromatic Compounds: S1 Lifetimes of Singly Nitrated Pyrenes. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9782–9789.

(37) Jedrzejewska, B.; Kabat, J.; Pietrzak, M.; Paczkowski, J. Hemicyanine Dyes: Synthesis, Structure and Photophysical Properties. *Dyes Pigm.* **2003**, *58*, 47–58.

(38) Boyer, J. H.; Alul, H. Reduction of Vinylaromatic Nitro Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2136.

(39) Liang, T.; Schuster, G. Photochemistry of 3-and 4-Nitrophenyl Azide: Detection and Characterization of Reactive Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7803–7810.

(40) Budyka, M. F.; Biktimirova, N. V.; Gavriushova, T. N.; Laukhina, O. D.; Zemtsov, D. B. Photodissociation of 4-Azidopyridine and 4-Azidoquinoline in Neutral and Cationic Forms. *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *173*, 70–74.

(41) Magde, D.; Wong, R.; Seybold, P. G. Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields. *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 327–334.

(42) Jose, J.; Burgess, K. Benzophenoxazine-Based Fluorescent Dyes for Labeling Biomolecules. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11021–11037.

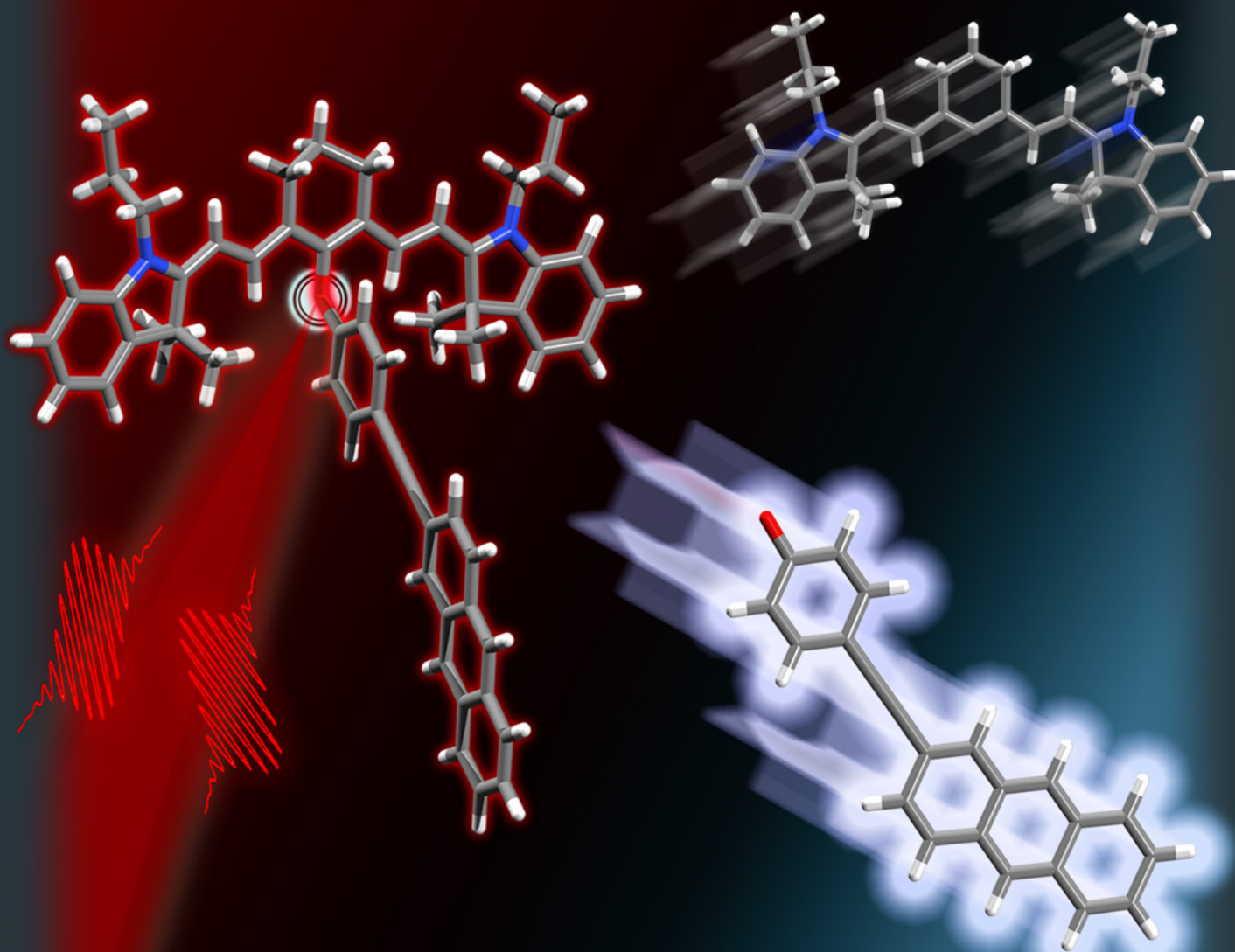
(43) O'Connor, D. *Time-Correlated Single Photon Counting*; Academic Press: 2012.

- (44) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*: Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (45) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- (46) Carloti, B.; Benassi, E.; Barone, V.; Consiglio, G.; Elisei, F.; Mazzoli, A.; Spalletti, A. Effect of the  $\pi$  Bridge and Acceptor on Intramolecular Charge Transfer in Push–Pull Cationic Chromophores: An Ultrafast Spectroscopic and TD-DFT Computational Study. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1440–1450.
- (47) Fukuhara, K.; Oikawa, S.; Hakoda, N.; Sakai, Y.; Hiraku, Y.; Shoda, T.; Saito, S.; Miyata, N.; Kawanishi, S.; Okuda, H. 9-Nitroanthracene Derivative as a Precursor of Anthraquinone for Photodynamic Therapy. *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 3869–73.
- (48) Lippert, A. R.; New, E. J.; Chang, C. J. Reaction-Based Fluorescent Probes for Selective Imaging of Hydrogen Sulfide in Living Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10078–10080.
- (49) Morales-Cueto, R.; Esquivelzeta-Rabell, M.; Saucedo-Zugazagoitia, J.; Peon, J. Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence up-Conversion. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 552–557.
- (50) Sklar, L. A.; Hudson, B. S.; Petersen, M.; Diamond, J. Conjugated Polyene Fatty Acids as Fluorescent Probes: Spectroscopic Characterization. *Biochemistry* **1977**, *16*, 813–819.
- (51) Zigmantas, D.; Hiller, R. G.; Yartsev, A.; Sundström, V.; Polívka, T. Dynamics of Excited States of the Carotenoid Peridinin in Polar Solvents: Dependence on Excitation Wavelength, Viscosity, and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5339–5348.
- (52) Christensen, R. L.; Enriquez, M. M.; Wagner, N. L.; Peacock-Villada, A. Y.; Scriban, C.; Schrock, R. R.; Polívka, T. s.; Frank, H. A.; Birge, R. R. Energetics and Dynamics of the Low-Lying Electronic States of Constrained Polyenes: Implications for Infinite Polyenes. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 1449–1465.
- (53) Rentsch, S.; Grummt, U.; Khetchinashwili, D. Comparison of the Photoisomerization and Relaxation Processes Studied by Time Resolved Spectroscopic Methods in Two Polymethine Dyes with the Same Polymethine Chromophore. *Laser Chem.* **1987**, *7*, 261–270.
- (54) Burdzinski, G. T.; Gustafson, T. L.; Hackett, J. C.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. The Direct Detection of an Aryl Azide Excited State: An Ultrafast Study of the Photochemistry of para- and ortho-Biphenyl Azide. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13764–13765.
- (55) Wang, J.; Kubicki, J.; Burdzinski, G.; Hackett, J. C.; Gustafson, T. L.; Hadad, C. M.; Platz, M. S. Early Events in the Photochemistry of 2-Naphthyl Azide from Femtosecond UV/Vis Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations: Direct Observation of a Very Short-Lived Singlet Nitrene. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7581–7586.
- (56) Aquino, D.; Schönle, A.; Geisler, C.; Middendorff, C. V.; Wurm, C. a.; Okamura, Y.; Lang, T.; Hell, S. W.; Egner, A. Two-Color Nanoscopy of Three-Dimensional Volumes by 4pi Detection of Stochastically Switched Fluorophores. *Nat. Methods* **2011**, *8*, 353–359.
- (57) Bossi, M.; Fölling, J.; Belov, V. N.; Boyarskiy, V. P.; Medda, R.; Egner, A.; Eggeling, C.; Schönle, A.; Hell, S. W. Multicolor Far-Field Fluorescence Nanoscopy through Isolated Detection of Distinct Molecular Species. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2463–2468.
- (58) Plaza-Medina, E. F.; Rodríguez-Córdoba, W.; Morales-Cueto, R.; Peon, J. Primary Photochemistry of Nitrated Aromatic Compounds: Excited-State Dynamics and NO $\cdot$  Dissociation from 9-Nitroanthracene. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.
- (59) Collado-Fregoso, E.; Zugazagoitia, J. S.; Plaza-Medina, E. F.; Peon, J. Excited-State Dynamics of Nitrated Push–Pull Molecules: The Importance of the Relative Energy of the Singlet and Triplet Manifolds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13498–13508.
- (60) Zugazagoitia, J. S.; Almora-Díaz, C. X.; Peon, J. Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.
- (61) El-Sayed, M. Spin–Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- (62) Callari, F. L.; Sortino, S. Amplified Nitric Oxide Photorelease in DNA Proximity. *Chem. Commun.* **2008**, 1971–3.
- (63) He, Y.; Gahlmann, A.; Feenstra, J. S.; Park, S. T.; Zewail, A. H. Ultrafast Electron Diffraction: Structural Dynamics of Molecular Rearrangement in the NO Release from Nitrobenzene. *Chem. - Asian J.* **2006**, *1*, 56–63.
- (64) Hishikawa, K.; Nakagawa, H.; Furuta, T.; Fukuhara, K.; Tsumoto, H.; Suzuki, T.; Miyata, N. Multiple Bond-Conjugated Photoinduced Nitric Oxide Releaser Working with Two-Photon Excitation. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 302–5.
- (65) Moss, R. A.; Platz, M. S.; Jones, M., Jr *Reactive Intermediate Chemistry*. John Wiley & Sons: 2004.
- (66) Torimoto, N.; Shingaki, T.; Nagai, T. Photolysis of Ethyl Azidoformate in Ethers and in Alcohols. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1517–1521.
- (67) Yu, S.-Y.; Hsu, C.-Y.; Chen, W.-C.; Wei, L.-F.; Wu, S.-P. A Hypochlorous Acid Turn-on Fluorescent Probe Based on HOCl-Promoted Oxime Oxidation and Its Application in Cell Imaging. *Sens. Actuators, B* **2014**, *196*, 203–207.
- (68) Cheng, X.; Jia, H.; Long, T.; Feng, J.; Qin, J.; Li, Z. A “Turn-on” Fluorescent Probe for Hypochlorous Acid: Convenient Synthesis, Good Sensing Performance, and a New Design Strategy by the Removal of C=N Isomerization. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11978–11980.
- (69) Vivas, M. G.; Cury, J. F.; Schiavon, M. A.; Mendonca, C. R. Two-Photon Absorption of ZnS Quantum Dots: Interpreting the Nonlinear Spectrum. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8530–8535.
- (70) Han, T. T.; Fu, Y.; Ågren, H. Dynamic Photon Emission from Multiphoton-Excited Semiconductor Quantum Dots. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 093703.
- (71) Rogach, A. L.; Klar, T. a.; Lupton, J. M.; Meijerink, A.; Feldmann, J. Energy Transfer with Semiconductor Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1208–1208.
- (72) Sadhu, S.; Patra, A. A Brief Overview of Some Physical Studies on the Relaxation Dynamics and Förster Resonance Energy Transfer of Semiconductor Quantum Dots. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2641–2653.
- (73) Tani, T.; Horiuchi, H.; Oda, M.; Usukura, E.; Sakai, H.; Ohtaki, A.; Yohda, M. Energy Transfer in Hybrid CdSe Quantum Dots Vs. Labelled Molecular Chaperone Systems by Imaging Microscopy. *Phys. Status Solidi C* **2009**, *6*, 912–915.

CHEMISTRY OF LIGHT INTERACTION

# CHEMPHOTOCHEM

ACROSS THE WHOLE SPECTRUM



9/2017

**Front Cover:**

*J. Peon and co-workers*

Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group Through a Nonlinear Optical Process

A Journal of



WILEY-VCH

[www.chemphotochem.org](http://www.chemphotochem.org)

# Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group Through a Nonlinear Optical Process



Prof. Jorge Peon



Prof. F. Cortés-Guzmán



Dr. J. Rodríguez-Romero



R. López-Arteaga, A. Arroyo-Pieck, M. González-Gutiérrez, L. Muñoz-Rugeles, D. Hernández-Melo, A. Cadena-Cañedo, B. González-Cano, L. Gutiérrez-Arzaluz, C. A. Guarín (left to right)



http://  
www.iquimica.unam.mx/  
english/

The front cover artwork is provided by members of the Instituto de Química at Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). The image represents a spatially localized photochemical cleavage induced by two-photon absorption of NIR ultra-short laser pulses. A highly fluorescent species is formed in the process. Read the full text of the Article at 10.1002/cptc.201700076.

## What is the most significant result of this study?

The demonstration of a spatially controlled photorelease induced by nonlinear optical processes. Also, the design of a molecular system that consists of a protecting photo-removable group and a highly fluorescent species.

## What prompted you to investigate this topic?

Our long-term objective is the development of molecular systems that take advantage of key spectroscopic properties such as high two-photon absorption coefficients and long-lived higher excited states to activate chromophores with spatial control.

## Does the research open other avenues that you would like to investigate?

This scheme will allow us to design diverse and more efficient systems that can be activated through nonlinear optical processes. A foreseeable application would be to obtain visible-emitting fluorophores through the detachment of the photo-removable protecting group and the use of these systems in super-resolution microscopies.

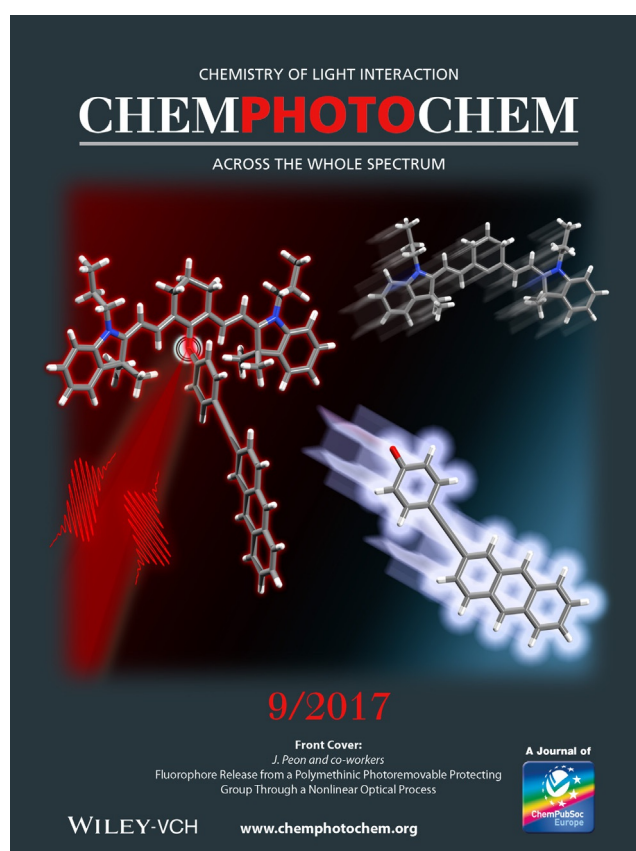
## What other topics are you working on at the moment?

In our research group, we resolve ultrafast fluorescence signals to unveil the excited state dynamics of diverse species, from relevant biological molecules to new systems designed as sensors. The aim is to understand the factors that are involved in their excited state deactivation kinetics and how to manipulate them to promote channels such as energy or charge transfer.

## Acknowledgments

We acknowledge financial support from CONACyT, México: grants: 220392 and "Fronteras de la Ciencia" 179; from PAPIIT

UNAM Grant IN212814. We also thank DGTIC-UNAM projects SC15-1-IG-36 and SC16-1-IR-38 for computer time.





# Fluorophore Release from a Polymethinic Photoremovable Protecting Group Through a Nonlinear Optical Process

Jesús Rodríguez-Romero, Cesar A. Guarin, Andres Arroyo-Pieck, Luis Gutiérrez-Arzaluz, Rafael López-Arteaga, Fernando Cortés-Guzmán, Pedro Navarro, and Jorge Peon<sup>\*[a]</sup>

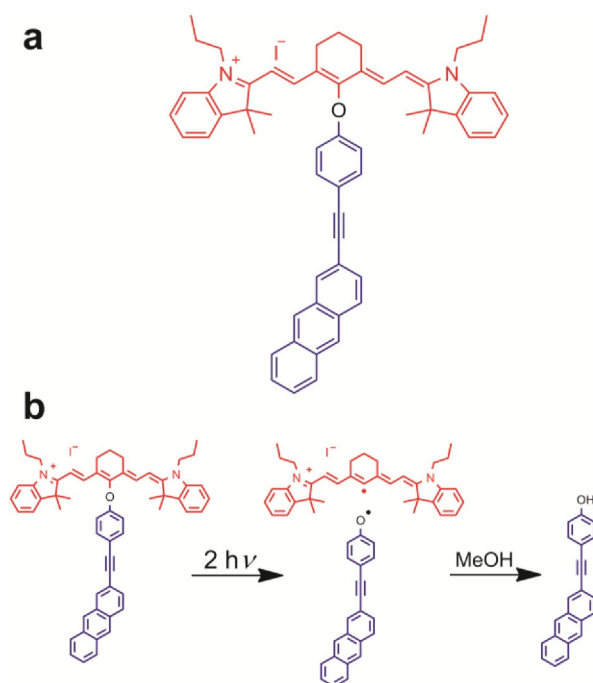
Triggering the release of chemical species through the use of light is crucial for modern microscopy applications, such as single-molecule localization and, in general, in the regulation of molecular effectors. Herein, we demonstrate a nonlinear-optical scheme for the control of photorelease. Our system consists of a two-photon-absorbing photoremovable protecting group (PPG) bonded to a second chromophore which undergoes photo-induced detachment and activation upon excitation with  $\lambda = 850$  nm femtosecond pulses. The two-photon

PPG section consists of a cyanine-type dye, and the releasable section is a highly fluorescent derivatized anthracene chromophore bonded to the cyanine through a photolabile etheric-*meso*-carbon bond. This method allows for the release of a fluorophore following a spatially localized two-photon excitation event. Both the excitation energy and the long lifetime of the upper excited states of the PPG chromophore are thought to be involved in the release process.

## 1. Introduction

Molecules which can be activated or modified by photochemical reactions have found important applications in recent years. For example, light-controlled conversions form the basis of several techniques in single-molecule localization microscopies where photo-induced processes form a small concentration of fluorophores, making it possible to spatially localize molecules at the single emitter level.<sup>[1]</sup> In addition, photochemistry is the functional basis of diverse nanoscopic machines in which the molecular structure or properties can be manipulated through isomerization or dissociation reactions.<sup>[2]</sup> There are several key design variables and working concepts that are involved in photocontrolled molecular systems.<sup>[3]</sup> In these systems, it can be highly desirable for the molecular effectors to be controlled through a nonlinear optical event.<sup>[4]</sup> The light intensity dependence of such processes implies that the effect (such as a photoreaction or photorelease) will be localized in a small two-photon excitation volume which, through the use of appropriate microscope objectives, can be as small as one femtoliter.<sup>[5]</sup> Efforts have been made towards the development of two-photon stimuli-responsive systems.<sup>[3,4]</sup> These developments have been mainly focused on their use in uncaging and deprotection reactions.<sup>[3j,4g]</sup> Frequently, these systems have been based on direct extensions of the single-photon process-

es.<sup>[4]</sup> Herein, we describe a new molecular design which allows for fluorophore activation through the participation of a two-photon near-IR-absorbing cyanine-type photoremovable protecting group (PPG). By employing this design strategy, the highly localized release of a fluorescent species through a nonlinear optically induced dissociation process can be realized.



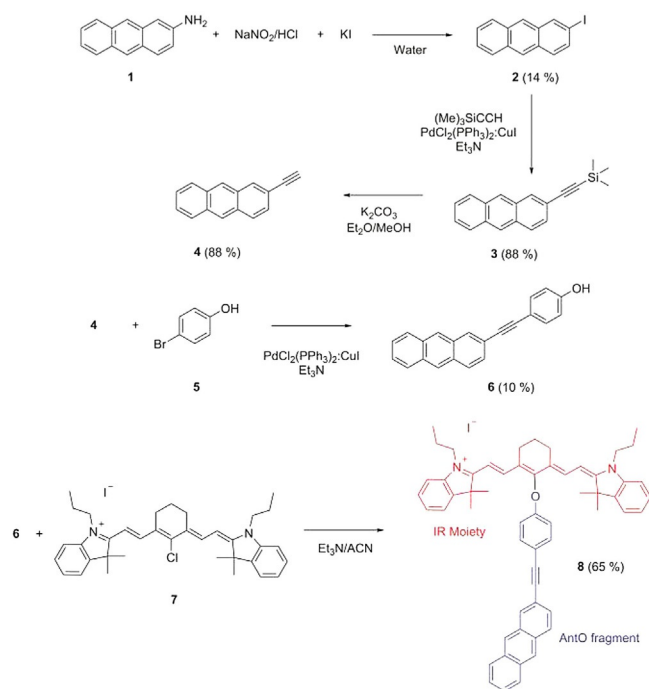
**Figure 1.** a) Molecular structure of AntOIR. The heptamethine cyanine dye (IR moiety, red) acts as a two-photon photolabile protecting group which triggers the photorelease process (b). The anthracenic derivative (AntO fragment, blue) serves as the photoreleasable moiety.

[a] Dr. J. Rodríguez-Romero, Dr. C. A. Guarin, A. Arroyo-Pieck, L. Gutiérrez-Arzaluz, R. López-Arteaga, Prof. F. Cortés-Guzmán, Dr. P. Navarro, Prof. J. Peon  
Instituto de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria  
Ciudad de México, 04510 (México)  
E-mail: jpeon@unam.mx

Supporting Information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/cptc.201700076>.

We demonstrate this phenomenon with the construction of a molecule made of two sections which are covalently linked and act together for the photoliberation event. The molecular structure of the prototype molecule (AntOIR) is shown in Figure 1 a.

AntOIR (denoted compound **8** in Scheme 1) consists of an extended heptamethine cyanine dye derived from the commercial dye IR-780 (**7** in Scheme 1). This molecular section is the biphotonic PPG group and is denominated "IR" hereafter (represented in red in Figure 1 a). The IR section is directly bonded through an ether functionality to an anthracenylethynylphenyloxo fragment (denoted the AntO section, drawn in blue in Figure 1 a).



Scheme 1. Synthesis of AntOIR (**8**).

The precursor cyanine dye (IR-780 chromophore) has a significant two-photon-absorption (2PA) cross-section which allows for non-linear light absorption. As we show in this contribution, following two-photon excitation with infrared pulses ( $\lambda = 850$  nm), the AntO' fragment undergoes photorelease from the PPG (IR moiety), and following a hydrogen-abstraction process, yields the highly fluorescent anthracenylethynylphenol (AntOH, see Figure 1 b). After localized release of the molecular fragment, the AntOH chromophore can be excited to its  $S_1$  state with  $\lambda = 340$  to 410 nm light to localize and/or follow the photoreleased fluorescent section of the molecule. Furthermore, TDDFT calculations were performed on AntOIR to understand the excited-state ether-bond cleavage and other spectroscopic results.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Design and Preparation of a Two-Photon-Activatable Compound

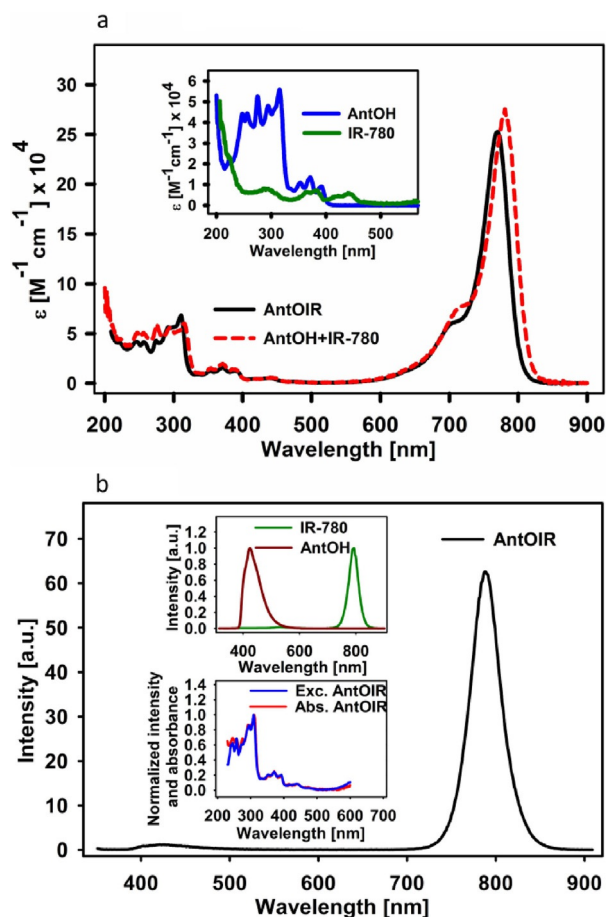
Scheme 1 shows the method used for the preparation of AntOIR (**8**). Compound **2** was synthesized employing a previously reported.<sup>[6]</sup> Iodination of **1** was carried out by diazotization of 2-aminoanthracene through treatment with  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$ . The corresponding diazonium salt was reacted with KI to afford compound **2**. Subsequent treatment of compound **2** with ethynyltrimethylsilane under typical Sonogashira cross-coupling conditions produced compound **3**. Then, the deprotection reaction of **3** to obtain **4** was carried out with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in a MeOH/ $\text{Et}_2\text{O}$  50:50 v/v solvent mixture. A Sonogashira cross-coupling reaction of compound **4** and 4-bromophenol using  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  as catalyst, CuI as co-catalyst and  $\text{Et}_3\text{N}$  as solvent, afforded compound **6**. Compound **8** was prepared through an O-alkylation reaction between **6** and **7** in the presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  and acetonitrile as base and solvent, respectively. The structures of compounds **2**, **6** and **8** were established by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  and two-dimensional (COSY, HSQC and HMBC) NMR spectra, mass spectrometry, infrared spectroscopy and elemental analysis.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of compounds **2**, **6** and **8** are shown in the Supporting Information. Surprisingly, at present, there are no NMR experimental data for iodinated derivative **2**. Although several *meso*-substituted heptamethine cyanine systems have been synthesized,<sup>[7]</sup> to our knowledge this is the first one designed to show photorelease after 2PA.

During the synthesis of AntOIR it was clear that a protruding section, like the ethynylphenol section attached to the anthracene moiety, was needed for the AntOIR formation reaction (**7** to **8**) to take place with significant yield. More importantly, the AntOIR design implies that the AntO' fragment to be released is stabilized by a conjugated system which involves the phenyl ring, the ethynyl group and the anthracenic ring system. Such a conjugation design permits an important stabilization of the fragment (tentatively a radical), and thereby, a certain facility to (photochemically) dissociate the respective etheric bond.

### 2.2. Steady-State Spectroscopy and TDDFT Studies

The UV/Vis absorption spectrum of AntOIR is presented in Figure 2 a. The spectrum of this molecule corresponds with the simple arithmetic sum of the spectra of cyanine IR-780 and that of AntOH (compounds **7** and **6** respectively, see Scheme 1). This indicates that when these two sections are bonded through an ether-type bond, the electronic conjugation remains localized on either section of the molecule, implying that both sections can be considered as individual chromophores.

Calculations at the TDDFT level were performed to visualize and corroborate the conjugation independence between the cyaninic PPG section (IR) and the anthracene derivative section (AntO) in AntOIR. The calculations show that for a given transition, the occupied and virtual Kohn–Sham orbitals involved in the excitation are localized at either the IR section (PPG), or at

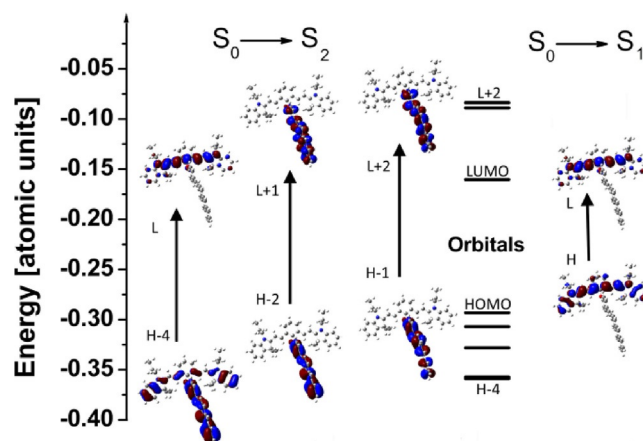


**Figure 2.** a) UV/Vis absorption spectrum of AntOIR (black line) and the sum of the absorption coefficient spectra of cyanine IR-780 and AntOH (dashed red line). Inset: Absorption spectra of AntOH (blue line) and cyanine IR-780 (green line) in the UV region. b) Fluorescence emission spectrum of AntOIR (black line). Upper inset: Fluorescence emission spectra of AntOH (brown line) and cyanine IR-780 (green line). Lower inset: Excitation (Exc.) and absorption (Abs.) spectra of compound AntOIR in the  $\lambda = 200$  to 600 nm region.

the AntO fragment of the molecule (see Table 1 and Figure 3). The conjugation independence in AntOIR is consistent with the steady-state spectroscopic results (see also below).

It is important to notice that the independence of the chromophoric sections in AntOIR is crucial for the design concept presented here. From the literature, it is known that cyanines similar to IR-780 (the chromophore which acts as the two-photon PPG) have significant nonlinear-optical cross-sections. In particular, for this kind of chromophore, their 2PA properties

Table 1. Localization and contribution of orbitals involved in transitions to excited states $S_1$ and $S_2$ .			
Transition	Orbitals	Contribution	Localization
$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO $\rightarrow$ LUMO	0.69205	IR to IR
$S_0 \rightarrow S_2$	HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO	-0.16476	AntOIR to IR
	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO + 1	-0.40799	AntO to AntO
	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO + 2	-0.51985	AntO to AntO



**Figure 3.** Molecular Kohn–Sham orbitals. The diagram shows the molecular orbitals involved in the corresponding electronic transitions from the ground state ( $S_0$ ) to the first ( $S_1$ ) and second ( $S_2$ ) singlet excited states of AntOIR.

are related to their symmetry.<sup>[4d–f,8]</sup> Joining the two sections (AntO and IR) at the *meso*-carbon through an ether functionality avoids changes in the conjugation pattern which are known to occur when cyanine dyes are substituted at the *meso* position with amino groups. The latter would, in turn, modify the 2PA properties.<sup>[9]</sup>

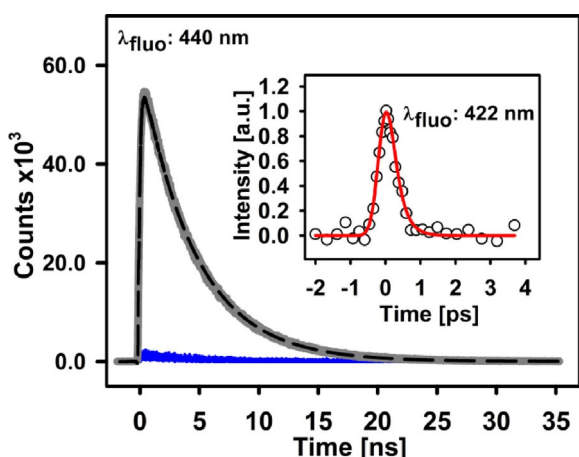
Next, we describe in more detail how the absorption spectrum of AntOIR is composed of features from both chromophores. In the near-infrared region, the absorption spectrum shows a single band centered at  $\lambda = 770$  nm, typical of heptamethine cyanines (Figure 2a).<sup>[10]</sup> From a comparison between the spectra of IR-780 and AntOIR, the region between 400 and 450 nm shows small absorption signals ( $\epsilon \leq 6000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) that can be directly assigned to the second and third singlet excited states of the cyanine chromophore.<sup>[11]</sup> Similarly, the region below  $\lambda = 400$  nm is dominated by a series of progressions due to excited states localized at the AntO section. The latter is clear from a direct comparison with the spectrum of AntOH which shows two prominent band groups, one centered at 370 nm, and the other at 275 nm (Figure 2a, inset).

On the other hand, the fluorescence spectrum of AntOIR upon single-photon excitation shows a distinct interplay between the two fragments. The results are shown in Figure 2b. The emission spectrum of AntOIR shows a large single band centered at  $\lambda = 785$  nm. Importantly, the fluorescence spectrum of AntOIR is practically independent of excitation wavelength. Only when excited below  $\lambda = 400$  nm, the fluorescence spectrum shows a faint emission between 400 and 450 nm, which amounts to less than 1% of the sample's emission. The corresponding emission spectra of AntOH and IR-780 are shown in the upper inset of Figure 2b. AntOH shows a single, slightly structured band centered at  $\lambda = 424$  nm, whereas IR-780 shows a single band centered at 796 nm. The excitation spectrum of AntOIR is included in the lower inset of Figure 2b (with detection at 820 nm). The excitation trace overlaps with the absorption spectrum indicating an excitation-independent emission yield at  $\lambda = 820$  nm (emission from the IR moiety). As elaborat-

ed in more detail in Section 2.3, the emission properties of AntOIR are consistent with a quantitative energy-transfer-type process occurring between the two molecular sections upon excitation below 400 nm.

### 2.3. Time-Resolved Fluorescence Measurements

Results using the time correlated single photon counting (TCSPC) technique detecting emission at  $\lambda = 440$  nm for AntOH and AntOIR are shown in Figure 4. Upon excitation at 405 nm, AntOH is shown to demonstrate a long-lived emission, with a lifetime of 4.5 ns, corresponding to a measured quantum yield of 0.7.



**Figure 4.** TCSPC measurements of AntOIR (blue line) and AntOH (gray line); a convoluted exponential fit is included as a dashed black line;  $\lambda_{\text{exc}} = 405$  nm. Inset: Femtosecond fluorescence up-conversion trace for AntOIR methanolic solutions; data (black circles) and convoluted fit (red line). Excitation wavelength:  $\lambda_{\text{exc}} = 390$  nm.

On the other hand, excitation in the region dominated by the anthracenylethynylphenoxo chromophore in AntOIR results in a short-lived emission at 440 nm. This measurement is much clearer using the femtosecond fluorescence up-conversion technique and the results for excitation at  $\lambda_{\text{exc}} = 390$  nm on AntOIR are shown in Figure 4, inset. For AntOIR, the emission at  $\lambda = 422$  nm is well resolved by this method, yielding a mono-exponential decay time of  $250 \pm 50$  fs (see Figure S1 in the Supporting Information for detection at 460 and 480 nm). These results, together with the excitation spectrum of AntOIR in Figure 2b, are consistent with an ultrafast energy-transfer process (from the AntO section to the IR section) with a characteristic time of less than 0.3 ps.<sup>[12]</sup>

The monophotonic excited-state properties of AntOIR can be summarized by the following mechanism: An electronic excitation in the ultraviolet region which directly produces excited states localized at the IR moiety for the most part undergo internal conversion to the first singlet excited state localized in the same section, producing emission with a quantum yield of 0.05 and with an excited-state lifetime of  $0.89 \pm 0.03$  ns (Figure S2). When an electronic excitation produces states localized

in the AntO chromophore (a more probable event, due to the larger oscillator strength of the anthracenic moiety in the UV region), the locally excited emission decays in less than 0.3 ps, which is a four orders of magnitude shorter lifetime than AntOH. Given the excitation spectrum described previously, these results indicate an efficient energy-transfer process that results in the formation of the first singlet excited state of the cyanine section. The most important fact from this description is that upon direct linear excitation at the absorption bands of the AntO fragment, only very faint and short-lived emission is produced in the region of 400 to 450 nm due to an ultrafast energy-transfer process from the locally excited states to the IR component. In other words, with this mechanism the AntOIR compound avoids photochemistry by dissipating the excess energy through transfer and relaxation processes.

### 2.4. Photorelease Experiments

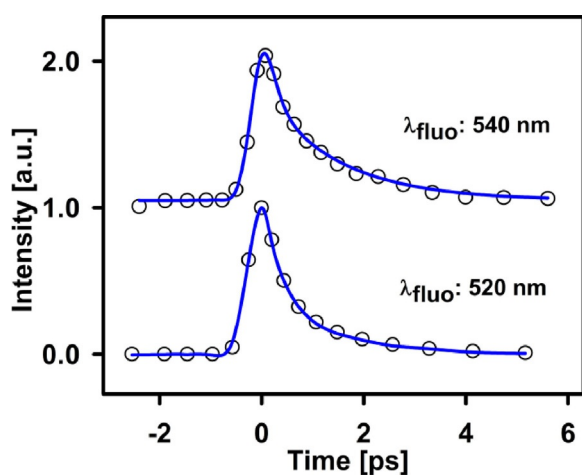
The workings of this system depend on the 2PA properties of the cyanine PPG in AntOIR. To verify such properties, we measured the 2PA cross-section of the precursor cyanine IR-780. This was achieved by comparing the steady-state emission upon interaction with a 850 nm pulse train against the emission of the well-known standard Rhodamine B (rhoB), using Equation (1):

$$\delta_{\text{IR-780}} = \frac{C_{\text{rhoB}} \cdot F_{\text{IR-780}} \cdot \Phi_{\text{rhoB}}}{C_{\text{IR-780}} \cdot F_{\text{rhoB}} \cdot \Phi_{\text{IR-780}}} \delta_{\text{rhoB}} \quad (1)$$

where  $C_{\text{IR-780}}$  is the concentration of the IR-780 solution,  $C_{\text{rhoB}}$  is the concentration of rhoB,  $F_{\text{IR-780}}$  and  $F_{\text{rhoB}}$  are the integrated fluorescence intensities of the respective solutions and  $\Phi_{\text{rhoB}}$  and  $\Phi_{\text{IR-780}}$  are the fluorescence quantum yields of the respective compounds. The 2PA cross-section ( $\delta_{\text{rhoB}}$ ) for rhoB at 850 nm is 180 GM.<sup>[13]</sup> The emission quantum yield of IR-780 has been reported previously as 0.076.<sup>[14]</sup> The 2PA measurement is described in detail in the Supporting Information; briefly, Ti:Sapphire laser pulses were focused to a peak intensity of  $5.3 \times 10^9 \text{ W cm}^{-2}$  into  $10^{-5}$  M solutions of IR-780. The quadratic dependence of the emission as a function of the excitation pulse energy was verified (Figure S4). The 2PA cross-section measured for cyanine IR-780 was  $460 \pm 70$  GM at the excitation wavelength of 850 nm (Table S1). This is a significant value and more than enough to produce nonlinear-optical excitation of this chromophore in AntOIR. As a comparison, other similar cyanine dyes with two or more methinic groups, such as PD 2350, PD 2646, PD 2630, PD 2093 and PD 824 (see Ref. [4e]) or TC5 and 4QC3 (see Ref. [8c]), have 2PA cross-sections between 100 and 2500 GM. The 850 nm wavelength was chosen to eliminate any contribution from single-photon excitation since it was verified that linear absorption processes can exist at wavelengths below 820 nm due to tail-absorption of the first transition.

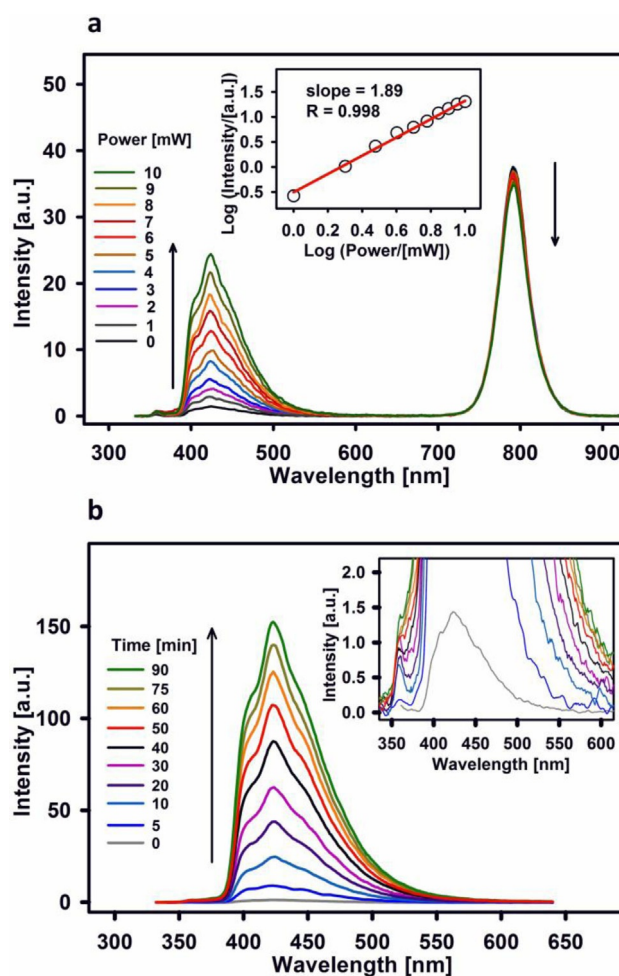
As described in previous reports,<sup>[4d-f,8a,c,15]</sup> cyanine dyes with the appropriate symmetry in the upper excited state  $S_2$  have large nonlinear absorption. Also, we recently reported that the

second singlet excited state of these systems are atypically long-lived. This was explained through the energy gap law implying relatively small internal conversion ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) rates of the order of  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[8c]</sup> As stated, the AntOIR system was developed considering the cyanine section as a two-photon-absorbing PPG. The properties mentioned in the previous paragraph demonstrate such features, but also, the long lifetime of the  $S_2$  on the cyanine may be critical for the workings of this system which is designed to photodissociate a highly fluorescent fragment after nonlinear excitation. In fact, for cyanine IR-780, the decay of the  $S_2$  state (excitation at wavelengths longer than 450 nm) was determined through femtosecond fluorescence up-conversion measurements, giving an average lifetime of  $1.4 \pm 0.2 \text{ ps}$  (see Table S2). Such an upper-state lifetime is one to two orders of magnitude slower than in typical organic chromophores. Decay curves for the upper excited state  $S_2$  of cyanine IR-780 are shown in Figure 5.



**Figure 5.** Femtosecond fluorescence up-conversion results for IR-780 for the decay of the higher lying  $S_2$  excited state. Data (circles) and fits (blue lines). The excitation wavelength was  $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$ . The detection wavelengths are indicated and correspond to a spectral region for  $S_2$  spontaneous emission.

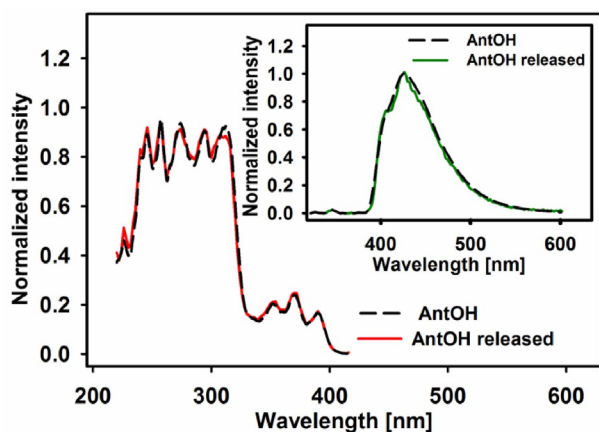
In relation to the main objective of this study, that is, the photorelease experiments, we recorded the steady-state emission spectra from  $10^{-6} \text{ M}$  solutions of AntOIR that were previously irradiated for 1 min with focused 850 nm femtosecond “preparation” pulses of varying energies. These results are shown in Figure 6a. The figure shows the full spectrum of the emission from these samples, including the band at  $\lambda = 785 \text{ nm}$  which arises from the emission from the  $S_1$  state of the IR-780 moiety upon 310 nm excitation. It can be noted that the emission at 424 nm clearly increases as higher energy 850 nm preparation pulses are used, while the signal at 785 nm only shows minor changes. The steady-state emission at 424 nm of the near-infrared-irradiated samples in Figure 6 shows a clear nonlinear dependence as a function of the 850 nm preparation pulse energies. This is shown in the inset of Figure 6a, where the slope from the log–log plot indicates that the formation of the 424 nm emitting species is due to a two-photon process. The accumulation of the fluorescent



**Figure 6.** Fluorophore photoreleased from AntOIR as a function of power or time. a) Increase of fluorescence in the  $\lambda = 390$  to 550 nm region as a function of prior irradiation energy with “preparation” femtosecond pulses. The inset shows a log–log plot for the power dependence of the 424 nm emission as a function of the preparation pulse train energy. b) Increase of fluorescence in the  $\lambda = 390$  to 550 nm region as a function of preparation irradiation time with femtosecond laser pulses. Inset: Expanded portion showing the small amount of fluorescence exhibited by the solution previous to the 850 nm preparation laser irradiation (due to emission prior to AntO-to-IR energy transfer in AntOIR, for samples without preparation irradiation).

product as a function of 850 nm irradiation time is included in Figure 6b. From such experiments, it is clear that a significant yield of the 424 nm emitting photoproduct can be obtained from previous near-infrared irradiation with a focused 850 nm pulse train.

As we show in detail in the Supporting Information, AntOIR solutions left in the dark show no accumulation of the fluorescence at 424 nm (Figure S5), and neither do solutions irradiated with an equivalent power of a HeNe laser (633 nm), which only excites the  $S_1$  state of the IR moiety (Figure S6). It should also be noticed that when cyanine IR-780 solutions are irradiated under the same conditions as those for AntOIR (focused femtosecond laser pulses of 850 nm, up to 1 mW), they do not show photochemical degradation (Figure S7). These results indicate that IR-780 (two-photon PPG) is photochemically stable under these conditions.



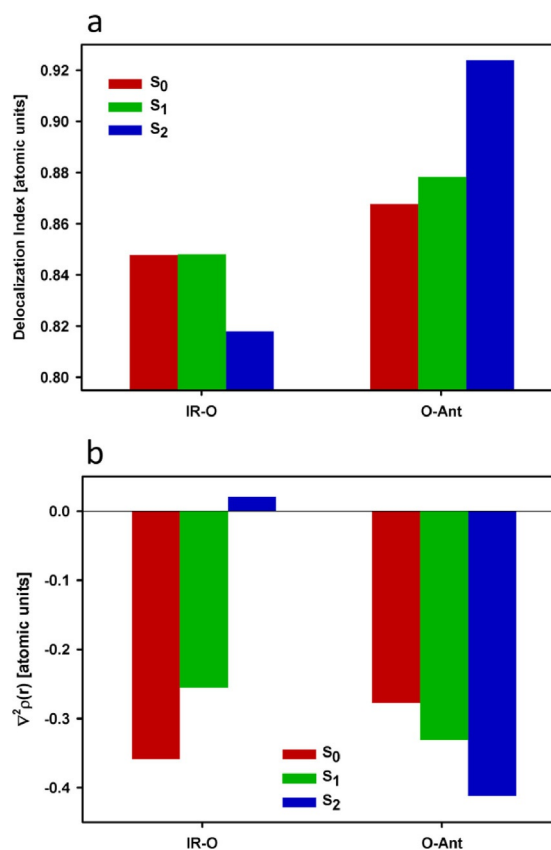
**Figure 7.** Characterization of the AntOIR photoreleased fluorophore. Excitation spectra from methanol solutions of AntOIR (AntOH released, red line) previously irradiated with femtosecond pulses laser, and freshly synthesized AntOH (dashed black line). Inset: Respective fluorescence emission spectra. These spectroscopic properties indicate that the 424 nm-emitting chromophore is in both cases AntOH.

In order to identify the 424 nm emitting species, the emission and excitation spectra of the 850 nm irradiated AntOIR solutions were compared with those of solutions from AntOH. The results are shown in Figure 7. As can be seen there is a perfect match of both excitation and emission spectra of these two solutions. Additionally, the AntOIR photoproducts were extracted with benzene and analyzed with high-resolution mass spectrometry. The signal with  $m/z$  295.1126 corroborates that the photoreleased compound from non-linear excitation of AntOIR solutions is AntOH (see also Figure S9). These results are consistent with a photodissociation process induced by two-photon absorption of AntOIR.

Computational analysis of the local and integrated properties of the ground and excited state electron densities<sup>[16]</sup> of AntOIR were used to explain the dissociative behavior established in the photorelease experiments. According to the experimental results, the  $\sigma$ -cleavage reaction takes place after exciting the IR to the upper excited state  $S_2$ , and did not occur upon excitation to the  $S_1$  state.

Figure 8 shows the delocalization index (DI) and the Laplacian of the electron density for the bonds in the ether group in different electronic states. The DI measures the number of electrons shared in the region between two atoms. For the  $C_{IR}$  atom (carbon atom at the IR side in the ether bond) and the O atom pair, the value decreases considerably not only with respect to the  $S_0$  and  $S_1$  excited states, but also with respect to the electrons shared in the  $O-C_{AntO}$  bond ( $C_{AntO}$ : carbon atom at the AntO side of the ether bond). These differences in DI indicate that upon electronic excitation to the  $S_2$  state, the  $C_{Ant}-O$  bond becomes stronger in comparison with the  $C_{IR}-O$  bond which weakens significantly.

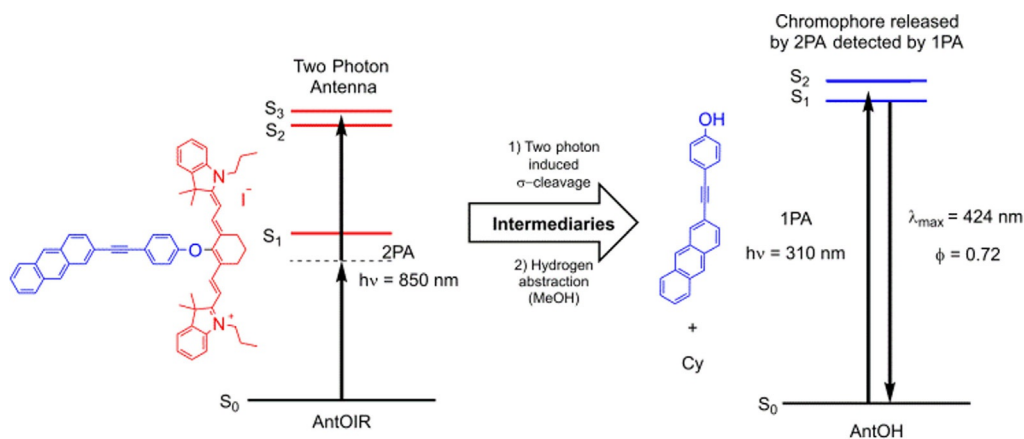
As for the Laplacian of the electron density, negative values indicate an electron-density accumulation at the bond critical point. On the other hand, positive values indicate electron-density depletion, which is precisely what is observed for the



**Figure 8.** a) Electronic delocalization index of  $C_{IR}-O$  versus  $O-C_{AntO}$  bonds in the ground state ( $S_0$ ) and first ( $S_1$ ) and second ( $S_2$ ) excited states. b) Laplacian of the electron density at the bond critical points for atoms involved in bond cleavage in the  $S_0$ ,  $S_1$  and  $S_2$  states.

$C_{IR}-O$  bond in the  $S_2$  state. With the results shown in Figure 8 and from Figure S13 and Tables S3–S6, it is possible to consider that the  $IR-O$  bond weakens as the  $Ant-O$  bond becomes stronger at the  $S_2$  state, whereas for  $S_1$  the bond-property changes are not significant. This description is consistent with the fact that the  $IR-O$  bond dissociates as a consequence of electronic excitation into the  $S_2$  state.

From the spectroscopic experiments, the computational studies and the observed photoproducts we propose the following mechanism for the nonlinear photo-induced formation of AntOH: a) The two-photon excitation process gives rise to higher lying excited states localized on the IR moiety (two-photon PPG), b) the ether bond is destabilized and undergoes dissociation with noticeable yield (though a majority of the population relaxes to the  $S_1$  state), c) the release process results in an anthracenylethynylphenoxo radical which can easily abstract a hydrogen atom from the media<sup>[17]</sup> giving the observed AntOH photoproduct. Analysis of the air-exposed solution's photoproducts through high-resolution mass spectrometry revealed the presence of both the stable hydroperoxyl derivative of the cyaninic *meso* radical,<sup>[18]</sup> and the *meso*-hydroxy substituted form of the cyanine which is in turn formed from the hydroperoxide. In accord with the proposed mechanism (see Section S3.5 in the Supporting Information), the presence



**Figure 9.** Proposed mechanism for photorelease, formation and detection of the highly fluorescent AntOH upon nonlinear-optical excitation of AntOIR in a protic solution.

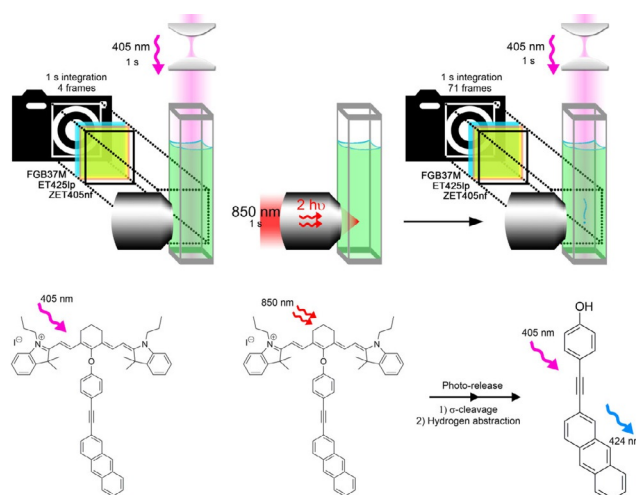
of these photoproducts results from reaction of the cyaninic radical with dissolved molecular oxygen.

A summary of the proposed mechanism for the fluorophore release from the two-photon-absorbing molecular PPG (IR moiety) is included in Figure 9, and a detailed mechanism is included in the Supporting Information (see Section S3.5). Further support for the homolytic cleavage mechanism comes from the observation that AntOH also accumulates upon irradiation in other solvents, such as chloroform and acetone, in which the anthracenylethynylphenoxo radical can readily abstract a hydrogen atom from the media.<sup>[17]</sup> These results are included in Section S3.6 of the Supporting Information.

It should be mentioned that even if the dissociation process may not be a direct one (ultrafast in a dissociative potential), the long lifetime of the upper excited states of cyanine dyes<sup>[8c]</sup> (as shown in Figure 5) can provide the necessary time for the system to find a dissociative pathway. The yield for the formation of the fluorescent AntOH product was ascertained by considering the pulse intensity ( $10^{11} \text{ Wcm}^{-2}$  at the focal volume), the 2PA cross-section (460 GM at 850 nm), and the 424 nm AntOH fluorescence measured on the irradiated solutions over a period of time. From these data, we conclude that the AntOH photorelease quantum yield is  $2 \times 10^{-3}$  per excitation event (for more details see Section S5).

The photocleavage of an AntOIR solution after two-photon absorption can be visualized in the video included in the Supporting Information. Figure 10 shows the scheme for the setup used to acquire the demonstration. The video features the accumulation and diffusion of AntOH molecules from the focus of the preparation laser as a direct visual proof that the photorelease is achieved after a two-photon process in a localized excitation volume. In the video, a methanolic solution of AntOIR ( $10^{-5} \text{ M}$ ) shows no fluorescence until it is irradiated with a focused 850 nm laser.

The first few frames in the video are a reference prior to photoactivation. Subsequently, irradiating periods of 1 s of each laser (preparation: 850 nm and observation 405 nm) were alternated, exciting with the 405 nm laser while the camera shutter was open. Details of the demonstration are included in the Supporting Information.



**Figure 10.** Schematic representation of the setup for the real-time photodissociation video of AntOIR solutions.

Finally, we also synthesized the analogous system NaphOIR using 2-naphthol (NaphOH) instead of AntOH in the synthesis. Compound NaphOIR was prepared to demonstrate that just attaching a chromophore to IR-780 does not necessarily imply an efficient photorelease, and that the ethynylphenol fragment plays an important role in the photoreaction. For NaphOIR we obtained a photorelease quantum yield of less than  $1 \times 10^{-5}$ , which is three orders of magnitude smaller than the quantum yield for AntOIR. Clearly, the nature of the *meso*-attached structure (AntO versus NaphO fragments) is important for the process. The synthesis, structure, characterization and photorelease experiments for NaphOIR are shown in Section S7 of the Supporting Information.

### 3. Conclusions

In this Article, we demonstrate a new photorelease scheme induced by two-photon absorption. The prototype photoactivatable compound AntOIR undergoes nonlinear photodetachment of the AntOH fluorophore, which can be controlled by

modulating the time or intensity of irradiation. The two-photon-absorbing PPG in AntOIR is the key compound in the 2PA release process because of the following factors: A high 2PA cross-section, the localized excitation, the relatively long lifetimes of the  $S_2$  excited states, and the use of an ether-type photolabile chemical bond.

The formation of molecules like AntOH upon two-photon excitation can have interesting applications since this kind of process allows for the in situ release of fluorescent markers, or in general, photodissociation products at an adjustable depth due to the two-photon nature of the excitation.

## Experimental Section

### Materials and Methods

Starting materials were purchased from Sigma–Aldrich, and were used without further purification, except for cyanine IR-780, 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide, 9-acetylanthracene, rhodamine-6G (rho6G) and rhodamine-B (rhoB) which were recrystallized twice from methanol. The solvents employed during the synthesis were purified by distillation over appropriate drying agents and used immediately. HPLC-grade methanol was used for the acquisition of spectroscopic measurements. The solutions were used immediately after preparation. All experiments were performed at room temperature ( $20 \pm 0.1$  °C) under aerated conditions.

### Equipment and Instrumentation

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and two-dimensional NMR spectra were recorded in Jeol Eclipse 300 MHz, Bruker BioSpin GmbH 400 MHz, and Varian Unity Inova 500 MHz spectrometers, using appropriate deuterated solvents. Electronic absorption spectra were obtained in a Cary 50 spectrometer; the steady-state fluorescence and excitation spectra were acquired on a Varian Cary Eclipse fluorimeter. Infrared spectra were recorded on a FT-IR tensor 27 Bruker spectrometer. Mass spectra were obtained with Jeol AX505HA (EI-MS), Jeol AccuTOF JMS-T100LC (DART-MS) and Jeol SX 102 A (FAB-MS) spectrometers. Melting points were measured on a Fisher-Johns melting point apparatus and are uncorrected.

For fluorescence lifetime measurements, we used femtosecond fluorescence up-conversion and time correlated single photon counting (TCSPC) techniques. The femtosecond fluorescence up-conversion setup used in this paper has been fully described elsewhere.<sup>[17d,19]</sup> Briefly, the setup is based on a regeneratively amplified, 1 kHz Ti:Sapphire laser centered at 780 nm producing a 0.7 W pulse train of 150 fs in duration. The second harmonic (390 nm) of this amplified Ti:Sapphire laser system was used to excite a sample which was kept flowing continuously through a 1 mm quartz cell. The fluorescence was collected by a parabolic mirror and residual excitation energy was eliminated by a longpass filter. A second parabolic mirror focused the fluorescence in a Type I  $\beta$ -BBO crystal at a small angle with a time-delayed gate pulse (780 nm). The polarization of the pump pulse was set to the magic angle ( $54.7^\circ$ ) with respect to the polarization of the gate pulse. The up-conversion signal obtained from the wave mixing is focused to a double monochromator (Oriel) and detected with a photomultiplier tube connected to a lock-in amplifier (Standford Research Systems) referenced to the 1/3 KHz repetition frequency of the pump pulse, modulated by an optical chopper (New Focus). The instrument response functions (IRF) for the up-conversion experiments were de-

termined to be Gaussian with a FWHM of 180 fs (after deconvolution) for 390 nm excitation. No up-conversion signal was detected with blank solutions.

For TCSPC we used a picosecond laser (LDH-d-C-405, 403 nm, 54 ps FWHM, PicoQuant) to excite a sample in a 1 cm quartz cell. The fluorescence was collected at  $90^\circ$  with a lens that focuses the light in an APD (PD-050-CTE, Micro Photon Devices) connected to a TCSPC system (Pico Harp 300, PicoQuant), synchronized with the laser repetition rate. A longpass filter was used to eliminate residual excitation photons and a second filter (bandpass FWHM 10 nm) was used to isolate the detection region. Both the repetition rate and the intensity of the pulses are adjusted to ensure that less than 1% of the excitation events resulted in detection of a single photon. No signal was detected with blank solutions. The IRF were measured with 9-acetylanthracene ( $\tau = 16$  ps in methanol, 440 nm)<sup>[20]</sup> and 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine iodide ( $\tau = 14.3$  ps in ethanol, 750 nm) solutions. The histograms obtained were treated with the FluoFit software (PicoQuant), using the Levenberg–Marquardt iteration algorithm.<sup>[21]</sup>

### Nonlinear Absorption Measurements

The 2PA cross-section measurements were made through the two-photon excitation fluorescence emission technique (TPEF). We used a setup similar to the one described by Oulianov<sup>[11c]</sup> and Przhonska,<sup>[4e]</sup> for more details see the Supporting Information. The fundamental wavelength of an amplified Ti:Sapphire laser system (850 nm, 1 KHz) was focused in a quartz cell using a 6.1 mm microscope objective, with an instantaneous intensity of  $10^9$  to  $10^{11}$   $\text{Wcm}^{-2}$ . The fluorescence was collected at  $90^\circ$  with a pair of 50 mm focal-length lenses, and was refocused to the entrance slit of an Ocean Optics Spectrometer (USB-2000). A solution of rhoB in methanol is used as standard and rho6G in methanol was used to validate the system. The 2PA cross-section ( $\delta_2$ ) were calculated with Equation (1).

### Fluorophore Release Promoted by Two-Photon Absorption

The photodetachment experiments were performed with the optical setup described in the previous paragraph. The instantaneous intensity was modulated with a variable neutral density filter. In a typical experiment a solution of AntOIR in methanol ( $10^{-6}$  M) was divided into two closed cuvettes: one was irradiated while the second one was kept in the dark for the duration of the experiment. The absorption and emission spectra were recorded before and after irradiation. Two experiments were carried out at constant stirring in a 1 cm quartz cell: one varying the irradiation time (1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75 and 90 min) at a constant intensity; and a second one, varying the instantaneous intensity ( $10^{10}$ – $10^{12}$   $\text{Wcm}^{-2}$ ) for 1 min. The excitation intensity was measured before and after the experiments.

### Computational Details

The ground-state geometry of AntOIR was optimized with the DFT method at the CAM-B3LYP/6-311+G(d) level of theory.<sup>[22]</sup> The effects of the solvent were taken into account through the polarizable continuum model PCM.<sup>[23]</sup> Frequency calculations were performed to confirm the minimum in the potential-energy surface. The excitation energies of different single excited states ( $S_1$  and  $S_2$ ) were calculated with a TDDFT approach at the same level of theory. This method has proven to be a good approach for cya-



nine-type dyes for excited state calculations.<sup>[22]</sup> All calculations were performed in the Gaussian09 software package.<sup>[24]</sup>

Topological analysis of the electron density was made using AIMAll package<sup>[16]</sup> to describe the change in the atomic and bond properties between the ground, first and second singlet excited states, for the three atoms involved in the bond cleavage (i.e. cyanine *meso*-carbon, -O- link, and phenyl carbon).

## Synthesis

**2-Iodoanthracene (2):** To a suspension of 2-aminoanthracene (5.0 g, 25.87 mmol) in 100 mL of water was added hydrochloric acid (2.17 g, 59.51 mmol) and the mixture was cooled to 0–5 °C. Later, NaNO<sub>2</sub> (1.84 g, 26.66 mmol) was added to the suspension and the resultant mixture was stirred for 20 min. To the red suspension generated was added KI (4.64 g, 27.95 mmol). The solution was stirred for 20 min then allowed to come to room temperature. Subsequently, the reaction was heated to reflux for 1 h. The organic phase was extracted with 100 mL of ethyl acetate and washed with water (3 × 100 mL). The resulting organic mixture was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was eliminated under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography eluting with hexane. Compound **2** was obtained as a pale-yellow solid in 14% yield (1.12 g). M.p. = sublimate. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.42 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.0–7.98 (m, 2H), 7.72 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7.65 (dd, *J* = 9 Hz *J* = 3 Hz, 1H), 7.51–7.46 ppm (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 137.1, 133.8, 133.1, 132.2, 129.8, 128.39, 128.36, 126.7, 126.1, 126.0, 125.4, 91.3 ppm. IR  $\nu_{\max}$  = 3048 (C–H<sub>Ar</sub>), 891, 869, 799, 733, 471 cm<sup>-1</sup> (C–I). Electronic Impact-MS 304. Anal. calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>I C 55.29; H 2.98; I 41.73. Found: C 55.35; H 2.99; I 41.66.

**(2-(Anthracen-2-yl)ethynyl)trimethylsilane (3):** Compound **2** (1.95 g, 6.41 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.27 g, 0.384 mmol), and CuI (0.011 g, 0.446 mmol) were dissolved in 31 mL of dry Et<sub>3</sub>N under a nitrogen atmosphere. Further, ethynyltrimethylsilane (2.52 g, 25.65 mmol) was added and the mixture was stirred for 2 h at 0–5 °C. The reaction was subsequently kept at 80 °C overnight. The completion of the reaction was verified by TLC and the solvent was eliminated under vacuum. The crude product was purified by silica gel column chromatography eluting with hexane. A pale yellow solid was obtained in 88% yield (1.54 g). M.p. = 170–171 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.36 (s, 2H), 8.19 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 8.02–7.96 (m, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.51–7.45 (m, 3H), 0.33 ppm (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 132.7, 132.3, 132.2, 131.0, 130.8, 128.4, 128.3 (2CH), 127.8, 126.5, 126.3, 126.0, 125.9, 119.9, 105.8, 95.3, 0.2 ppm. IR  $\nu_{\max}$  = 3052 (C<sub>Ar</sub>–H stretching), 2955 and 2898 (CH<sub>3</sub> stretching), 2148 (C≡C stretching) 1247 (Si–CH<sub>3</sub> bending), 833 cm<sup>-1</sup> (Si–C stretching). Electronic Impact-MS 274. Anal. calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>Si C 83.15; H 6.61; Si 10.23. Found: C 81.44; H 6.46; Si 12.1.

**2-Ethynylanthracene (4):** Compound **3** (1.542 g, 5.62 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.776 g, 5.62 mmol) were suspended in 40 mL of a 1:1 Et<sub>2</sub>O/MeOH mixture. The reaction was stirred at room temperature overnight. The completion of the reaction was verified by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The solvent was evaporated under vacuum and the solid was redissolved with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and filtered. A pale-yellow solid was obtained in 88% yield (1.00 g) by silica gel column chromatography eluting with hexane. M.p. = 166–169 °C. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.38 (s, 2H), 8.21 (s, 1H), 8.02–7.98 (m, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.52–7.46 (m, 3H), 3.22 ppm (s, 1H). <sup>13</sup>C NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 133.0, 132.4, 132.2, 130.9 (2C), 128.5, 128.4, 128.3, 127.7,

126.6, 126.4, 126.1, 125.9, 118.9, 84.4 (–C≡), 78.0 ppm (≡CH). IR  $\nu_{\max}$  = 3288 (H–C≡), 3055 (C<sub>Ar</sub>–H stretching), 2098 cm<sup>-1</sup> (–C≡C–). DART-MS. [M + 1] 203, [2M + 1] 405, [3M + 1] 607. Anal. calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>12</sub> C 94.41; H 5.59. Found: C 93.01; H 5.05.

**4-(2-(Anthracen-2-yl)ethynyl)phenol (6):** This compound is denoted as AntOH in the text. Compound **4** (0.71 g, 3.51 mmol), 4-bromophenol (0.607 g, 3.51 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.1478 g, 0.21 mmol), and CuI (0.0468 g, 0.245 mmol) were dissolved in 10 mL of dry Et<sub>3</sub>N under an inert atmosphere. The reaction was then stirred vigorously for 2 h and then was kept at 40 °C overnight. The completion of the reaction was monitored by TLC. The obtained compound was unstable to light and high temperature (> 45 °C), therefore, the crude product should be manipulated in the dark and at room temperature. The crude product was used without additional purification for the next step. The fraction utilized in spectroscopic measurements was purified by preparative TLC chromatography eluting with hexane/acetone 6:4 v/v. A pale-yellow solid was obtained in 10% yield (0.1 g). M.p. = sublimate. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>+DMSO): δ = 9.39 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.02–7.98 (m, 2H), 7.96 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 1H), 7.51–7.47 (m, 3H), 7.43 (d, 2H), 6.86 ppm (d, 2H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>+DMSO): δ = 157.6, 132.7, 131.6, 131.5, 130.65, 130.62, 130.0, 127.8, 127.73, 127.71, 127.3, 125.7, 125.6, 125.4, 123.2, 120.1, 115.4, 113.1, 90.6, 87.7 ppm. IR  $\nu_{\max}$  = 3435 (O–H stretching), 1119 cm<sup>-1</sup> (C–O stretching).  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  = 310 nm (54 848 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Electronic Impact-MS 294.

**2-[2-[4-(2-(Anthracen-2-yl)ethynyl)phenoxy]-3-[(1,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-propyl-2*H*-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3,3-dimethyl-1-propylindolium iodide (8):** Compound denoted as AntOIR in the text. Compound **7** (cyanine IR-780, 0.113 g, 0.17 mmol), and compound **6** (0.05 g, 0.17 mmol) were dissolved in 10 mL of acetonitrile, then 0.1 mL of Et<sub>3</sub>N (0.0726 g, 0.756 mmol) was added. Later, the reaction was kept at 40 °C overnight. The completion of the reaction was monitored by TLC. A green film was obtained by silica gel column chromatography eluting with a gradient of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone. A bright reddish solid was obtained by recrystallization with acetone/hexane 1:1 v/v in 65% yield (0.088 mg). M.p. = 173–175 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.37 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.00–7.97 (m, 2H), 7.95 (d, *J* = 9 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 14.2 Hz, 2H), 7.60 (d, 2H), 7.50–7.45 (m, 3H), 7.33 (dt, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.26–7.24 (m, 2H), 7.17 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H) 7.11–7.08 (m, 4H), 6.14 (d, *J* = 14.2 Hz, 2H), 4.11 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.79 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 2.11–2.05 (m, 2H), 1.93–1.83 (m, 4H), 1.37 (s, 12H), 1.05 ppm (t, *J* = 7.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 172.1 (C=N), 163.3 (C=O), 159.7 (C=O), 142.4, 141.7, 141.1, 134.0, 132.3, 132.2, 131.9, 131.2, 130.7, 128.8, 128.5, 128.34, 128.31, 127.5, 126.4 (2C), 126.0, 125.95, 125.2, 122.5, 122.2, 119.9, 117.6, 115.0, 110.9, 100.7, 89.9, 89.6, 49.1, 46.4, 28.1, 24.9, 21.2, 21.0, 11.8 ppm. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra are shown in the Supporting Information. IR  $\nu_{\max}$  = 3050 (C<sub>Ar</sub>–H stretching), 2958, 2923, 2869 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> stretching), 1562, 1427 (Indolyl-aromatic stretching), 1512, 1482, 1368, (resonant-conjugated stretching), 1255, 1168, 1097, 1050, 742 cm<sup>-1</sup> (C–H aliphatic unsaturated *trans* out-of-plane bending and C<sub>Ar</sub>–H out-of-plane bending).  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  = 770 nm (248 367 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). FAB<sup>+</sup>-MS 797. FAB-MSHR calculated for C<sub>58</sub>H<sub>57</sub>N<sub>2</sub>O [M]<sup>+</sup> 797.4471, found 797.4473 (ppm error + 0.2).

## Acknowledgements

We thank the personnel of the Analytical Service Laboratories of the Institute of Chemistry-UNAM: Dr. Beatriz Quiroz García (NMR), Ms. Del Rocío Patiño Maya (IR), Ms. María de la Paz Ortiz (Elemental Analysis), Mr. Luis Velasco Ibarra (MS) and Dr. Francisco Javier Pérez Flores (MS) for chemical and spectrometric analysis used for the characterization of the compounds. J.R.-R. is thankful for a DGAPA-UNAM postdoctoral fellowship. The authors acknowledge financial support from CONACyT 220392 and Grant "Fronteras de la Ciencia" 179; and PAPIIT UNAM Grant IN212814. We thank DG TIC-UNAM projects SC15-1-IG-36 and SC16-1-IR-38 for computer time.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** cyanine dyes · fluorescence · photoactivation · photo-induced release · two-photon excitation

- [1] a) S. T. Hess, T. P. K. Girirajan, M. D. Mason, *Biophys. J.* **2006**, *91*, 4258–4272; b) G. T. Dempsey, J. C. Vaughan, K. H. Chen, M. Bates, X. Zhuang, *Nat. Methods* **2011**, *8*, 1027–1036; c) B. van den Broek, B. Ashcroft, T. H. Oosterkamp, J. van Noort, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 980–986; d) P. Sengupta, S. B. van Engelenburg, J. Lippincott-Schwartz, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3189–3202; e) S. van de Linde, M. Sauer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1076–1087.
- [2] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152; b) E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. W. Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess, *Science* **2006**, *313*, 1642–1645; c) S. van de Linde, A. Löschberger, T. Klein, M. Heidbreder, S. Wolter, M. Heilemann, M. Sauer, *Nat. Protoc.* **2011**, *6*, 991–1009; d) J. Conyard, K. Addison, I. A. Heisler, A. Cnossen, W. R. Browne, B. L. Feringa, S. R. Meech, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 547–551; e) J. Conyard, A. Cnossen, W. R. Browne, B. L. Feringa, S. R. Meech, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9692–9700.
- [3] a) W. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535; b) D. Wöll, S. Walbert, K.-P. Stengele, T.-J. Albert, T. Richmond, J. Norton, M. Singer, R. D. Green, W. Pfeleiderer, U. E. Steiner, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 28–45; c) G. Papageorgiou, D. Ogden, J. E. Corrie, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7228–7233; d) O. D. Fedoryak, J.-Y. Sul, P. G. Haydon, G. C. R. Ellis-Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 3664–3666; e) G. Papageorgiou, J. E. Corrie, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 609–616; f) D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, U. E. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2975–2978; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3042–3045; g) J. Fölling, V. Belov, R. Kunetsky, R. Medda, A. Schönle, A. Egner, C. Eggeling, M. Bossi, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6266–6270; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6382–6386; h) D. Wöll, S. Laimgruber, M. Galetskaya, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, B. Heinz, P. Gilch, U. E. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12148–12158; i) G. T. Dempsey, M. Bates, W. E. Kowtoniuk, D. R. Liu, R. Y. Tsien, X. Zhuang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18192–18193; j) M. C. Pirrung, T. M. Dore, Y. Zhu, V. S. Rana, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5313–5315; k) F. Persson, P. Bingen, T. Staudt, J. Engelhardt, J. Tegenfeldt, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5581–5583; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5696–5698.
- [4] a) S. R. Weckler, A. Mikhailovsky, D. Korystov, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3831–3837; b) S. Dayal, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2890–2891; c) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 190–200; d) L. A. Padilha, S. Webster, O. V. Przhonska, H. Hu, D. Peceli, J. L. Rosch, M. V. Bondar, A. O. Gerasov, Y. P. Kovtun, M. P. Shandura, A. D. Kachkovski, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7503–7513; e) O. Przhonska, S. Webster, L. Padilha, H. Hu, A. Kachkovski, D. Hagan, E. Stryland in *Two-photon absorption in near-IR conjugated molecules: design strategy and structure-property relations* (Ed.: A. P. Demchenko), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2010**, pp. 105–147; f) L. A. Padilha, S. Webster, O. V. Przhonska, H. Hu, D. Peceli, T. R. Ensley, M. V. Bondar, A. O. Gerasov, Y. P. Kovtun, M. P. Shandura, A. D. Kachkovski, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6493–6501; g) A. I. Ciucci, K. A. Korzycka, W. J. Lewis, P. M. Bennett, H. L. Anderson, L. Flamigni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6554–6564.
- [5] M. Yamanaka, N. I. Smith, K. Fujita, *Microscopy* **2014**, *63*, 177–192.
- [6] H. O. House, D. Koepsell, W. Jaeger, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1167–1173.
- [7] a) R. M. A. El-Aal, *Dyes Pigm.* **2004**, *61*, 251–261; b) H. Lee, J. C. Mason, S. Achilefu, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7862–7865; c) H. Lee, J. C. Mason, S. Achilefu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 723–725; d) H. Lee, M. Y. Berezin, M. Henary, L. Strekowski, S. Achilefu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *200*, 438–444; e) A. B. Descalzo, K. Rurack, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3173–3185; f) P.-A. Bouit, F. Spaenig, G. Kuzmanich, E. Krokos, C. Oelsner, M. A. Garcia-Garibay, J. L. Delgado, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9638–9645; g) C. Villegas, E. Krokos, P.-A. Bouit, J. L. Delgado, D. M. Guldi, N. Martin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 679–684; h) W. Zou, C. Visser, J. A. Maduro, M. S. Pshenichnikov, J. C. Hummelen, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 560–564.
- [8] a) J. Fu, L. A. Padilha, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, O. V. Przhonska, M. V. Bondar, Y. L. Slominsky, A. D. Kachkovski, *J. Opt. Soc. Am. B* **2007**, *24*, 67–76; b) S. Webster, J. Fu, L. A. Padilha, O. V. Przhonska, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, M. V. Bondar, Y. L. Slominsky, A. D. Kachkovski, *Chem. Phys.* **2008**, *348*, 143–151; c) C. A. Guarín, J. P. Villabona-Moncalve, R. López-Arteaga, J. Peon, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7352–7362.
- [9] a) A. Masotti, P. Vicennati, F. Boschi, L. Calderan, A. Sbarbati, G. Ortaggi, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 983–987; b) K. Kiyose, S. Aizawa, E. Sasaki, H. Kojima, K. Hanaoka, T. Terai, Y. Urano, T. Nagano, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9191–9200.
- [10] J. Fabian, H. Hartmann, *Light absorption of organic colorants: theoretical treatment and empirical rules*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1980**.
- [11] a) V. Rěhák, A. Novák, M. Titz, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 39–42; b) K. Kasatani, H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3455–3460; c) D. A. Oulianov, A. S. Dvornikov, P. M. Rentzepis, *Opt. Commun.* **2002**, *205*, 427–436.
- [12] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer US, New York, **2006**.
- [13] N. S. Makarov, M. Drobizhev, A. Rebane, *Opt. Express* **2008**, *16*, 4029–4047.
- [14] G. Chapman, M. Henary, G. Patonay, *Anal. Chem. Insights* **2011**, *6*, 29–36.
- [15] a) K. Kasatani, M. Kawasaki, H. Sato, *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 461–469; b) H. Hu, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1222–1228.
- [16] T. A. Keith, TK Gristmill Software, AIMAll. Overland Park KS, USA, **2015**.
- [17] a) T. Harder, R. Stösser, P. Wessig, J. Bendig, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *103*, 105–113; b) K. Fukuhara, M. Kurihara, N. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8662–8666; c) R. Arce, E. F. Pino, C. Valle, J. Agreda, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10294–10304; d) E. F. Plaza-Medina, W. Rodríguez-Córdoba, R. Morales-Cueto, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 577–585.
- [18] I. A. Yaremenko, V. A. Vil, D. V. Demchuk, A. O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 1647–1748.
- [19] a) W. Rodríguez-Córdoba, J. S. Zugazagoitia, E. Collado-Fregoso, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6241–6247; b) J. S. Zugazagoitia, C. X. Almora-Díaz, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365; c) J. S. Zugazagoitia, E. Collado-Fregoso, E. F. Plaza-Medina, J. Peon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 805–810; d) W. Rodríguez-Córdoba, R. Noria, C. A. Guarín, J. Peon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4698–4701; e) L. Gutiérrez-Arzaluz, C. A. Guarín, W. Rodríguez-Córdoba, J. Peon, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 12175–12183; f) R. López-Arteaga, A. B. Stephansen, C. A. Guarín, T. I. Sølling, J. Peon, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 9947–9955.
- [20] A. E. Johnson, W. Jarzęba, G. C. Walker, P. F. Barbara, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 199–206.
- [21] D. O'Connor, *Time-correlated single photon counting*, Academic Press, San Diego, **2012**.
- [22] B. Carlotti, E. Benassi, V. Barone, G. Consiglio, F. Elisei, A. Mazzoli, A. Spalletti, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1440–1450.
- [23] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [24] Gaussian09 (revision D.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B.

Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L.

Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc.: Wallingford CT, USA, 2009.

---

Manuscript received: May 3, 2017

Accepted manuscript online: May 26, 2017

Version of record online: July 3, 2017



## Efficient fluorescent chemosensing of iodide based on a cationic *meso*-tetraarylporphyrin in pure water



María Karina Salomón-Flores<sup>a</sup>, Cinthia Laura Hernández-Juárez<sup>a</sup>, Iván J. Bazany-Rodríguez<sup>a</sup>, Joaquín Barroso-Flores<sup>a</sup>, Diego Martínez-Otero<sup>a</sup>, Rafael López-Arteaga<sup>b</sup>, Jesús Valdés-Martínez<sup>b</sup>, Alejandro Dorazco-González<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEMex-UNAM, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Toluca-Atlaquilco Km 14.5, C. P. 50200, Toluca, Estado de México, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico, 04510, D.F., Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Chemosensing  
Iodide  
Fluorescence spectroscopy  
Water

### ABSTRACT

The new tetracationic and highly luminescent triflate salt of 5,10,15,20-tetra(4-benzylpyridinium)-21H,23H-porphyrin, **1**.OTf was designed and studied as a chemosensor for iodide in pure water. Under optimal conditions, the addition of inorganic anions and acetate as sodium salts to **1**.OTf quench its red fluorescence with a very pronounced affinity toward iodide ( $K_{1,1}^- = 1.9(\pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) accompanied by complete quenching of its emission ( $K_{SV} = 1.1(\pm 0.1) \times 10^5$ ) in a micromolar concentration range (0–50  $\mu\text{M}$ ). A rapid and direct analytical response of **1**.OTf by addition of I<sup>-</sup> ions was observed in a wide range of pH (5.0–8.0) with a detection limit of 180  $\text{nmol L}^{-1}$  at neutral pH and good selectivity over other biological and more basic anions such as pyrophosphate, chloride, fluoride and phosphate. The optical change by addition of iodide is attributed to a strong ion-pair binding with simultaneous formation of efficient hydrogen bonding C–H $\cdots$ I<sup>-</sup> interactions, these contacts are supported by <sup>1</sup>H NMR experiments. The efficient binding and fluorescence detection is attributed to a very high positive charge of monomeric specie of **1** in combination with strong acidification of C–H donors by quaternization of pendant pyridyl groups. On the other hand, addition of bromide, common interfering anion, shows a modest spectral change but lower than those observed for iodide. On basis of multiple spectroscopic titration experiments (<sup>1</sup>H NMR, UV–vis, fluorescence), Job's plot, crystal structure of the bromide salt of **1** and fluorescence lifetime measurements, a photoinduced electron transfer quenching mechanism with simultaneous sensor-iodide complexation both in the excited and the ground-state is proposed. From theoretical DFT studies, the binding mode of this chemosensor with iodide is markedly ionic interaction, energy calculated in 402.8 kcal/mol. The proposed method is direct, fast, accurate and of low cost for the determination of iodide ions in pure water.

### 1. Introduction

Recognition and optical sensing of bioanalytes such as halides by molecular chromogenic/luminescent artificial receptors capable of operating under neutral aqueous media remains an active and relevant area in analytical and supramolecular chemistry due to their key role in several physiological, environmental and industrial processes [1–7]. Iodide spectroscopic detection and recognition has been dominated by metal-based receptors [8–10], nanoparticles-based luminescent probes [11–13], and organic synthetic dyes/receptors containing carbazole, triazole, thiazole groups [14–16], *N*-aryl benzimidazolium derivatives [17], polythiophene derivatives [18], diarylmalimide derivatives [19],

bisquinolinium pyridine-2,6-dicarboxamide compounds [20–21] and calix [4] pyrroles [22]. However, these sensing systems are restricted to non-aqueous media or they require a considerable quantity of organic co-solvents, which limits seriously their practical applications.

On the other hand, the optical detection of iodide in water can be achieved with a very few number of synthetic fluorescent dyes [23–25] which undergo collisions-induced quenching process in the presence of this anion [26–27]. Typically, these molecular sensors show Stern-Volmer quenching constant between 10 and 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> [23,26–28]. Consequently, they are suitable to detect iodide in the micromolar concentration range, but not significantly below, which is highly desired to sense this anion in biological samples [29]. In this line, the

\* Corresponding author.

E-mail address: [adg@unam.mx](mailto:adg@unam.mx) (A. Dorazco-González).

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.127>

Received 11 April 2018; Received in revised form 30 September 2018; Accepted 25 October 2018

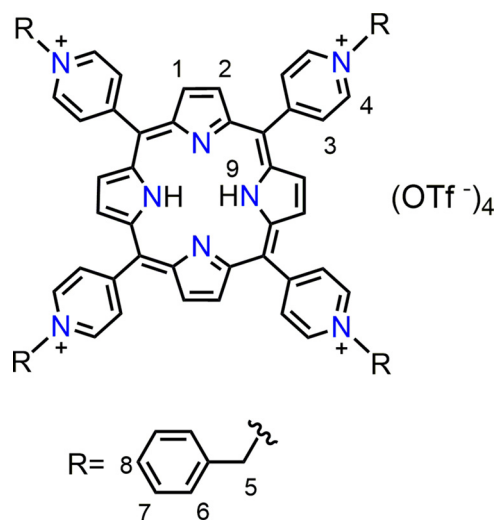
Available online 26 October 2018

0925-4005/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

literature features very few examples of chemosensors able to operate in water with specific binding mode. Among the reported those, the most efficient optical receptors contain an arrays of hydrogen bond donors such as imidazolium, quinolinium, acidified amide groups (N–H) [30–33], triazole (C–H) and boronic acid (B–OH) [25]. These cationic receptors are able to bind iodide in water through D–H  $\cdots$  I<sup>-</sup> interactions with moderate association constants between 10 and 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> [25,30–33], however, its efficiency is strongly dependent on pH. Furthermore, many of these fluorescent probes are not particularly selective, and interferences from pseudohalides, heavy-atom-containing molecules, sulfur-containing compounds and bromide ions can be a problem.

In principle, it should be possible to overcome these limitations by using a luminescent artificial receptor with a specific, high-affinity for iodide, for example, an optical receptor with multiple positive charges with strong delocalization of the charge and hydrophobic groups in order to promote ion-pairing association [33–34]. However, the creation of a potent and selective receptor, free of toxic heavy metals, for I<sup>-</sup> in pure water is an ongoing challenge. The difficulty in making sensitive sensor for iodide in water is due to low hydrogen-bonding ability, a low charge density and weak electronegativity [35]. Reports in the context of medicinal photochemistry have shown that the fluorescent emission of a cationic tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)porphyrin derivative, is very sensible to the presence of iodide ions and interestingly it not affected by millimolar concentration of halides and oxyanions [36]. In this sense, water-soluble porphyrins can be prominent candidates for iodide sensing due to their relevant photophysical properties such as strong light absorption in the visible light region and red to near-infrared highly fluorescence emission [37].

On the other hand, in the field of the biological receptors for halides, the protein binding sites are described as protected hydrophobic microenvironments that allow the encapsulation of anionic species by electrostatic and hydrogen bonding interactions [38]. Taking this into account, this work is based on idea that a sensitive chemosensor for iodide can be achieved using a simple water-soluble compound containing a porphyrin core as a potent luminescent unit and multiple cationic hydrophobic pendant groups as potential ion-pair binding sites. To test this hypothesis, we decided synthesized a cationic *N*-benzylated of tetra(4-pyridyl)-porphyrine derivative containing non-coordinating anion as triflate. The results obtained for a red fluorescent cationic *meso*-tetraarylporphyrin 1.OTf (Scheme 1) including synthesis, X-ray single-crystal structure, spectroscopic sensing of anions and theoretical DFT studies are summarized below.



**Scheme 1.** Chemosensor based on a cationic porphyrin salt 1.OTf employed in this study.

## 2. Experimental

### 2.1. General considerations

Chemical, solvents and instrumentations are listed in Supplementary material section.

### 2.2. Synthesis

The detail synthesis is described in Supplementary material section. Compound 1.OTf.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 25 °C, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  9.70 (d, *J* = 6.3 Hz, 8 H), 9.24 (s, 8H, H<sub>pyrrole</sub>), 9.06 (d, *J* = 6.2 Hz, 8 H), 7.92 (d, *J* = 7.0 Hz, 8 H), 7.63 (m, 12 H), 6.28 (s, 8H, H<sub>methylene</sub>), -3.50 (s, 2H, NH)

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, 25 °C, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  156.79, 143.54, 143.47, 133.99, 132.88, 129.56, 129.33, 117.46, 115.80, 63.24 (one signal was not detected).

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, 25 °C, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  -77.75.

MS-ESI (+) [1 + (OTf)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> = 1430.30 *m/z*

IR-ATR (cm<sup>-1</sup>): 3268 (w, N-H), 3114 (w, Ar-H), 1668 (s, br, C = C, C = N<sup>+</sup>), 1666 (m, Ar-H), 1610 (m, Ar-H), 1564 (m, br), 1240 (s, OTf<sup>-</sup>), 1092 (s), 805 (m), 740 (m).

Anal. Calcd. for: C<sub>72</sub>H<sub>54</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>S<sub>4</sub>: C, 54.75; H, 3.45; N, 7.09, Found: C, 54.73; H, 3.48, N, 7.07.

### 2.3. Crystallographic investigations of 1.Br

Crystals of 1.Br were studied with Bruker APEX II Diffractometer at 100 K, using Cu-radiation with a CCD area detector ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ) from an Incoatec ImuS source and Helios optic monochromator [53]. Suitable crystals were coated with hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and mounted in the cold nitrogen stream of the diffractometer. The structures were solved using intrinsic phasing (SHELXT) [54] and refined by full-matrix least-squares on F<sup>2</sup> [55] using the shelXle GUI [55]. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions whereas the hydrogen atoms from the N–H moiety was localized from the difference electron density map and refined isotropically with Uiso (H) = 1.5 and 1.2 Ueq for N. H atoms attached to C atoms were placed in geometrically idealized positions and refined as riding on their parent atoms, with C–H = 0.95 Å for aromatic groups and C–H = 0.99 Å for methylene groups with Uiso (H) = 1.2Ueq. The molecular graphics were prepared using ORTEP, POV-RAY and GIMP [56]. The refined model shows very high residual electron density peaks possibly due to a mixture of solvents of crystallization (methanol and water) in different disordered positions that it was not possible to model, so it was necessary to use Platon Squeeze program [57] eliminating 2 peaks of 12 electrons in 27 cubic angstroms each. The residual electronic density peak found at the center of the porphyrin ring at a crystallographic inversion center could not be modeled. X-ray crystallographic data in. CIF format is available in the Supplementary material section. CCDC 1834013

### 2.4. Fluorimetric measurements

“Emission spectra were recorded on a Cary Eclipse Agilent spectrophotometer equipped with a thermostated cell holder and Xenon Flash Lamp.” The titration experiments were carried out by adding aliquots of concentrated stock solutions of anions as sodium salts (0.1 mM for sodium iodide and 20.0 mM for all the rest of the anions) to buffered (40 mM, MOPS, pH = 7.4) aqueous solution of 1.OTf (4.0 μM). After additions of the anions, the solutions were equilibrated for 2.0 min. at room temperature before recording the emission spectrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ) using a quartz cuvette.

The experimental data were fitted to corresponding equations using non-linear least squares regression with MicroLab Origin 8.6 and HySpc programs.

## 2.5. Spectrophotometry and NMR measurements

Spectrophotometric measurements were recorded on a Cary Agilent 100 UV–vis spectrophotometer. The absorption spectra were recorded after additions of aliquots of anions concentrated stock solutions to buffered (40 mM, MOPS, pH = 7.4) aqueous solution of 1.OTf (4.0 μM) in a quartz cuvette placed in a thermostated holder  $25 \pm 0.1$  °C. The titration experiment of sodium iodide with 1.OTf was carried out by consecutive addition of an aqueous solution stock of sodium iodide (5.0 mM).  $^1\text{H}$  NMR titration experiments were performed on a 300 MHz spectrometer with more concentrated stock solution of NaI (0.1 M) in DMSO- $d_6$ /D $_2$ O (1/1, v/v) adding aliquots of NaI to a 5.0 mM receptor solution directly to a NMR tube.

## 2.6. Theoretical and experimental interaction studies of 1.OTf with iodide

Density Functional Theory (DFT) calculations at the B3LYP/lanl2dz level of theory were carried out in order to gain some insight on the electronic structure of 1.OTf iodide complex as well as to calculate their interaction energy and thus establish the nature of their bonding. All calculations were performed with the Gaussian 09 Rev. D2 suite of programs and the interaction energies were calculated under the Natural Bond Orbitals (NBO) formalism with the NBO3.1 program provided in the aforementioned suite.

## 2.7. Fluorescence lifetime measurements

A Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) system coupled to a custom-built confocal microscope was used to acquire the fluorescence lifetimes. A 405 nm picosecond laser pulsed at 10 MHz (LDH-D-C-405, PicoQuant) was focused into a 1 cm quartz cell with a 0.25 NA microscope objective. The fluorescence collected with the same objective passed through a 485 nm long-pass dichroic mirror (Chroma T510lpxrt), a 405 nm notch filter (Chroma ZET405nf), a 425 nm long pass emission filter (Chroma ET425lp) and was focused to an avalanche photodiode (PD-050-CTE, MPD). The laser controller (PDL-800-D, PicoQuant) and the APD were connected to a TCSPC card (PicoHarp 300, PicoQuant). The power of irradiation was controlled to obtain less than 1% of detection events in order to avoid pile-up effects on the recorded histogram. Allura Red (analytical standard Sigma-Aldrich) was used to obtain the IRF under the same conditions of irradiation. All data were obtained and treated in SymphoTime 64 software (PicoQuant).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structure

Transition metal porphyrin complexes are often highly luminescent and they have been used as biomarkers for proteins [39–40] DNA-intercalators [37,41–42] photoinduced activation [43,49], coordination chemistry [37,44], metal detection and anion sensing, specifically for  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions [37]. However, iodide recognition by cationic metal-free *meso*-tetraarylporphyrin salts in solid-state and pure water still remains largely unexplored. Triflate salt of **1** was synthesized by reacting 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H, 23H-porphyrine with benzyl bromide under reflux in dry DMF followed by prolonged treatment with silver triflate. Bromide and triflate salt were isolated in good yields as red-brown crystalline powder pure according  $^1\text{H}$  NMR spectrum (See Supplementary Material Section). Crystal structure was obtained for bromide salt (Table S1). A perspective view of its structure is shown in Fig. 1. The compound  $1.\text{Br}^-$  crystallized in the triclinic system in the P-1 space group. Crystal and structure refinement data for  $1.\text{Br}^-$  are in Table S1. The asymmetric unit contained half of porphyrin molecule and two bromine atoms that present an occupational disorder in six different coordinates, the occupancy for the

bromine atoms are 55.95%, 50.79%, 50.90%, 32.85%, 5% and 4.51%, the four bromine atoms with majority occupancy are displayed in Fig. 1. The macrocycle of tetrapyrrole is plane; the pyridinium rings bonded to methylene moiety from porphyrin are placed in two different arrangements. The first pyridinium ring forms an almost orthogonal arrangement between the plane formed by the porphyrin and the pyridinium ring, with an angle between planes of  $81.3^\circ$  while the second pyridinium ring forms an angle between planes of  $57.3^\circ$ . The hydrogen atoms N–H in the porphyrin-core form intramolecular hydrogen bonding interactions to nitrogen atom from pyrrole non-protonated. Crystallographic results for  $1.\text{Br}^-$  show many short  $4-\text{CH} \cdots 1.\text{Br}^-$  and  $5-\text{CH} \cdots 1.\text{Br}^-$  contacts around of the positive charges ( $\text{N}^+ - \text{CH}_2^-$ ) in the packing with distances  $\text{H} \cdots \text{Br}$  in the range from 2.765 to 3.036 Å (see Scheme 1 for the numbering of the structure and Fig. S5 for contacts). Each bromide anion ( $1.\text{Br}^-$ ) is bounded through eight  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Br}^-$  interactions with aromatic and aliphatic CH groups of pyridinium rings and methylene fragments of the four neighboring cationic porphyrins as is shown in Fig. 2. The  $5-\text{CH} \cdots \text{Br}^-$  distances, 2.765(5) Å, in the crystal  $1.\text{Br}^-$  they are practically the same as for the average value for common hydrogen bonding interactions,  $(\text{NC})\text{Csp}^2-\text{H} \cdots \text{Br}^-$ , 2.75(2) Å and  $\text{Cl}_2\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}_2 \cdots \text{Br}^-$ , 2.73(4) [45]. The crystallographic results described herein suggested that the *N*-benzylpyridinium fragments could be used as receptor units for iodide/bromide sensors.

Attempts to get suitable crystals of 1.OTf in water/methanol were not successful.

### 3.2. Anion recognition and sensing

The first evidence for the high affinity of 1.OTf for  $\text{I}^-$  ions was obtained by  $^1\text{H}$  NMR measurements. The addition of NaI (4.0 equiv.) to a DMSO- $d_6$ /D $_2$ O (1/1, v/v) solution of 1.OTf (2.0 mM) induced a considerable downfield shifts ( $\Delta\delta = 0.75$  ppm) of the adjacent methylenes  $5-\text{CH}_2$  to  $\text{N}^+$  atoms and ( $\Delta\delta = 0.50$  ppm) aromatic  $4-\text{CH}$  protons corresponding to *ortho*-position of pyridine rings (See Fig. 3A) indicating hydrogen bonding interactions contribution in addition to charge effect which was observed in the crystal structure for bromide. Addition of higher concentration ( $\geq 8.0$  mM) of NaI results in formation of precipitate immediately which is possibly by anion-induced self-aggregation [41] which is not observed at low concentration. The change in the chemical shift of these protons with increasing NaI concentration (0–3.8 equiv.) perfectly fits to a 1/1 binding isotherm (Fig. 3B) with association constant  $K_{1,1} = 1520 \pm 70 \text{ M}^{-1}$ . Signals of  $4-\text{CH}$  and  $5-\text{CH}$  protons are shifted approximately equally indicating formation of two *chelating* hydrogen  $\text{CH} \cdots \text{I}^-$  bonds. Also bromide, chloride and phosphate were studied by NMR titration experiments for comparison. The addition of NaBr results in modest downfield shifts of the  $4-\text{CH}$  ( $\Delta\delta = 0.11$  ppm) and  $5-\text{CH}$  ( $\Delta\delta = 0.18$  ppm) protons, but they were significantly lower than that observed for NaI. The binding constant for bromide was calculated under the same conditions as in Fig. 3. The resulting value of  $K_{1,\text{Br}^-} = 120 \pm 10 \text{ M}^{-1}$  is one order of magnitude lower than for iodide. In contrast, addition of NaCl and  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  do not show any change in the signals of  $5-\text{CH}$  and  $4-\text{CH}$ . Evidence of effective  $\text{CH} \cdots \text{I}^-$  interactions stemming from pyrrole and triazole rings in solution have been reported by Wang [14] and Flood [46–47]. These findings are encouraging because the iodide ions could affect transfer of excitation energy along the whole backbone of porphyrin **1** and consequently, to change its absorption, emission and lifetime properties. Buffered aqueous solutions (40.0 mM MOPS, pH = 7.4) of triflate salt of **1** were stable for several days and followed very well to the Lambert–Beer law up to 20.0 μM, thus these conditions were used for further studies. When excited at 430 nm, solutions of 1.OTf are red fluorescent with emission maxima at 658 and 717 nm. The fluorescence quantum yield and lifetime calculated upon excitation at  $\lambda = 405$  nm were 0.09 and 8.13 ns. These values are closed to some hydrophilic metal-free 5,10–15,20-*tetrakis*-arylporphyrins [48–49]. The addition of NaI (0–42.0 μM) to aqueous solution of 1.OTf (4.0 μM)

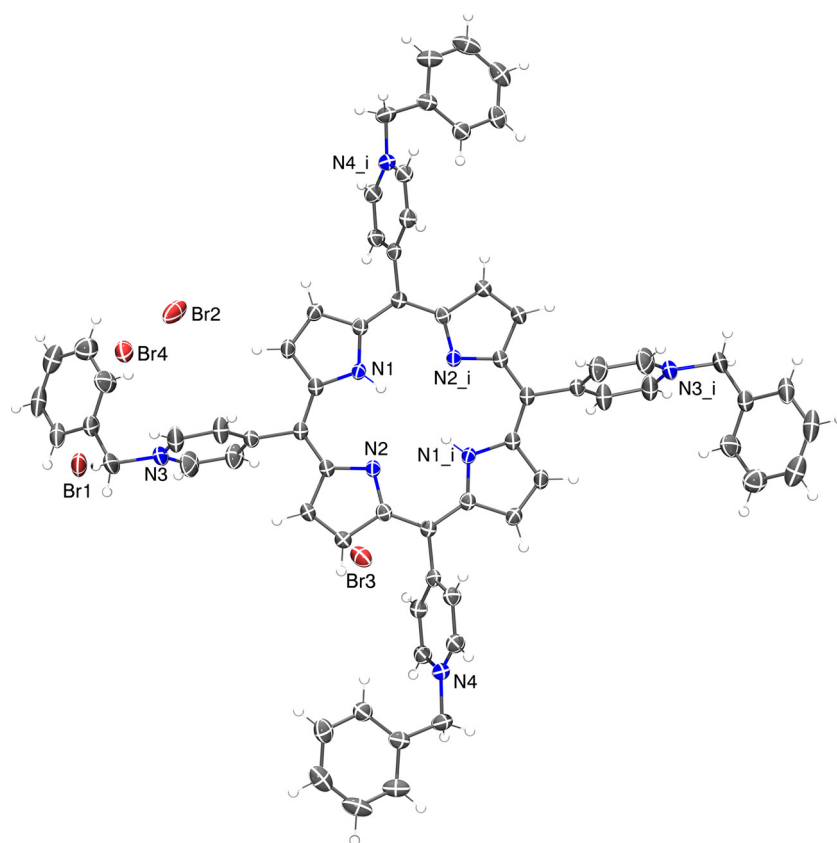


Fig. 1. Perspective view of molecular structure of bromide salt of **1**. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level, symmetry code for *i*: 1-*x*, -*y*, -*z*.

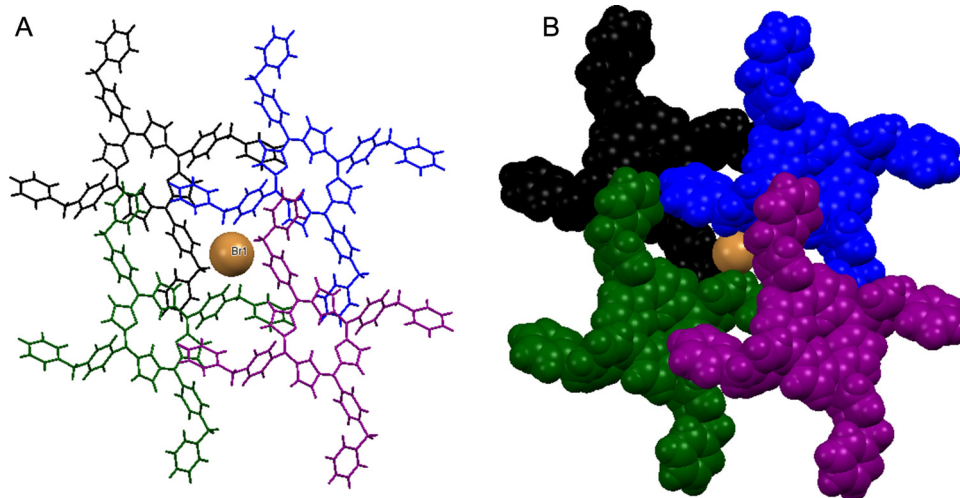


Fig. 2. Stick (A) and spacefill (B) models of a fragment of the crystal structure of **1**.Br<sup>-</sup> showing the encapsulation of bromide ions by four neighboring cationic porphyrins through C–H ⋯ Br<sup>-</sup> contacts (three bromide ions were omitted by clarity).

induced a strong quenching as is shown in Fig. 4A. The Stern-Volmer plot at 658 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 430$  nm) with increasing NaI concentration shows an upward curved profile but with linear behavior at higher concentration (inset Fig. 4A inset). This profile can be perfectly fitted to the Eq. (1) proposed by Fabbrizzi et al. [27], which takes into account simultaneous static and dynamic quenching when the ground state complexation (fluorophore-anion) quenches the emission completely.

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_{SV}[\text{anion}])(1 + K_A[\text{anion}]) \quad (1)$$

The pertinent parameters for I<sup>-</sup> are  $K_{1,I^-} = 1.9(\pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  and  $K_{SV} = 1.1(\pm 0.1) \times 10^5$ . The Stern-Volmer plot with iodide shows

an upward curvature to high concentrations which can be ascribed to both static and dynamic quenching. Next, the anion selectivity of **1**.OTf was analyzed. Sodium salts of inorganic anions and acetate ( $[X^-] = 50 \mu\text{M}$ ) were added to buffered aqueous solutions of **1** (4.0  $\mu\text{M}$ , 12.5 equiv.) and the emission intensity decrease at 648 nm was recorded. All oxoanions, fluoride and cyanide gave a very low response (Fig. 4B). In this context, the details of several sensing mechanisms of fluorescent organic probes with electronic excited states as photoinduced electron transfer (PET), excimer formation, intramolecular charge transfer (ICT) and excited-state proton transfer (ESPT) have been recently discussed by Han [50]. The interference with heavy halides and pseudohalides

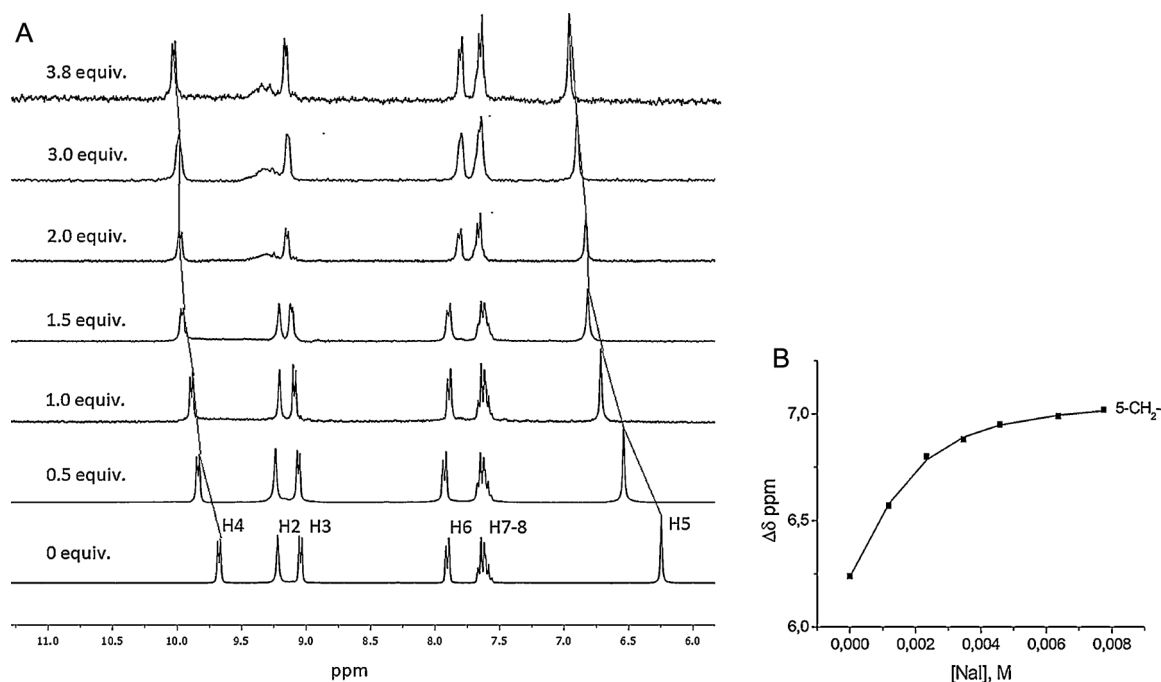


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectral change observed of 1.OTf (2.0 mM) in DMSO-d<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O (1/1, v/v) during the addition of up to 3.8 equiv. of NaI (A), the solid line was obtained by fitting the data to a 1:1 binding model for methylene 5-CH<sub>2</sub>- protons (B).

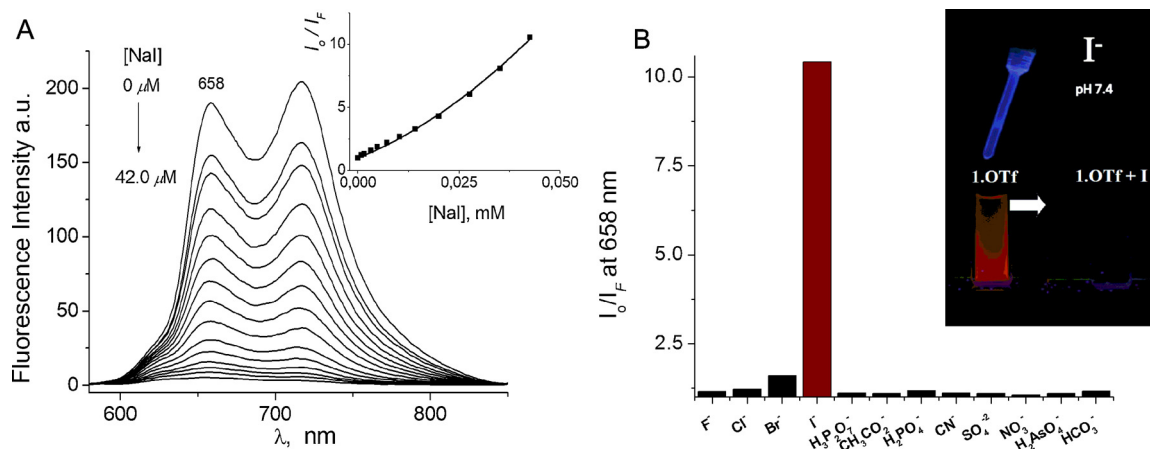


Fig. 4. Fluorimetric titration ( $\lambda_{\text{exc}} = 430 \text{ nm}$ ) of 1.OTf (4.0  $\mu\text{M}$ ) with NaI (0–42.0  $\mu\text{M}$ ) in neutral water (40.0 mM MOPS, pH = 7.4), (A). The inset shows the Stern-Volmer plot at 658 nm. The solid line was obtained by fitting to corresponding Eq. (1), A.[27] The fluorescence quenching at 618 nm of aqueous solutions of 1.OTf upon additions of 200.0  $\mu\text{M}$  different anions as sodium salts, (B). The inset shows the solutions of 1.OTf under irradiation at 365 nm UV-light in presence of inorganic anions.

anions is not unexpected, especially bromide and cyanide. Still, it is remarkable that the optical recognition of 1.OTf is highly selective for I<sup>-</sup>. The addition of NaBr resulted in a modest quenching emission ( $I_0/I_F \sim 1.6$ ), but was still significantly lower than observed for NaI ( $I_0/I_F \sim 10.4$ ). The Stern-Volmer plots at 658 nm with increasing Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> and CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> concentration in the range (0–2 mM), inset Fig. 5A, show clearly a downward curved profiles at low concentrations, but with linear dependence at higher concentrations. These profiles can be well fitted to theoretical Eq. (2), which also considers simultaneous dynamic and static quenching but the ground-state binding does not quench the emission for completely, then the fluorophore-anion still has reduced emission calculated as factor  $\rho$ . The parameters  $K_A$  and  $K_{sv}$ , and  $\rho$  with Br<sup>-</sup> and a series of anions were calculated under the same conditions as in the Fig. 4A and these are compiled in the Table 1.

The resulting values with bromide ( $K_{1,\text{Br}^-} = 7.5 (\pm 0.1) \times 10^3$ ,

$K_{sv} = 51.0 \pm 1$  and  $\rho = 0.76$ ) are 1 and 3 orders of magnitude lower than for binding and quenching of iodide respectively (see Table 1).

To know the effect of common interfering anions, we measured the emission of a solution of 1.OTf titrated with I<sup>-</sup> ions in the presence of sodium salts of CN<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (150  $\mu\text{M}$  each) under the same conditions as those used in the experiment shown in Fig. 5A. For concentrations of [I<sup>-</sup>]<sub>tot</sub> < 50  $\mu\text{M}$  the two plots are practically superimposable as shown in Fig. 5B. Thus, sensor 1.OTf seems to operate well in the presence of a high concentration range of potential interfering anions except for the bromide ion. It is clear that the porphyrin salt 1 senses iodide with excellent sensitivity and selectivity over other anions. From fluorescence and NMR titration experiments, the order of affinity is I<sup>-</sup> >> Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> > CN<sup>-</sup> and the rest of oxoanions.

The binding constant estimated for iodide from fluorescence data is unexpected high,  $K_{1,\text{I}^-} = 1.9 (\pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ , probably owing to the



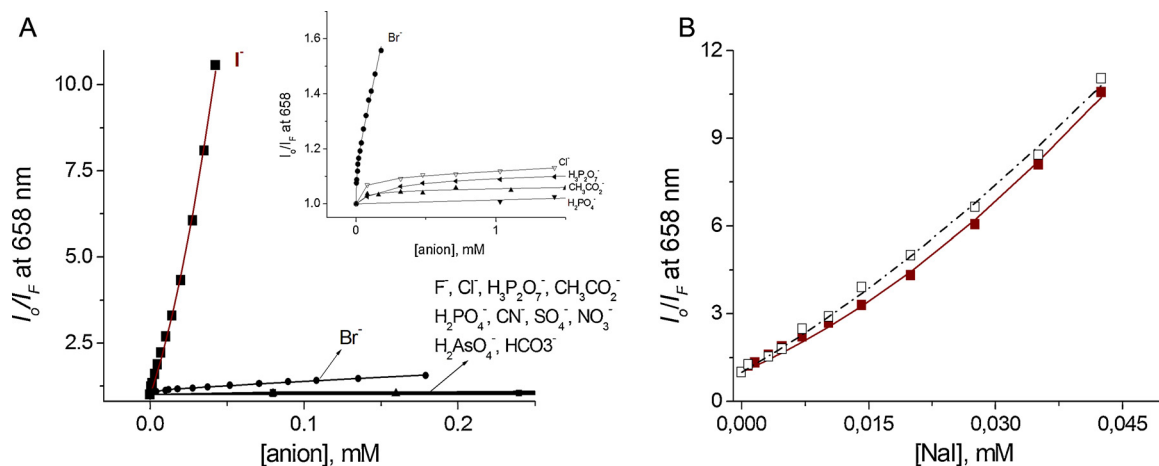


Fig. 5. Stern-Volmer plots with fitting at 658 nm ( $\lambda_{\text{exc}} = 430$  nm) of buffered aqueous (40 mM, MOPS, pH = 7.4) solutions of **1** (4.0 M) upon addition of a series of inorganic anions (A) and  $\text{I}^-$  ions with ( $\square$ ) and without ( $\blacksquare$ ) potential inorganic interfering anions (150  $\mu\text{M}$ ), (B).

Table 1

Binding and quenching parameters for sensor **1**.OTf with inorganic anions and acetate at pH = 7.4.

Anion	$K_A$	$K_{SV}$	$\rho^b$	$I_0/I_F$
$\text{F}^-$	$2.6(\pm 0.08) \times 10^2$	$1.2 \pm 0.1$	0.87	1.15
$\text{Cl}^-$	$1.9(\pm 0.1) \times 10^3$	$8.0 \pm 0.5$	0.85	1.22
$\text{Br}^-$	$7.5(\pm 0.1) \times 10^3$	$51.0 \pm 1$	0.76	1.60
$\text{I}^-$	$1.9(\pm 0.08) \times 10^4$	$1.1(\pm 0.1) \times 10^{5a}$	–	10.42
$\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	$3.1(\pm 0.11) \times 10^3$	$24 \pm 2$	0.89	1.13
$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	$4.6(\pm 0.5) \times 10^3$	$7.0 \pm 0.2$	0.90	1.10
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$1.4(\pm 0.4) \times 10^3$	$7.0 \pm 0.5$	0.88	1.18
$\text{CN}^-$	–	$13 \pm 0.8^c$	–	1.10
$\text{SO}_4^{2-}$	$2.8(\pm 0.2) \times 10^2$	$1.0 \pm 0.1$	0.89	1.15
$\text{NO}_3^-$	$1.1(\pm 0.03) \times 10$	$1.0 \pm 0.1$	0.93	1.08
$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$4.0(\pm 0.08) \times 10^2$	$2 \pm 0.1$	0.90	1.10
$\text{HCO}_3^-$	$8.0(\pm 0.2) \times 10$	$2 \pm 0.1$	0.90	1.16

<sup>a</sup> Eq. (1) was used.

<sup>b</sup> Eq. (2) was used.

<sup>c</sup> Typical Stern-Volmer equation was used.

exciplex formation, as is noted in previous works.[20,23,33,51] In order to investigate, the binding constant was also determined by spectrophotometric titration experiments under the same conditions (40 mM MOPS, pH 7.4), but with more concentrated solution of **1** (20  $\mu\text{M}$ ). Fig. 6 illustrates the family of spectra recorded when a

Table 2

Binding and quenching parameters for **1**.OTf by addition of NaI at different pH values.

pH	$K_A$	$K_{SV}$	$I_0/I_F$	LOD ( $\text{nm L}^{-1}$ )
5.5	$1.85(\pm 0.05) \times 10^4$	$1.05(\pm 0.15) \times 10^5$	9.85	188
6.0	$1.81(\pm 0.07) \times 10^4$	$1.13(\pm 0.11) \times 10^5$	10.09	185
7.4	$1.93(\pm 0.08) \times 10^4$	$1.18(\pm 0.10) \times 10^5$	10.42	180
8.0	$1.69(\pm 0.10) \times 10^4$	$0.93(\pm 0.08) \times 10^5$	9.01	200

solution of **1**.OTf is titrated with NaI.

$$\frac{I_0}{I} = (1 + K_{SV}[\text{anion}])(1 + K_A[\text{anion}]) / (1 + \rho K_A[\text{anion}]) \quad (2)$$

The presence of two clear distinct isosbestic points at 347 and 447 nm indicates that co-existence only two species in the equilibrium within this concentration range ( $[\text{NaI}] < 1.2$  mM). The binding is accompanied by considerable change in the Soret band ( $\Delta A = 0.26$  with maximum at 428 nm) of the individual porphyrins. The inset in Fig. 6 shows the decrease of absorbance at 413 nm on progressive addition of  $\text{I}^-$  (0 – 1.2 mM). The titration profile could be fitted to a 1/1 binding model using a non-linear least squares treatment.

The calculated binding constant ( $K_{1,1}^- = 1980 \pm 50 \text{ M}^{-1}$ ) is close to that obtained by  $^1\text{H}$  NMR experiments. This experiment unambiguously confirms the association of cationic sensor **1** with  $\text{I}^-$  in

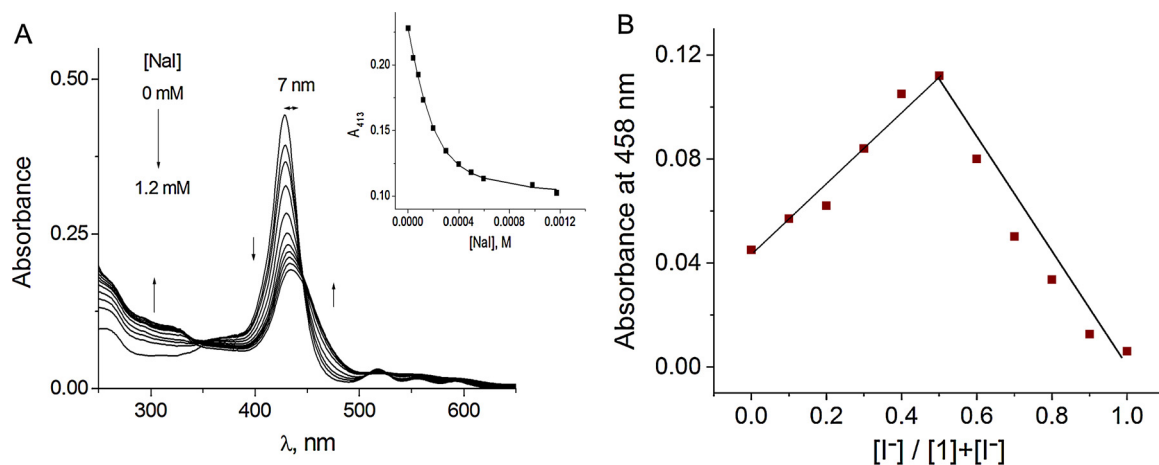


Fig. 6. Spectrophotometric titration of **1**.OTf (20.0  $\mu\text{M}$ ) in buffered aqueous solution (40 mM MOPS at pH 7.4) with NaI. Arrow shows the direction of the spectral changes on addition of increasing amounts of NaI. In the inset, the line was obtained by fitting the data to a 1/1 binding model at 413 nm, (A). Job's plot of **1**.OTf with  $\text{I}^-$  in water at pH 7.4, (B). The absorbance is monitored at 413 nm.

**Table 3**  
Recent chemical sensors and materials for detection and quantification of iodide in water.

Chemosensor / Materials	Method / Analytical Range	LOD (M)	Comments	Reference
Naphthalene-glycine conjugate.	Fluorescence turn off and colorimetric change 6.25 - 3.12 $\mu\text{M}$ .	$3.0 \times 10^{-8}$	-High selectivity and sensitivity -Response time: 500 s -Operates at 40 $^{\circ}\text{C}$ .	[58]
Carbon quantum dots-embedded nanopaper made of cellulose nanofibers.	Fluorescence turn off 25.0 - 25,000.0 $\mu\text{M}$ .	$4.8 \times 10^{-5}$	- Low sensitivity - Functional in real samples	[59]
Cadmium based metalorganic framework (Cd-MOF)	Fluorescence turn off	$6.3 \times 10^{-7}$	- High Sensitivity - Uses a highly toxic metal.	[60]
N-doped C-dots/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /OPD system.	Fluorescence turn off and colorimetric change 0.09-50 $\mu\text{M}$ .	$6.0 \times 10^{-5}$	- Multi-signal response - Moderate selectivity - Moderate sensitivity	[61]
Fluorescent sensor based on thiourea- $\text{Hg}^{2+}$	Fluorescence turn off, 0-25 $\mu\text{M}$ .	$8.4 \times 10^{-8}$	- Bifunctional probe for $\text{Hg}^{2+}$ and $\text{I}^-$ - High selectivity, - pH-dependent	[8]
Cationic meso-Tetraarylporphyrin	Fluorescence turn off, 0-50 $\mu\text{M}$ .	$1.80 \times 10^{-7}$	- Disposal of mercury waste. - High selectivity and sensitivity - Rapid analytical response - No pH-dependent	This work

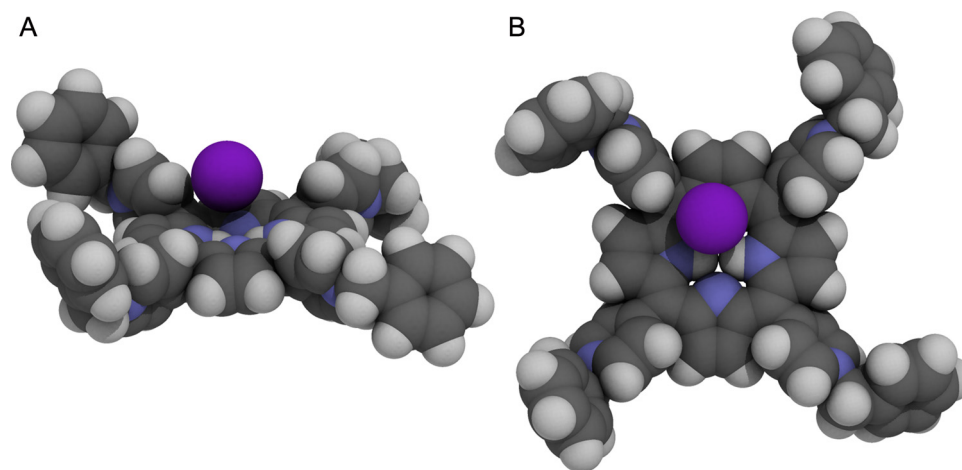


Fig. 7. Side (A) and top (B) views of the 1 with iodide anion optimized at the B3LYP/lanl2dz level of theory.

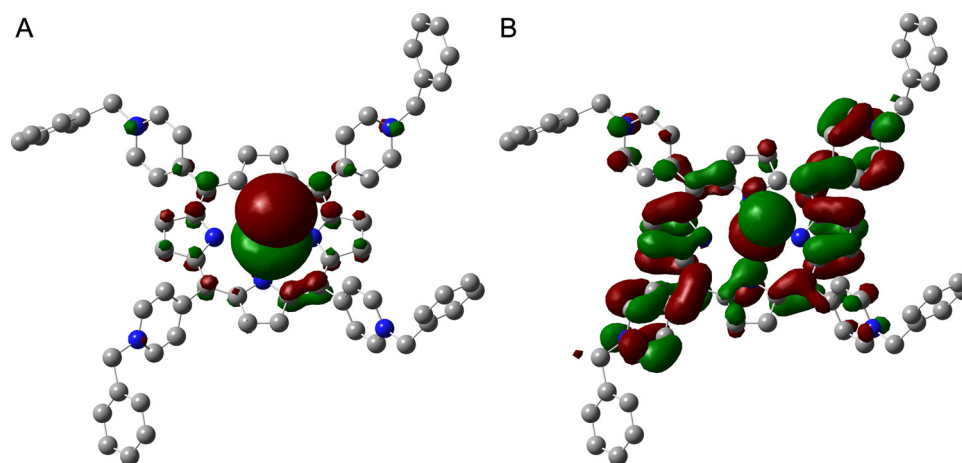


Fig. 8. Frontier orbitals for 1.iodide ion-pair complex. HOMO(A) and LUMO(B). H atoms not displayed for the sake of clarity.

aqueous media. The larger value of binding constant measured by fluorimetric titration experiment is due to the contribution of the complexation with the anion in the excite state [50].

In order to confirm the stoichiometry of 1.OTf with  $\text{I}^-$  in a low concentration range,  $\leq 1.2 \text{ mM}$ . Job's plot (Fig. 6B) has been graphed between the difference in the absorbance at 413 nm vs the mole fraction of iodide anion. The plot shows maximum emission around 0.5 mol

fraction of 1. This support the 1/1 binding model observed by fluorescence titrations experiments and 1H NMR measurements. It is worth noting that, at a high concentration of iodide, surely, other species can coexist in equilibrium with different stoichiometric models, however, it is not possible to analyze it because the addition of an excess of this anion results in a precipitate immediately.

The detection limit (LOD) defined as  $\text{LOD} = 3\sigma/s$ , where  $\sigma$  is the

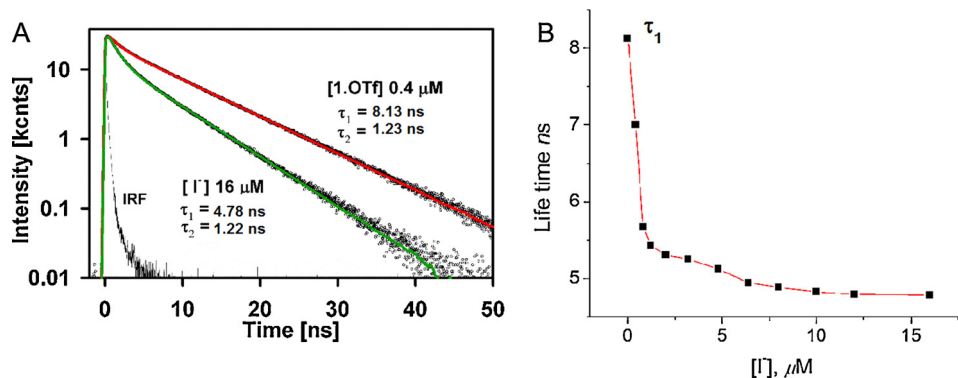


Fig. 9. Life-time of 1.OTf (0.4 mM) and with 16 mM of I<sup>-</sup> ions (A) and change in longer life-time (ns) against [I<sup>-</sup>].

standard deviation of the blank and  $s$  is the slope of the calibration curve ( $K_{SV} = 1.1(\pm 0.1) \times 10^5$  for iodide ions, Fig. 4A) is  $180 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Additionally, red fluorescence of triflate of **1** at different pH values between 5.0 and 8.0 were explored. On increasing pH, the emission remains practically constant without displacement of the maxima. The photophysical stability of 1.OTf can be assigned to: 1) The absence of self-aggregation of 1.triflate, which is as expected due to the positive charge and consequent electrostatic intermolecular repulsion and 2) Acid-base species of **1**, are outside this pH range, for example, deprotonation of the pyrrole (-NH-) nitrogen atoms is assumed to occur only in highly alkaline environment, pH > 14 and protonation of the core for the two imino nitrogen atoms are reported in values  $\leq 4.0$  [52]. Similar spectral behavior has been reported for a permanent cationic trimethylaniliniumphenyl porphyrin, which also contains, four positive charge groups -N(Me)<sup>3+</sup> [52].

We also explored the effect of pH on affinity and quenching of **1** by NaI from 5.5 to 8.0. In general, pH-dependent quenching effect is not observed. The corresponding parameters are shown in Table 2. Above-mentioned results substantially support the existence of interaction between **1** and I<sup>-</sup>, facilitating very high fluorescence quenching of almost 100% in a wide pH range, around physiological values with sensitive detection limits. This fact, presumably, as a result of the chemical and photophysical stability of monomeric porphyrin **1** in buffered aqueous solutions.

Recent chemical sensors for detection and quantification of iodide in aqueous media are compiled in Table 3.

### 3.3. DFT studies and life-time measurements

A partial geometry optimization of the crystal structure of **1** was performed in which only the positions of hydrogen atoms were allowed to relax. The iodide anion was placed on top of the porphyrin ring and the entire structure was optimized at the same level of theory as before. A vibrational frequencies analysis led to all positive values which indicate that the obtained structure corresponds to a minimum in the potential energy surface. The molecular electrostatic potential mapped onto the electronic density (isovalue 0.002) is shown in Fig. 7.

The interaction energy was calculated with the NBODEl procedure in which those elements in the Fock matrix that involve orbitals centered on different fragments are set to zero (hence, deletion) and the re-diagonalization of the resulting matrix yields a new set of eigenfunctions and eigenvalues for which the interaction between fragments is non-existent. The raise in energy for the complex where the iodide is on the same plane as the porphyrin and located to the side of it is  $404.83 \text{ kcal mol}^{-1}$ , whereas for the minimum energy conformation where the iodide lays on top of the porphyrin plane is  $402.79 \text{ kcal/mol}$ . This values and their resemblance regardless of the position of the ion point towards the presence of a strongly ionic character of their

interaction. The total Wiberg bond index (TWBI) for iodine was calculated as the sum of pair bond indexes for iodide and each of the remaining atoms, yielding a value of 0.58; this TWBI is a rough estimate of the total number of covalent bonds an atom forms within a molecule, being significantly lower than unity for iodide we can ascertain that the interaction is mostly ionic. In consequence, the HOMO is located mainly on a p-type orbital on iodide whereas the LUMO is delocalized along the porphyrin ring, as can be observed in Fig. 8.

In order to examine the fluorescence quenching process, the lifetimes of 1.OTf upon addition of increasing concentrations of I<sup>-</sup> ions were measured. It is known that, static (complexation) quenching does not generate considerable change in values of life-times on addition of a quencher whereas a change in life-times is assigned to a dynamic quenching. An aqueous solution of 1.OTf upon excitation 405 nm laser presents a biexponential fluorescence lifetime with  $\tau_1 = 8.13 \text{ ns}$  and  $\tau_2 = 1.22 \text{ ns}$ , see Fig. 9A. The first exponential ( $\tau_1$ ) decreases upon gradual addition of iodide (0–16 μM.). A plot the life-time against [I<sup>-</sup>] shows linear change ( $\Delta \sim 3 \text{ ns}$ ) a low concentration [0–1.0 μM] and at higher concentration range, the life-time remains practically constant as is shown in Fig. 9B. The results of <sup>1</sup>H NMR titration experiment in combination with the life-time measurements demonstrate that the quenching corresponds to a combination of dynamic with static process.

The downfield shift of the methylene groups 5-CH on addition of I<sup>-</sup> anion confirms the hydrogen bonding C-H ... I interaction and complexation mode of recognition of iodide probably driven by hydrophobic effect. On the other hand, life-time measurements and DFT studies clearly demonstrate that the dynamic quenching has the greatest contribution in the extinction of the emission.

## 4. Conclusions

The triflate salt of cationic *meso*-Tetraarylporphyrin 1.OTf can be used as an intrinsic fluorescent chemosensor for the detection of iodide in aqueous solutions at pH = 7.4. Under these conditions, the addition of NaI exhibits rapid response with total quenching of **1**. A particularly high affinity ( $K_{1,1^-} = 1.9(\pm 0.08) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) and strong quenching ( $K_{SV} = 1.1(\pm 0.1) \times 10^5$ ) was found in buffered solutions. This optical change allows for detection of iodide ions in the nanomolar concentration range with very good selectivity over other common anions such as cyanide, chloride, phosphate and pyrophosphate, only bromide elicits a significant interference. The quenching process could be explained by a combination of dynamic mechanism with the simultaneous formation of hydrogen-bonding PET static quenching possibly both in the excited and the ground-state. On basis of the crystal structure of 1-bromide, <sup>1</sup>H NMR, fluorimetric and UV-vis titrations, the binding mode of iodide is proposed involving hydrogen bonding interactions C-H...I with monomeric cationic porphyrins probably, these contacts are stabilized by a hydrophobic environment around the binding site. DFT

calculations and life-time measurements showed that the interaction of **1**.OTf with iodide is mainly ionic in nature since the iodine atom presents very low total Wiberg bond indexes and the fact that the interaction energy between iodine and **1**.OTf is + 400 kcal/mol and independent from the position of the iodide anion. Analysis of the frontier molecular orbitals show that HOMO and LUMO are mainly centered in one ion each, namely iodide and **1**.OTf, respectively. This outstanding binding property of **1** to iodide may make it promising candidate for other applications such as probes for FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy).

### Acknowledgements

We thank M. Sc. María de la Nieves Zavala Segovia (NMR), Ph.D. Francisco Javier Pérez Flores M. Sc. Lizbeth Triana-Cruz (MS), M.Sc. Alejandra Nuñez-Pineda and M.Sc Hortensia Segura Silva (video) for technical assistance as well as to DGTIC–UNAM for granting us access to the supercomputing facilities known as ‘Miztli’. The financial support for this research by CONACyT -22 CB-239648, PDCPN-247495, “Fronteras de la Ciencia” No. 179.) and UNAM (PAPIIT IN203717) is gratefully acknowledged. M.K. S.-F.; C. L. H.-J.; I. J. B.-R. are grateful to CONACyT for scholarships 629475, 606121 and 577221 respectively.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.127>.

### References

- [1] A.B. Aletti, D.M. Gillen, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* 354 (2017) 98.
- [2] P.A. Gale, C. Caltagirone, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4212.
- [3] L. You, D. Zha, E.V. Anslyn, *Chem. Rev.* 115 (2015) 7840.
- [4] L.E. Santos-Figueroa, M.E. Moragues, E. Climent, A. Agostini, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3489.
- [5] Y.-B.J. Ai-Fang Li, Jin-He Wang, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3729.
- [6] I.M. El-Sewify, M.A. Shenashen, A. Shahat, H. Yamaguchi, M.M. Selim, M.M.H. Khalil, S.A. El-Safty, *ChemistrySelect* 2 (2017) 11083.
- [7] I.M. El-Sewify, M.A. Shenashen, A. Shahat, M.M. Selim, M.M.H. Khalil, S.A. El-Safty, *Microchem. J.* 139 (2018) 24.
- [8] S. Chen, P. Wang, C. Jia, Q. Lin, W. Yuan, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 133 (2014) 223.
- [9] B. Basumatary, M. Ayoub Kaloo, V. Kumar Singh, R. Mishra, M. Murugavel, J. Sankar, *RSC Adv.* 4 (2014) 28417.
- [10] A.K. Mahapatra, J. Roy, P. Sahoo, S.K. Mukhopadhyay, A. Chattopadhyay, *Org. Biomol. Chem.* 10 (2012) 2231.
- [11] A. Kaur, T. Raj, S. Kaur, N. Singh, N. Kaur, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 1204.
- [12] I.L. Lee, Y.M. Sung, C.H. Wu, S.P. Wu, *Microchim. Acta* 181 (2014) 573.
- [13] Y. Wang, H. Zhu, X. Yang, Y. Dou, Z. Liu, *Analyst.* 138 (2013) 2085.
- [14] L. Wang, G. Fang, D. Ye, D. Cao, *Sens. Actuators B* 195 (2014) 572.
- [15] S. Hussain, S. De, P.K. Iyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 2234.
- [16] Y. Zhao, L. Yao, M. Zhang, Y. Ma, *Talanta* 97 (2012) 343.
- [17] N. Singh, D.O. Jang, *Org. Lett.* 9 (2007) 1991.
- [18] H.A. Ho, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4412.
- [19] Z. Lin, Y. Ma, X. Zheng, L. Huang, E. Yang, C.-Y. Wu, T.J. Chow, Q. Ling, *Dyes Pigm.* 113 (2015) 129.
- [20] A. Dorazco-González, H. Höpfl, F. Medrano, A.K. Yatsimirsky, *J. Org. Chem.* 75 (2010) 2259.
- [21] M.A. Martínez-Aguirre, D.M. Otero, M.L. Álvarez-Hernández, T. Torres-Blancas, A. Dorazco-González, A.K. Yatsimirsky, *Heterocycl. Commun.* 23 (2017) 171.
- [22] T.K. Ghorpade, M. Patri, S.P. Mishra, *Sens. Actuators B* 225 (2016) 428.
- [23] S. Sandhu, R. Kumar, P. Singh, A. Wallia, V. Vanita, S. Kumar, *Org. Biomol. Chem.* 14 (2016) 3536.
- [24] J. Chen, Q. Lin, Q. Li, W.-T. Li, Y.-M. Zhang, T.-B. Wei, *RSC Adv.* 6 (2016) 86627.
- [25] H.-J. Cheng, H. Yan, Y.-L. Sun, C.-Y. Lu, T.-Y. Huang, S.-J. Chen, C.-H. Hu, Y.-Y. Wu, A.-T. Wu, *Analyst.* 137 (2012) 571.
- [26] C.D. Geddes, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) R53.
- [27] V. Amendola, L. Fabbrizzi, E. Monzanita, *Chem. - A Eur. J.* 10 (2004) 76.
- [28] E. Carbonell, E. Delgado-Pinar, J. Pitarch-Jarque, J. Alarcón, E. García-España, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 14325.
- [29] B. de Benoist, M. Andersson, I. Egli, B. Takkouche, H. Allen, *Iodine Status Worldwide, WHO Glob. Database Iodine Defic. Geneca World Heal. Organ.* 2004, p. 1.
- [30] Ha. Ho, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4412.
- [31] N. Ahmed, B. Shirinfar, I. Geronimo, K.S. Kim, *Org. Lett.* 13 (2011) 5476.
- [32] N. Ahmed, B. Shirinfar, I.S. Youn, M. Yousuf, K.S. Kim, *Org. Biomol. Chem.* 11 (2013) 6407.
- [33] I.J. Bazany-Rodríguez, D. Martínez-Otero, J. Barroso-Flores, A.K. Yatsimirsky, A. Dorazco-González, *Sens. Actuators B* 221 (2015) 1348.
- [34] Y. Sasano, N. Yasuda, H. Maeda, *Dalton Trans.* 46 (2017) 8924.
- [35] S.J. Butler, D. Parker, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 1652.
- [36] J. Mosinger, M. Janošková, K. Lang, P. Kubát, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 181 (2006) 283.
- [37] Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, *Chem. Rev.* 117 (2017) 2203.
- [38] Q. Qi, R. Lin, X. Chen, S. Li, *Sens. Actuators B* 222 (2016) 551.
- [39] S. Cohen, R. Margalit, *Biochem. J.* 270 (1990) 325.
- [40] K. Bordbar, A. Eslami, S. Tangestaninejad, *J. Porphyr. Phthalocyanines* 6 (2002) 225.
- [41] P. Kubát, K. Lang, P. Anzenbacher Jr., K. Jursíková, V. Král, B. Ehrenberg, *Perkin Trans. 1* (2000) 933.
- [42] P. Kubát, K. Lang, V. Král, P. Anzenbacher, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6784.
- [43] L. Chen, H. Bai, J.F. Xu, S. Wang, X. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 13950.
- [44] S.Q. Liu, J.Q. Xu, H.R. Sun, D.M. Li, *Inorg. Chim. Acta* 306 (2000) 87.
- [45] T. Steiner, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 54 (1998) 456.
- [46] Y. Hua, A.H. Flood, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1262.
- [47] Y. Li, A.H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12111.
- [48] T.L.C. Figueiredo, R.A.W. Johnstone, A.M.P. SantAna Sørensen, D. Burget, P. Jacques, *Photochem. Photobiol.* 69 (1999) 517.
- [49] V.S. Chirvony, V.A. Galievsky, N.N. Kruk, B.M. Dzhagarov, P.Y. Turpin, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 40 (1997) 154.
- [50] G.Y. Li, K.L. Han, *Rev. Comput. Mol. Sci.* 8 (2018) e1351.
- [51] A. Dorazco-González, M.F. Alamo, C. Godoy-Alcántar, H. Höpfl, A.K. Yatsimirsky, *RSC Adv.* 4 (2014) 455.
- [52] J. Sobczyński, J.H.H. Tønnesen, S. Kristensen, *Pharmazie* 68 (2013) 100.
- [53] APEX 2 Software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [54] SHELXT, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A71* (2015) 3.
- [55] C.B. shelXle, G.M. Hübschle, B. Sheldrick, *Dittrich, J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1281.
- [56] (a) ORTEP, L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849; (b) GIMP 2.8: The GNU Image Manipulation Program. <http://www.gimp.org>. (c) Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6), Persistence of Vision Pty. Ltd., 2004, <http://www.povray.org>
- [57] A.L. Spek, *Acta Cryst. C71* (2015) 9.
- [58] A. Thakur, S. Bhatta, B. Mondal, et al., *Sens. Actuators B* 267 (2018) 617.
- [59] E. Zor, S. Alpaydin, A. Arici, et al., *Sens. Actuators B* 254 (2018) 1216.
- [60] D. Singha, P. Majee, S. Mondal, et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 356 (2018) 389.
- [61] H. Wang, Q. Lu, Y. Liu, et al., *Sens. Actuators B* 250 (2017) 429.