

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

TEMA

**“ESTUDIOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ULTRARRÁPIDA EN
FTALOCIANINAS”**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Raquel Estefanía Noria Moreno



TUTOR: Dr. Jorge Peón Peralta AÑO: 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Peón Peralta, tutor del proyecto de investigación de esta tesis, por haberme permitido formar parte de su grupo de Espectroscopía Láser. Agradezco especialmente la buena disposición que ha mostrado en mi formación científica y la constante motivación que genera en sus alumnos por adquirir conocimiento nuevo, útil, y aplicable. Por ser un excelente maestro y guía.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi *alma mater*.

A CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el proyecto y por la beca brindada para mis estudios de maestría, número de becario 330172.

A los miembros del jurado:

Dra. María del Carmen Cisneros Gudiño

Dr. Luis Vicente Hinojosa

Dr. Gabriel Ramos Ortiz

Dr. Ernesto Rivera García

Dr. Tomás Rocha Rinza

por sus observaciones y comentarios que ayudaron a mejorar este trabajo.

Esta tesis fue desarrollada en el Departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química, UNAM.

Los resultados de esta tesis se publicaron en una revista internacional:

William Rodriguez-Córdoba, Raquel Noria, César A. Guarín, and Jorge Peon*. Ultrafast Photosensitization of Phthalocyanines through Their Axial Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133** (13), pp 4698–4701.

A mis padres

CONTENIDO

1 Antecedentes	4
1.1 Resumen	4
1.2 Introducción	5
1.3 Interacción radiación materia	6
1.3.1 Transición a estados continuos	9
1.4 Procesos fotofísicos	10
1.5 Transferencia de Energía	13
1.5.1 Interacción Coulombica. Formulación de Förster.	15
1.5.2 Interacción de Intercambio. Formulación de Dexter	20
1.6 Espectroscopia Láser	22
2. Metodología	25
2.1 Introducción	25

2.2 Métodos de Caracterización del Compuesto	26
2.3 Fluorescencia Resuelta en Tiempo	26
2.4 Métodos computacionales	33
3. Resultados y Discusión.	34
3.1 Caracterización de PcSi(9-ACA)₂	34
3.2 Espectroscopia Estacionaria	40
3.3 Fluorescencia con resolución temporal	42
3.4 Constante de rapidez del proceso de EET a través del modelo de Förster	50
3.5 Parámetros de EET en el marco de la teoría de Dexter	53
4 Conclusiones	57
5 Referencias	59

1 Antecedentes

1.1 Resumen.

La comprensión y búsqueda de sistemas que presenten procesos de Transferencia de Energía Electrónica, (EET, por sus siglas en inglés Electronic Energy Transfer), entre cromóforos intramoleculares es de gran interés científico. Dicho interés surge por la importancia que presenta este fenómeno en los sistemas naturales fotosintéticos [1] del cual se deriva una amplia variedad de aplicaciones [2-8] en química, física y en ciencia de materiales. Una de las más relevantes es el diseño de celdas solares constituidas por sistemas moleculares similares al fotosintético, los cuales actúan como sensibilizadores de absorción de luz y creación de pares hueco electrón en una capa de semiconductor. También tiene aplicación en la realización de dispositivos electrónicos moleculares, en terapia fotodinámica, síntesis fotoquímica, determinación de la conformación de macromoléculas, elucidación del comportamiento de moléculas grandes, en el desarrollo de sensores de fibra óptica para la determinación de pH en sistemas fisiológicos etc.

Con base en lo anterior resulta justificable nuestro interés por el estudio de sistemas artificiales que imiten mecanismos presentes en sistemas naturales colectores de energía solar. El objetivo de este proyecto fue propiciar un incremento de la absorción de luz UV sensibilizando un pigmento particular con otro cromóforo mediante un proceso de transferencia de energía electrónica intramolecular (intra-EET). En particular, se estudió la intra-EET que exhibe una ftalocianina de silicio coordinada axialmente a dos grupos de 9-antracencarboxilato, la cual se sintetizó en nuestro grupo de investigación. El incremento de fotoabsorción observado se debe a que el macrociclo de ftalocianina ésta unido directamente al ligante permitiendo una estrecha proximidad donador – aceptor. El proceso de transferencia de energía estudiado presenta una eficiencia del 100% y ocurre en una escala de tiempo de femtosegundos.

1.2 Introducción.

La luz solar es la fuente de energía ideal. Con una potencia de luz solar que incide sobre la tierra de aproximadamente 120000 TW, la energía solar representa la fuente más grande de energía limpia potencialmente disponible. Además, la demanda de energía de la población mundial es enorme y se ha estimado que en pocos años la capacidad de los combustibles fósiles para satisfacerla será insuficiente. Los químicos deben ser parte de la solución al problema de abastecimiento de energía participando en el diseño, síntesis y estudio de nuevos materiales que puedan transformar de manera eficiente la luz solar en energía eléctrica almacenable a un bajo costo.

La excitación electrónica indirecta de un sistema molecular a través de cromóforos auxiliares es de gran importancia en sistemas fotosintéticos naturales pues pigmentos suplementarios expanden la intensidad e intervalo del espectro de absorción del sistema.[1] La principal contribución de este trabajo consiste en aportar conocimiento concerniente a la energía y dinámica de los estados excitados de un sistema artificial que presenta una transferencia de energía intramolecular entre dos sistemas cromóforos. Dicho proceso tiene un comportamiento similar, por su eficiencia y tiempo de vida, al que presentan los organismos naturales capaces de asimilar energía solar y convertirla en otras formas de energía. De esta forma, los resultados obtenidos en este proyecto pueden aportar conocimiento sobre los mecanismos que subyacen a los procesos fotofísicos que ocurren en la naturaleza. A su vez, dicho conocimiento deviene en aplicaciones tecnológicas importantes pues la elucidación de estos mecanismos permite proponer el diseño de materiales que asimilen energía solar de manera cada vez más eficiente.

Con el objetivo de hacer comprensible tanto el fenómeno físico involucrado en nuestra investigación así como las herramientas empleadas para su estudio, en este capítulo se describirá la teoría subyacente, la cual a su vez, brindarán al lector una mejor comprensión de los resultados obtenidos. Los temas que se presentan son los siguientes: la interacción radiación-materia, procesos fotofísicos ultrarrápidos o femtoquímica, el proceso de transferencia de energía, espectroscopía como herramienta de análisis molecular y finalmente, métodos para el análisis de la dinámica de estados excitados.

1.3 Interacción radiación materia.

Cuando un sistema atómico o molecular interactúa con una onda electromagnética se produce una perturbación dependiente del tiempo sobre el sistema, el cual a su vez, responde a la perturbación en función de su estructura electrónica.

La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo (TPDT) permite describir la respuesta del sistema atómico o molecular ante la perturbación en términos de probabilidades de transición entre estados energéticos de átomos y moléculas.[9] A su vez las probabilidades de transición pueden estar asociadas a parámetros medibles del sistema como tiempos de vida, intensidades relativas, forma de las bandas espectrales, etc.[10]

Para describir al fenómeno de interacción radiación-materia, se considera la descripción cuántica del sistema molecular y a la radiación electromagnética como un campo eléctrico oscilante puramente clásico. Esta última consideración es válida pues varios de los fenómenos asociados con la absorción de luz pueden ser bien explicados con esta aproximación semiclásica.[11]

Considérese que a $t < 0$ el sistema está en un eigenestado de energía E_n^0 y que a tiempo cero se aplica la perturbación $H'(t)$ con lo que el Hamiltoniano del sistema es:

$$H = H_0 + H'(t), \quad (1)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar, es decir, el de la molécula en ausencia de radiación electromagnética. Mientras que $H'(t)$ describe la interacción entre la luz y la molécula. Los estados propios de H_0 están descritos por las funciones de onda correspondientes Ψ_n^0 .

Por otro lado la función de onda del sistema ya perturbado se representará como Ψ . Esta última se puede expresar como una combinación lineal dependiente del tiempo de los estados no perturbados:

$$\Psi(q, t) = \sum_n C_n(t) \Psi_n^0(q) e^{-iE_n^0 t / \hbar} \quad (2)$$

Con estos elementos, incluyendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi, \quad (3)$$

es posible encontrar una expresión para la dependencia temporal del coeficiente C_n y a su vez, para la probabilidad de transición $P_{i \rightarrow f}$ que es proporcional al cuadrado del coeficiente correspondiente a la contribución del estado $|\Psi_f\rangle$ sobre la función de onda total. De esta forma, es posible describir la probabilidad de encontrar a la molécula en un estado discreto $|\Psi_f\rangle$ después de un tiempo t de haberle aplicado una perturbación sobre el estado inicial $|\Psi_i\rangle$.

$$P_f = \frac{4|H'_{fi}|^2}{\hbar^2(\omega_{fi} - \omega)^2} \text{sen}^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t \quad (4)$$

Como se observa en la ecuación (4), la TPDT muestra que la probabilidad de transición de un estado inicial a un estado final es proporcional al cuadrado del elemento de matriz del operador de perturbación sobre las funciones de onda de los dos estados involucrados $H'_{fi} = \langle \Psi_f | H'(t) | \Psi_i \rangle$. [9]

Para conocer la forma del Hamiltoniano de perturbación H' , comencemos considerando la interacción de un electrón con un campo eléctrico oscilante $E(t)$ linealmente polarizado.

$$E(t) = E_o[\exp(2\pi i \nu t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) + \exp(-2\pi i \nu t - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)] \quad (5)$$

El campo eléctrico oscilante agrega un término dependiente del tiempo al operador Hamiltoniano para el electrón. Bajo ciertas circunstancias, las cuales se describen mas adelante, la aproximación de que la intensidad de la transición se puede describir considerando únicamente el dipolo de la transición resulta aceptable. En dicha aproximación se considera a la perturbación simplemente como el producto punto de \mathbf{E} con el operador dipolar eléctrico $\tilde{\mu}$:

$$\hat{H}'(t) = -E(t) \cdot \hat{\mu} \quad (6)$$

en donde $\hat{\mu}$ para un electrón es simplemente

$$\hat{\mu} = e\hat{\mathbf{r}} = e\mathbf{r},$$

y e es la carga del electrón, $\hat{\mathbf{r}}$ es el operador de posición del electrón. De esta forma la ecuación (6) puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\hat{H}'(t) = -eE(t) \cdot \mathbf{r} = -e|E_o| [\exp(2\pi i \nu t) + \exp(-2\pi i \nu t)] |r| \cos \theta, \quad (7)$$

donde θ es el ángulo entre $\vec{\mathbf{E}}$ y $\vec{\mathbf{r}}$.

La ecuación (7) contiene algunas aproximaciones. Además del tratamiento clásico de la radiación electromagnética, se desprecia el campo magnético de la luz. Esta aproximación es frecuentemente válida debido a que los efectos del campo eléctrico son usualmente mucho mayores que los del campo magnético.[11] Otra aproximación que se aplica en sistemas moleculares es considerar que $r \ll \lambda$, este hecho resulta válido debido a que las moléculas poseen tamaños relativamente pequeños en comparación con la longitud de onda de la luz visible (alrededor de 5000 Å). [10] La aproximación anterior permite que la expansión de la

exponencial del campo eléctrico en series $\exp(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) = 1 + i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j - \frac{1}{2}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j)^2 + \dots$ converja rápidamente y domine el primer término de la expansión multipolar, la unidad. De esta forma $\vec{\mathbf{E}}$ es independiente de la posición del electrón dentro del sistema molecular.

Como vimos anteriormente, algunas aproximaciones nos permiten despreciar los términos de órdenes superiores en la expansión multipolar que contribuyen al momento de la transición. En este caso la probabilidad de transición es aproximadamente igual al momento dipolar de transición. Sustituyendo (7) en (4), obtenemos la ecuación (8) para la probabilidad de transición la cual esta descrita en término de parámetros cuantificables. Si conocemos dichos parámetros, podemos predecir que transiciones son permitidas o prohibidas e intuir su intensidad.

$$P_{fi}(t) = |E_o|^2 \left| \langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle \right|^2 \frac{t^2}{4} \left(\frac{\text{sen} x}{x} \right)^2 \quad (8)$$

aquí $x = \omega_{fi} - \omega$

1.3.1 Transición a estados continuos

La rapidez de transición observada experimentalmente es una integral sobre todas las probabilidades de transición a las cuales la perturbación puede conducir al sistema. Entonces, la probabilidad de transición $P(t)$ al continuo de estados finales accesibles bajo la influencia de la perturbación es:

$$P = \int_{\Delta E} P_f(t) \rho(E) dE \quad (9)$$

donde $\rho(E)dE$ es el número de estados continuos en el intervalo $E+dE$

La siguiente serie de aproximaciones nos permite simplificar notablemente la ecuación (9). Para que una probabilidad de transición sea apreciable, la frecuencia de la radiación incidente debe ser muy cercana a la frecuencia de la transición ω_{fi} , por tanto, es posible tratar la densidad de estados como una constante en $E_{fi} = h\nu_{fi}$. Luego, solo un estrecho intervalo de energías contribuye a la integral $\langle \varphi_f | H'(t) | \varphi_i \rangle$ y es válido mantener a este elemento constante respecto a la energía.

Con lo anterior, la expresión para la probabilidad de transición a un conjunto de estados continuos es

$$P = 2\pi\hbar t |H_{fi}|^2 \rho(E_{fi}) \quad (10)$$

El siguiente paso en la descripción teórica de los fenómenos que estudiamos es asociar las magnitudes físicas ya descritas con parámetros medibles experimentalmente.[9] La rapidez de transición K es la rapidez del cambio de probabilidad de transición:

$$K = \frac{dP}{dt} \quad (11)$$

Este parámetro está relacionado directamente con el tiempo de vida τ del estado en cuestión pues $K = 1/\tau$

De esta forma es posible describir la ecuación correspondiente a la rapidez de transición derivando la ecuación (10).

$$K = 2\pi\hbar |H_{fi}|^2 \rho(E_{fi}) \quad (12)$$

Como se observa en la ecuación (12) la transición será más rápida mientras mas grande sea el acoplamiento entre los estados inicial y final. La expresión anterior se conoce como regla de oro de Fermi y será ampliamente referida en este trabajo. Como se mencionó en el resumen, nosotros determinamos experimentalmente el tiempo de vida en que desaparece el estado S_1 de nuestro sistema debido al proceso de EET. A partir de la teoría ya descrita en esta sección, interpretamos los resultados experimentales para determinar sobre los mecanismos que dan lugar a la EET.

1.4 Procesos fotofísicos.

La absorción de radiación UV-Vis de un átomo o una molécula genera una especie excitada electrónicamente. El tiempo de vida de las moléculas orgánicas excitadas es breve (del orden de 10^{-8} a 10^{-9} s). El exceso de energía causado por la absorción de fotones, puede disiparse por procesos fotoquímicos o fotofísicos, los primeros involucran el rompimiento o la generación de enlaces mientras que en los últimos la identidad química es conveniente en un diagrama de Jablonski que se muestra en la Figura 1.1. En éste se observan las rutas radiativas, como fluorescencia y fosforescencia, y las rutas no radiativas que serán discutidas mas adelante.

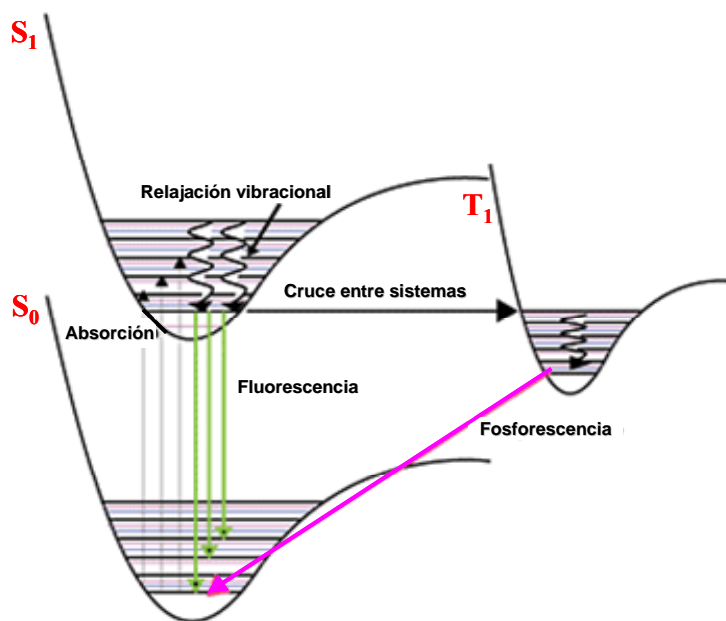
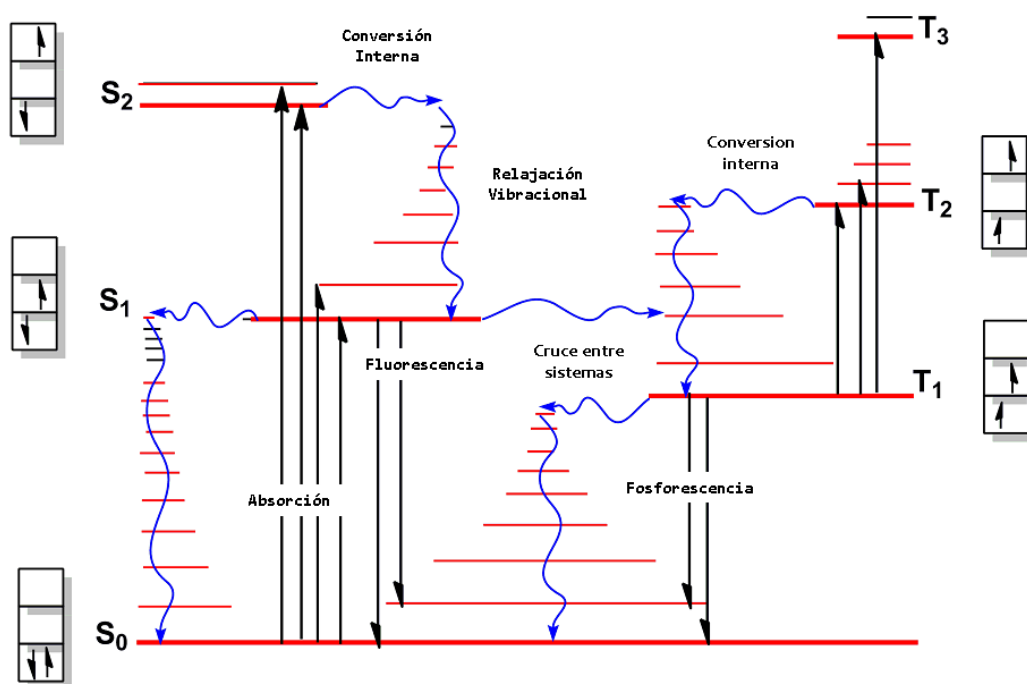


Figura 1.1 Diagrama de Jablonski-Perrin. Se muestran los niveles vibroelectrónicos singlete S₀, S₁, S₂, y triplete T₁ y T₂. Las transiciones fotofísicas relevantes son, conversión interna (S_n → S_m), cruce entre sistemas (S_n → T_n), relajación vibracional (S_n^v → S_n, T_n^v → T_n) y los procesos radiativos (S₁ → S₀) y (T₁ → S₀) que dan origen

a la emisión de fluorescencia y fosforescencia, respectivamente. En la parte inferior de la figura se muestran las curvas de energía potencial de los estados S_0 , S_1 y T_1 y su interrelación en procesos fotofísicos que desactivan los estados excitados.

En la notación numerativa, el estado S_0 corresponde al estado singulete fundamental, mientras que el S_1 es el primer estado singulete excitado. De forma parecida, los símbolos T_1 y T_2 representan a los estados tripletes excitados, enumerados en orden creciente respecto a la energía. En el diagrama de Jablonski los estados electrónicos se representan como una línea gruesa, y los vibracionales como líneas delgadas. Para moléculas poliatómicas el espaciamiento entre los niveles vibracionales, decrece rápidamente con el incremento de la energía. Los niveles rotacionales se omiten para mayor claridad del diagrama.

Después de la absorción de luz, ocurren diversos procesos. Un fluoróforo es normalmente excitado a un nivel vibracional superior del estado S_1 o S_2 . Con pocas excepciones, las moléculas en fases condensadas se relajan rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado excitado de menor energía con la misma multiplicidad. A estos procesos se le denomina relajación vibracional y conversión interna (CI), respectivamente, la CI ocurre en menos de 10^{-12} s. Como los tiempos de vida de fluorescencia son típicamente cercanos a los 10^{-8} s, la CI generalmente ocurre antes de la emisión. De esta forma, la emisión de fluorescencia generalmente se da desde el primer estado excitado equilibrado térmicamente.[12]

Una consecuencia interesante de la emisión a estados excitados vibracionalmente es que el espectro de emisión es generalmente una imagen especular del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Las moléculas en el estado excitado también pueden sufrir una conversión de espín a un estado triplete. A la emisión desde T_1 se le denomina fosforescencia, mientras que a la conversión de estados singuletes a tripletes y viceversa se le llama cruce entre sistemas (CES). [13] Idealmente, las transiciones entre estados de diferente multiplicidad son prohibidas por regla de selección de spin, pero bajo ciertas condiciones, estas transiciones pueden ser importantes. La presencia de estos procesos depende de la estructura electrónica del sistema molecular en cuestión, pues esta determina la probabilidad de transición entre estados energéticos. Como ya se describió en el capítulo anterior, la

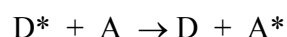
probabilidad de transición de un estado inicial i con función de onda Ψ_i a un estado con función de onda Ψ_f es proporcional al cuadrado de la intensidad del elemento de matriz del operador de perturbación sobre las funciones de onda de los dos estados involucrados

$$H_{fi} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_f \rangle.$$

En el diagrama de Jablonski se excluyen varias interacciones, tales como solvatación, transferencia de carga y transferencia de energía, etc. Este último mecanismo se discutirá a profundidad en la siguiente sección dada su importancia en el presente trabajo.

1.5 Transferencia de Energía.

El proceso de EET ocurre cuando una molécula donadora excitada (D^*) transfiere su energía electrónica a una molécula aceptora en su estado basal (A):



El resultado del proceso de transferencia de energía es la aniquilación de la emisión o de reacciones fotoquímicas asociadas con el donador D^* y su reemplazo por la emisión o reacciones fotoquímicas características del aceptor A . A este proceso se le suele denominar sensitización o sensibilización de A .

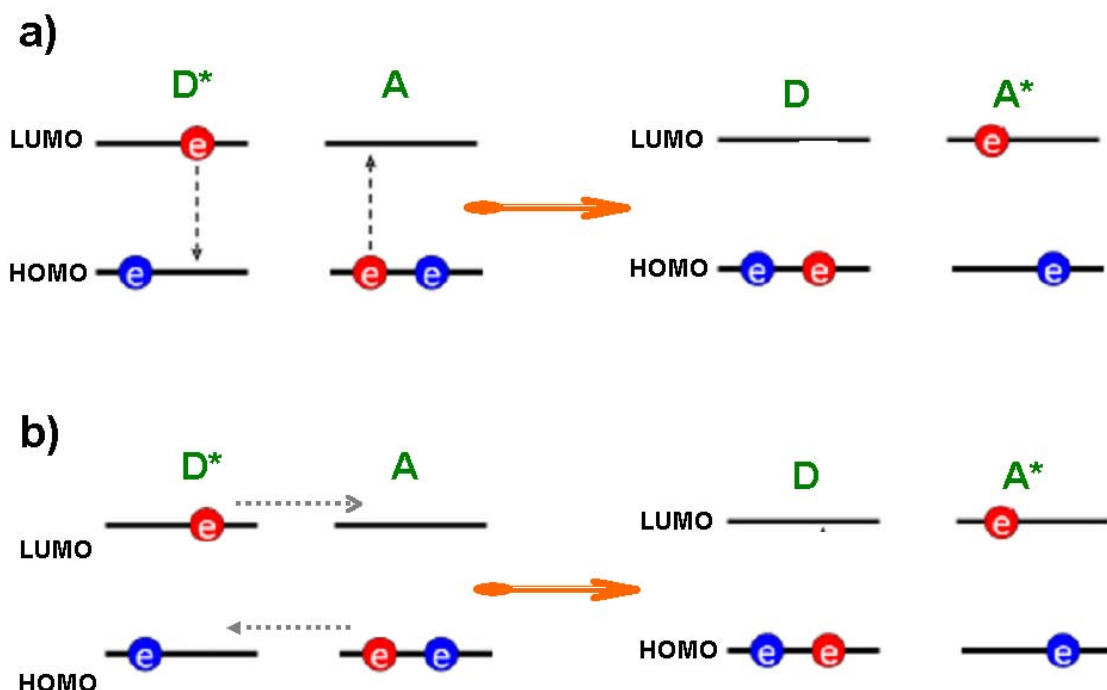


Figura 1.2 a) Esquema del mecanismo de Förster y b) esquema del mecanismo de interacción de intercambio.

La EET puede ocurrir ya sea de manera radiativa si A absorbe la radiación emitida por D^* o a través de rutas no radiativas. A su vez, la transferencia de energía no radiativa puede ocurrir vía dos diferentes mecanismos: el mecanismo de Coulomb y el de intercambio. En el siguiente desarrollo se deducen las expresiones para calcular la rapidez de transición de los procesos no radiativos, se desprecia el caso trivial de transferencia de energía radiativa la cual no participa en los procesos que se describen en esta tesis.

De acuerdo a la regla de oro de Fermi, para determinar la constante de velocidad del proceso de EET total es necesario encontrar la expresión para el elemento de matriz de interacción H_{fi} de los estados involucrados. El Hamiltoniano de la perturbación \hat{H}' correspondiente acopla la función de onda total del estado energético inicial del par aceptor donador $\psi_i = [\phi_A(2)\phi_{D^*}(1) - \phi_A(1)\phi_{D^*}(2)](\chi_A\chi_{D^*})$ con la función de onda del estado energético final $\psi_f = [\phi_{A^*}(2)\phi_D(1) - \phi_{A^*}(1)\phi_D(2)](\chi_{A^*}\chi_D)$, donde ϕ_n y χ_n son respectivamente la parte

electrónica y nuclear de la función de onda monoeléctronica de la molécula n . Por otra parte, las etiquetas 1 y 2 denotan a los electrones del sistema donador-aceptor (ver figura 1.2 a). No esta de más mencionar que estas funciones de onda ya son antisimétricas ante la permutación de los dos electrones que forman el sistema aceptor-donador. Mientras la aproximación de Born-Oppenheimer sea válida, los núcleos no se moverán significativamente en el instante en que la energía de excitación se transfiere de una molécula a otra. De esta forma H_{fi} se puede aproximar como el producto del elemento de matriz de interacción puramente electrónico $H_{fi}^{(el)}$ con dos integrales de traslape nuclear, $\langle \chi_A \chi_{A^*} \rangle$ y $\langle \chi_{D^*} \chi_D \rangle$.

De esta forma, el elemento de matriz de interacción electrónico queda

$$H_{fi} = H_{fi}^{(el)} \langle \chi_{D^*} \chi_D \rangle \langle \chi_A \chi_{A^*} \rangle. \quad (13)$$

Aplicando las reglas de Condon-Slater para resolver el elemento de matriz puramente electrónico

$$H_{fi}^{(el)} = \langle \phi_A(2)\phi_{D^*}(1) - \phi_A(1)\phi_{D^*}(2) | \hat{H}' | \phi_{A^*}(2)\phi_D(1) - \phi_{A^*}(1)\phi_D(2) \rangle$$

se obtiene,

$$H_{fi}^{(el)} = \langle \phi_A(2)\phi_{D^*}(1) | \hat{H}' | \phi_{A^*}(2)\phi_D(1) \rangle - \langle \phi_A(2)\phi_{D^*}(1) | \hat{H}' | \phi_{A^*}(1)\phi_{D^*}(2) \rangle$$

con $\hat{H}' = \frac{e^2}{\epsilon r_{AD}}$. ϵ representa la constante dieléctrica del medio y r_{21} la distancia entre los

electrones. La ecuación para $H_{fi}^{(el)}$ se puede reescribir como:

$$H_{fi}^{(el)} = H_{fi}^{Coulomb} + H_{fi}^{exchange} \quad (14)$$

El término $H_{fi}^{Coulomb}$ se denomina interacción de Coulomb y $H_{fi}^{exchange}$ interacción de intercambio electrónico.

1.5.1 Interacción Coulómbica. Formulación de Förster

Debe tomarse especial atención a la sección que se presenta a continuación pues en esta se muestran los conceptos fundamentales que subyacen al fenómeno central de este trabajo. A partir de un desarrollo formal, se determinan las expresiones para las constantes de

velocidad (y los tiempos de vida correspondientes) de los dos posibles mecanismos que dan origen al proceso de EET. Cabe resaltar que el objetivo final de este tratamiento es describir dichas expresiones en términos de parámetros medibles. Estas expresiones permiten calcular los parámetros que definen a cada uno de los mecanismos y compararlos con sus valores experimentales correspondientes, de esta forma es posible obtener información sobre la naturaleza del o los mecanismos que da origen al proceso

El término $H_{fi}^{Coulomb}$ se denomina interacción de Coulomb, en 1948 Theodor Foster desarrolló un modelo para tratar esta interacción de Coulomb.[14] La teoría de Förster consiste en describir la constante de rapidez de EET en términos de parámetros espectroscópicos y geométricos considerando únicamente la interacción electrostática entre el donador y el aceptor, la validez de esta consideración depende de las propiedades del sistema molecular. En este modelo, un electrón se transfiere del estado ϕ_{D^*} al ϕ_D mientras que el otro se transfiere de ϕ_A a ϕ_{A^*} (ver fig 1.2 a).

Para que la interacción dominante sea la Coulómbica y esta formulación sea válida, el traslape orbital entre los dos sistemas cromóforos (donador y aceptor) debe ser despreciable. De esta forma los electrones pueden ser asignados sin ambigüedad a un cromóforo o a otro. Una vez que se desprecia el término de intercambio, la integral de Coulomb puede ser aproximada expandiendo \hat{H}' en series de potencia y manteniendo solo el término dipolo-dipolo:

$$H_{fi}^{Coulomb} = \frac{1}{\epsilon R^3} \left[M_D \cdot M_A - \frac{3}{R^2} (R \cdot M_D)(R \cdot M_A) \right] \prod_j \langle \chi_i^j | \chi_f^j \rangle \quad (15)$$

donde R es la separación aceptor – donador, y M_D y M_A son los momentos dipolares de transición correspondientes a las excitaciones $D \rightarrow D^*$ y $A \rightarrow A^*$, respectivamente.

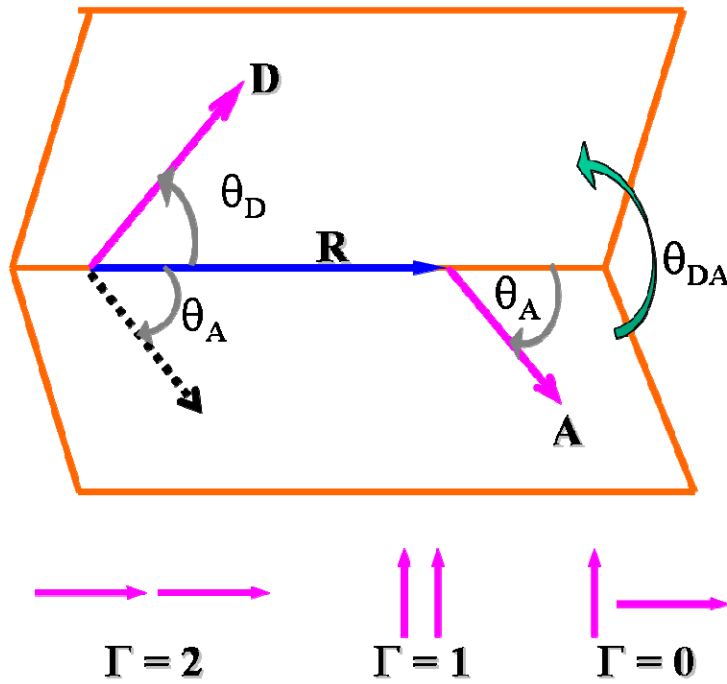
La ecuación (15) es válida solo para dipolos puntuales; es decir, cuando R es mucho mayor que los vectores de los momentos dipolares de transición de A y D^* (ver fig. 1.3).

Retomando la regla de oro de Fermi con las consideraciones descritas anteriormente, la constante de rapidez de *EET* toma la forma:

$$K_{EET}^{d-d} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{M_D M_A}{\varepsilon R^3} \Gamma(\theta_D, \theta_A) \right]^2 \times \sum_v \sum_{v'} \left\{ \prod_j \langle \chi_{ivj} \chi_{fv'j} \rangle \right\}^2 \rho(E_{fi}) \quad (16)$$

donde las v 's son los números cuánticos vibracionales, y $\Gamma(\theta_D, \theta_A)$ es un factor de orientación para los dos dipolos definido como

$$\Gamma(\theta_D, \theta_A) = [\text{sen}\theta_D \text{sen}\theta_A \cos(\theta_{DA}) - 2 \cos\theta_D \cos\theta_A] \quad (17)$$



$$\Gamma(\theta_D, \theta_A) = [\text{sen}\theta_D \text{sen}\theta_A \cos(\theta_{DA}) - 2 \cos\theta_D \cos\theta_A]$$

Figura 1.3 Dependencia del factor de orientación de los momentos dipolares de emisión del donador y de absorción del aceptor.

La rapidez del proceso también depende de los factores de Franck-Condon promediados sobre todos los estados disponibles térmicamente para los pares de transiciones vibrónicas ascendentes y descendentes que satisfacen la condición de resonancia. Este hecho sugiere que es posible relacionar la rapidez de transición al espectro de absorción del aceptor y al espectro de emisión del donador.

La constante de rapidez para la fluorescencia del donador a la frecuencia ν y en ausencia de EET u otro mecanismo de desexcitación no radiativo, es:

$$K_{fluo} = F_D d\nu = \left(\frac{32\pi^3 n f^2 \nu^3}{3\hbar c^3} \right) M_D X_D \rho_D(\nu) d\nu \quad (18)$$

donde n es el índice de refracción, $\rho_D(\nu)$ es la densidad de estados del donador excitado alrededor de la frecuencia ν y X_D es el factor de Franck-Condon promediado térmicamente para la emisión con energía $E = h\nu$.

Un par de consideraciones nos permite re arreglar de forma apropiada la ecuación (18). Primero, es posible escribir $\rho_D(\nu)\Delta\nu = \rho_D(E)\Delta E$, pues ambos términos representan el número de estados excitados del donador en el intervalo de energía $\Delta E = (E_f - E_i)$ correspondiente al intervalo de frecuencia $\Delta\nu$. Se sabe que la constante de rapidez total de emisión (la fluorescencia integrada sobre todo el espectro de emisión) es el recíproco de la constante de tiempo radiativa; es decir,

$$\int F_D(\nu) d\nu = 1/\tau_r .$$

A su vez $\tau_r = \frac{\tau}{\Phi}$, donde τ y Φ son el tiempo de vida de fluorescencia y el rendimiento cuántico de fluorescencia del donador en ausencia de EET, respectivamente. Entonces, despejando $M_D X_D \rho_D(\nu) d\nu$ de (18) y multiplicando el lado izquierdo por un uno apropiado

$$\left(\frac{\Phi}{\tau} \right) \frac{1}{\int F_D(\nu) d\nu}, \text{ se tiene}$$

$$M_D X_D \rho_D(\nu) d\nu = \left(\frac{3\hbar c^3 \Phi}{32\pi^3 n f^2 \tau} \right) \frac{F_D(\nu) \nu^{-3}}{\int F_D(\nu) d\nu} \quad (19)$$

Ahora consideremos el espectro de absorción del aceptor, el cual se puede describir de manera similar en función de parámetros medibles.

$$M_A X_A(E) \rho_A(E) = M_A X_A(E) \frac{\rho_A(\nu)}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{3000 \ln(10) n h c}{8\pi^3 f^2 N_A} \right) \frac{\epsilon_A(\nu)}{\nu} \quad (20)$$

donde $\rho_A(\nu)$ es la densidad de estados del aceptor, X_A el factor de Franck-Condon para excitaciones con energía $E = h\nu$, N_A es el número de Avogadro y $\varepsilon_A(\nu)$ es el coeficiente de extinción molar a la frecuencia ν .

Remplazando las expresiones (19) y (20) en (18) se obtiene la ecuación de Förster para la rapidez de EET,

$$K_{EET}^{d-d} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{f^4}{n^4} \Gamma^2(\theta_D, \theta_A) R^{-6} \left(\frac{3000 \ln(10) n h c}{8\pi^3 f^2 N_A} \right) \left(\frac{3\hbar c^3 \Phi}{32\pi^3 n f^2 \tau} \right) \frac{\int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int F_D(\nu) d\nu}$$

juntando las constantes, se tiene

$$K_{EET}^{d-d} = \left(\frac{9000 \ln(10) c^4 \Phi \Gamma^2(\theta_D, \theta_A)}{128\pi^5 n^4 N_A h \tau} \right) R^{-6} J \quad (21)$$

donde J^{d-d} es la integral de traslape entre el espectro de absorción del aceptor y de fluorescencia del donador, con la contribución en cada intervalo de frecuencia pesada por ν^{-4} .

$$J^{d-d} = \frac{\int F_D(\nu) \varepsilon_A(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int F_D(\nu) d\nu} \quad (22)$$

La amplitud de fluorescencia $F_D(\nu) d\nu$ en la ecuación para J se puede escribir en unidades convenientes debido a que la fluorescencia está normalizada por la integral del denominador. ε_A tiene las unidades usuales de $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$. Si R esta dada en cm y ν en s^{-1} , entonces la integral de traslape tiene unidades de $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y K_{EET}^{d-d} de s^{-1} . Los elementos de matriz y los factores de Franck-Condon de la intrincada ecuación (16) fueron remplazados por cantidades medibles experimentalmente tales como el índice de refracción del medio, el rendimiento cuántico y el tiempo de vida de fluorescencia del donador en ausencia de EET, el espectro de emisión del donador normalizado, el espectro de absorción del aceptor (en terminos del coeficiente de extinción molar), la frecuencia promedio de la transición y el número de Avogadro.

La ecuación (21) puede ser abreviada de la siguiente forma

$$K_{EET}^{d-d} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (23)$$

donde R_0 es el radio de transferencia crítico de Förster

$$R_0 = \left(\frac{9000 \ln(10) c^4 \Phi \Gamma^2(\theta_D, \theta_A)}{128 \pi^5 n^4 N_A} \right) J \quad (24)$$

Finalmente, sustituyendo el valor de las constantes en (24) obtenemos el valor para el radio crítico de Förster

$$R_0 = 9.8 \times 10^3 (n^{-4} \Phi \Gamma^2(\theta_D, \theta_A) J)^{1/6} \text{ \AA}. \quad (25)$$

La teoría de Förster funciona de manera apropiada para una interpretación cuantitativa del proceso de intra-EET en sistemas como el nuestro. Sin embargo, es necesario tener la seguridad de que la interacción Coulómbica presenta una contribución considerable sobre el proceso de EET. Por ello es importante enfatizar las restricciones que impone la formulación de Förster, una de ellas indica que la EET ocurre entre cromóforos que están relativamente separados. Además de la aproximación de dipolos puntuales, la teoría de Förster asume que la interacción intermolecular no tiene efectos significativos sobre los espectros de absorción y emisión de los cromóforos.

Por último, se debe mencionar que para describir transiciones de EET poco permitidas y para sistemas que se encuentren en estrecho contacto se debe considerar la contribución de la interacción de intercambio electrónico o Dexter. Esto último se debe a que la formulación de Foster describe interacciones de largo alcance y la de Dexter de corto alcance.

1.5.2 Interacción de Intercambio. Formulación de Dexter.

En 1953, D.L. Dexter propuso una aproximación complementaria a la de Förster para determinar la constante de rapidez de EET.[15] Para transiciones momento dipolar prohibidas, la interacción Coulombica es despreciable y la EET se debe únicamente a la interacción de intercambio electrónico, en la fig 1.2 se muestra un esquema de dicho proceso. De acuerdo a la ecuación (14), el elemento de matriz de interacción es:

$$H_{fi}^{(exchange)} = \left\langle \phi_A(D) \phi_{D^*}(A) \left| \frac{e^2}{r_{AD}} \right| \phi_{A^*}(A) \phi_{D^*}(D) \right\rangle \prod_j \langle \chi_i^j | \chi_f^j \rangle \quad (26)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en (12) se obtienen la expresión para la constante de rapidez de EET debida a la interacción de intercambio.

$$K_{EET}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \times \sum_v \sum_{v'} P_v \prod_j \langle \chi_{vj}^i \chi_{v'j}^f \rangle^2 \rho(E_{fi}) \quad (27)$$

donde Z es la integral de intercambio electrónico

asumiendo que los orbitales son de tipo hidrogenoides, se obtiene que

$$K_{EET}^{ex} = \frac{2\pi}{\hbar} K J^{ex} \exp\left(\frac{-2R}{L}\right) \quad (28)$$

Aquí L es el radio de Van der Waals para los orbitales moleculares inicial y final del aceptor y donador del sistema. K es un parámetro que en este modelo no puede ser directamente evaluado a partir de mediciones espectroscópicas, y J^{ex} es la integral de interacción de intercambio del traslape espectral entre la fluorescencia del donador y el espectro de absorción del aceptor

$$J^{ex} = \int \bar{F}_D(\bar{\nu}) \bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (29)$$

donde $\bar{F}_D(\bar{\nu})$ y $\bar{\varepsilon}_A(\bar{\nu})$ son respectivamente, los espectros normalizados de fluorescencia del donador y de absorción del aceptor.

Para concluir esta sección, se enlistan las propiedades básicas de las teorías de Dexter y Förster:

- 1) Para transiciones de EET singulete \rightarrow singulete permitidas, tanto la interacción de intercambio como la Coulómbica son importantes; para transiciones de EET triplete \rightarrow triplete y singulete \rightarrow singulete prohibidas, J^{d-d} es despreciable debido a que $\varepsilon_A(\bar{\nu}) \approx 0$ y solo la interacción de intercambio contribuye al proceso de EET.
- 2) La rapidez de EET en la aproximación dipolar decrece como R^{-6} mientras que el proceso correspondiente a la interacción de intercambio decrece como $\exp\left(\frac{-2R}{L}\right)$.
- 3) La K_{EET}^{d-d} depende de la fuerza de oscilador de la transición radiativa $A \rightarrow A^*$ y $D^* \rightarrow D$; en cambio, K_{EET}^{ex} es un fenómeno puramente mecánico-cuántico y no depende

de la fuerza del oscilador de las transiciones involucradas. Por lo tanto, a diferencia de J^{d-d} , la magnitud de J^{ex} solo depende de la forma de las líneas espectrales y no de su intensidad. Entonces, la teoría de Dexter también puede ser aplicada a procesos de EET que son prohibidos, dentro del marco de la aproximación dipolar para el mecanismo de Förster. Sin embargo, debe aclararse que cuando se aplica la teoría de Dexter a transiciones permitidas de EET, no debe ignorarse la interacción Coulombica y deben considerarse ambos mecanismos.

1.6 Espectroscopia Láser

Como se mencionó en la sección 1.4, los tiempos de vida de emisión de fotones en sistemas moleculares son típicamente de 10^{-9} s. Debido a estas breves escalas de tiempo, mediciones de emisión resueltas en tiempo requieren el uso de láseres y herramienta óptica y electrónica sofisticada. A pesar de su complejidad, la técnica de fluorescencia resuelta en tiempo es usada debido a que la información que proporciona es considerablemente mayor que la que brinda la espectroscopia estacionaria.[13] La parte medular del trabajo experimental de este proyecto consistió en determinar el tiempo de vida de EET presente en nuestro sistema molecular, a través de la técnica de fluorescencia resuelta en tiempo por suma de frecuencias con resolución de femtosegundos. En la siguiente sección se describirá detalladamente dicha técnica.

La palabra láser proviene de las siglas en ingles, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (amplificación de la luz mediante emisión estimulada de la radiación), y es una forma de generar un haz de radiación electromagnética, coherente y direccionado que puede ser monocromático o de banda ancha.

Para generar emisión láser se requieren los siguientes componentes: un medio activo, la fuente de bombeo y una cavidad resonante. El medio activo puede ser un cristal como el rubí o zafiro dopado con cationes Ti^{3+} , un semiconductor como el arseniuro de galio, o un gas como el argón. El bombeo se realiza por una fuente externa ya sea otro sistema láser, una lámpara o una descarga eléctrica.

La emisión láser ocurre solo cuando se crea una inversión de población (el número de átomos o moléculas en un estado energético superior es mayor que en el estado inferior) en el medio activo. Para producir la inversión de población se requiere que una fuente externa genere población en un nivel de energía superior específico. En un sistema de dos niveles no es posible alcanzar la inversión de población, es por ello que los materiales que se usan como medios activos involucran un gran número de niveles de energía. Una vez que se ha establecido la inversión de población en el medio activo, este puede ser usado para amplificar la luz. En un medio invertido cada fotón entrante estimula la emisión de un fotón adicional. Desafortunadamente, los fotones emitidos son reabsorbidos, algunos de los estados excitados son desactivados por emisión espontánea lo que genera pérdidas en la eficiencia de la emisión estimulada. Sin embargo, la eficiencia de la amplificación de luz se incrementa significativamente cuando se coloca el medio activo entre dos espejos caracterizados por un alto grado de reflectividad. El área entre los espejos es denominada cavidad láser.[16] Las principales propiedades de la inversión de población y los mecanismos de bombeo pueden ser comprendidas estudiando sistemas idealizados de tres y cuatro niveles. Un esquema de un sistema de cuatro niveles de energía se muestra en la Figura 1.4.

Los láseres son divididos en láseres de onda continua cw y láseres pulsados. En los láseres pulsados, la energía es liberada en forma de un pulso corto de luz. Inicialmente en 1960, los láseres pulsados duraban alrededor de 10 ms. Poco después, la técnica de Q-switching redujo la duración del pulso a nanosegundos. Sin embargo, estos pulsos eran muy largos para monitorear la dinámica de procesos moleculares importantes tales como reacciones fotosintéticas, transferencia de protones, y plegamiento de proteínas, ya que estos procesos ocurren en escalas de tiempo de pico y femtosegundos.

El parte-aguas tecnológico surgió con la implementación del láser de estado sólido de Ti : Zafiro. Este láser emplea la técnica de amarre de modos por efecto Kerr óptico para producir pulsos de femtosegundos. Además tiene el intervalo de sintonabilidad más amplio de los láseres de estado sólido conocidos, con un intervalo de longitudes de onda de salida entre 670 y 1100 nm.[17] La introducción de estos láseres suscitó una revolución en el campo de la investigación de fenómenos ultrarrápidos y su aplicación científica, médica y tecnológica.

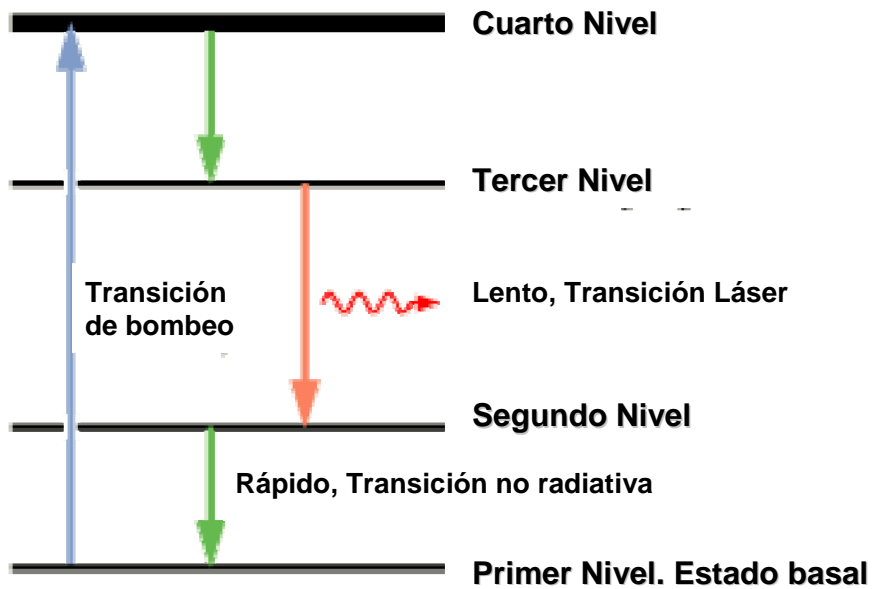


Figura 1.4 Diagrama de un láser con cuatro niveles de energía. Se muestra que en este sistema, la inversión de población ocurre entre el segundo y tercer nivel.

2. Metodología

2.1 Introducción.

En nuestro grupo de investigación se realizó la síntesis de una nueva ftalocianina con silicio cuyo metal central coordina axialmente a un par de ligantes de 9-antranilcarboxilato (9-ACA), en la fig 2.1 se muestra el esquema sintético. La ftalocianina comercial con silicio diclorada se adicionó a una solución de 9-ACA en tolueno seco previamente destilado. La solución resultante se sometió a reflujo durante dos días. El compuesto fue purificado por extracción Soxlet con cloroformo también durante dos días. Posteriormente, el extracto fue calentado en baño de arena un día a 200° C para sublimar el 9-ACA que no reaccionó. El producto final es un sólido de color azul. Dado que el nombre de este compuesto será reiteradamente mencionado, por simplicidad, nos referiremos a él como PcSi(9-ACA)₂. Se eligió como sistema aceptor un macrociclo de ftalocianina debido a sus destacadas propiedades ópticas[18, 19] y por las aplicaciones en que se derivan estas propiedades. Algunos de los usos que tienen son como colorantes usados en celdas solares, [5, 20] en terapia fotodinámica, [21, 22] como quimioresistores,[23] en almacenamiento de información,[24] fotocatalisis para síntesis o con propósitos de degradación,[25, 26]n. Por otra parte, el ligante del metalociclo se eligió con base en sus propiedades espectroscópicas, en particular, por el hecho de que los momentos dipolares de la transición que posee están bien definidos y se conocen ampliamente sus propiedades electrónicas. Como se mencionó en la sección 1.5.1, estos parámetros definen las características del proceso de

EET.

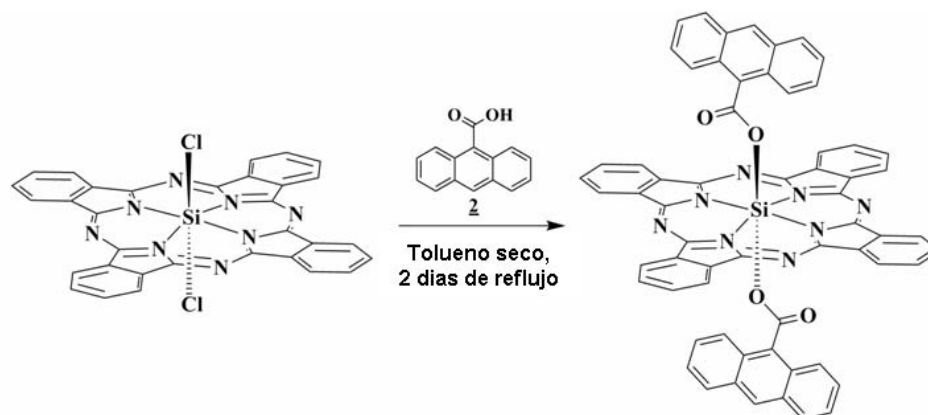


Figura 2.1. Esquema de la síntesis de la ftalocianina sililada coordinada con dos moléculas de 9-antranilcarboxilato $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$.

2.2 Métodos de Caracterización del Compuesto.

El compuesto sintetizado se caracterizó por técnicas espectroscópicas y analíticas: $^1\text{H-NMR}$, MALDI-TOF, análisis elemental y espectroscopia IR y UV-vis. El espectro de $^1\text{H-NMR}$ se obtuvo con un espectrómetro Bruker-Advance 300 MHz, la muestra se disolvió en CD_2Cl_2 con tetrametilsilano como estándar interno. El espectro IR se tomó en un FT-IR tensor 27 Bruker. El espectro de masas se obtuvo en un espectrómetro Bruker Reflex III matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight (MALDI-TOF).

También se realizaron experimentos de espectroscopia estacionaria UV-vis de $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$, del ligante en forma libre y de una ftalocianina sililada de referencia. Dichos espectros fueron adquiridos en un espectrofotómetro (Varian) Cary-50 para absorción y un Cary Eclipse para experimentos de emisión y excitación.

2.3 Fluorescencia Resuelta en Tiempo.

La parte crucial de este trabajo consistió en el estudio de la dinámica de EET presente en $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$. El experimento más significativo consistió en comparar el perfil de

decaimiento de fluorescencia de 9-ACA unido a la ftalocianina con la emisión detectada cuando este se encuentra en forma libre. También se estudió la emisión de fluorescencia debida al macrociclo de ftalocianina. Dichos experimentos se realizaron a través de la técnica de fluorescencia en función del tiempo por suma de frecuencias. A diferencia de los métodos que emplean detectores electrónicos, los cuales están limitados por el tiempo de respuesta de su circuito eléctrico, esta técnica presenta una resolución temporal de picosegundos y femtosegundos, pues la restricción física es la duración temporal de un pulso de luz.

La idea básica de esta técnica consiste en excitar una muestra con un pulso láser, la fluorescencia emitida se hace pasar a través de un cristal de suma de frecuencias y se cruza en el mismo punto del cristal con otro pulso breve, al cual se le conoce como pulso de compuerta. Como se muestra en la Figura 2.2, a la salida del cristal se genera una señal de longitud de onda menor y proporcional a la emisión en el momento en que el pulso de compuerta llega al cristal. Dicha señal es resultado de la suma de frecuencias de la fluorescencia de la muestra con la del pulso de luz, la posibilidad de que las frecuencias de los pulsos se puedan sumar se debe a un efecto de óptica no lineal (NLO).

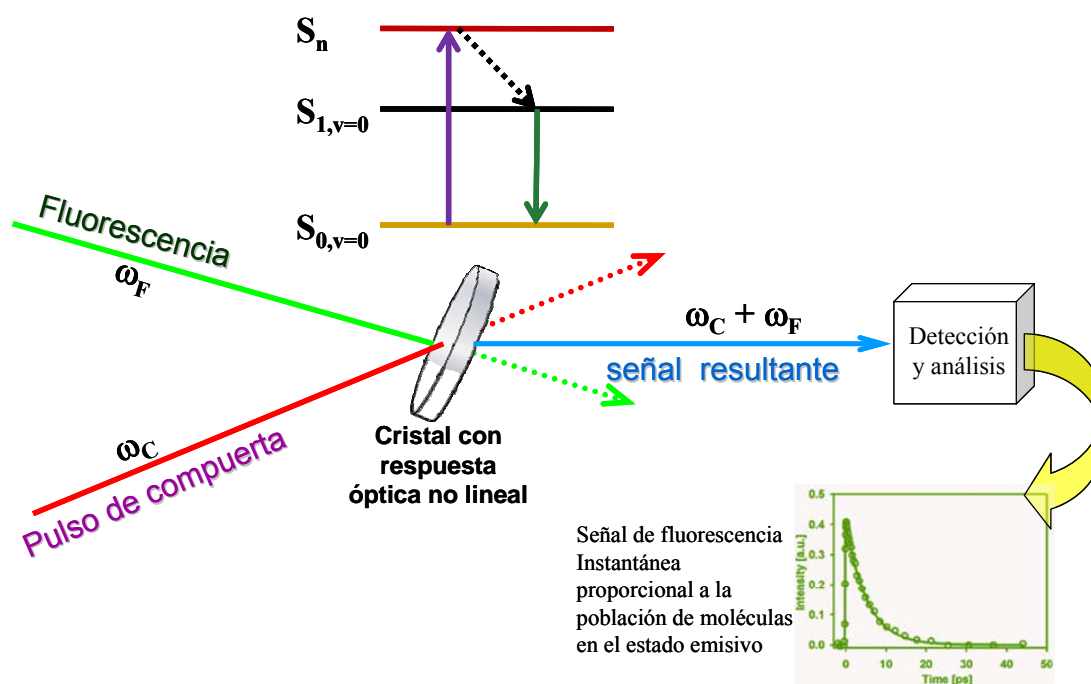


Figura 2.2. Seguimiento de la población de estados emisivos con resolución de femtosegundos a través de la técnica de suma de frecuencias con resolución temporal.

El experimento de suma de frecuencias empleado en este trabajo consta de pulsos de femtosegundos generados en un oscilador de Titanio : Zafiro estándar, bombeado por 5 W de un láser Verdi V-5 (Coherent Inc.). La energía de los pulsos a la salida del oscilador es relativamente baja, de unos cuantos nanoJoules. Para aplicaciones en femtoquímica, se requieren pulsos ultracortos y de preferencia con intensidades del orden de mJ. Afortunadamente, existen dispositivos capaces de amplificar pulsos de femtosegundos conocidos como amplificadores. En nuestro experimento, los pulsos se amplificaron en un Amplificador Regenerativo (AR) también de Titanio : Zafiro (Legend, Coherent Inc.), a su vez bombeado por un láser Neodimio : YAG.

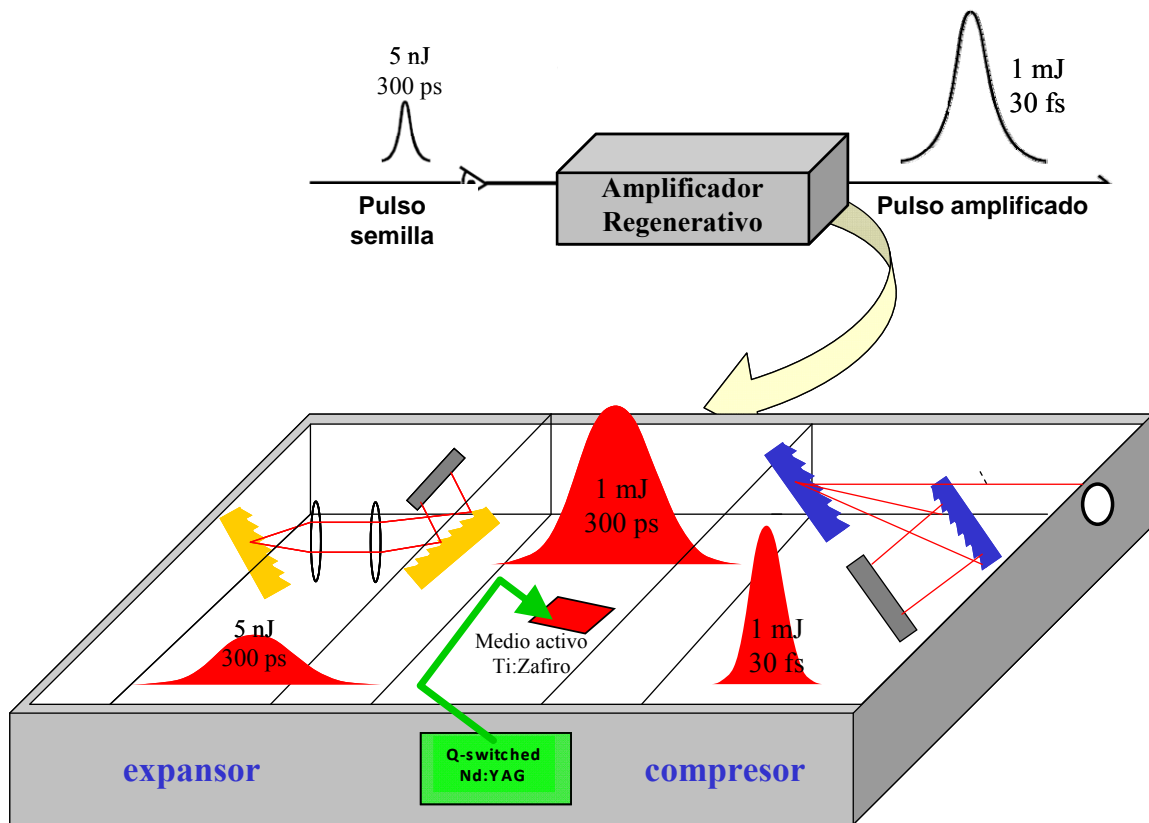


Figura 2.3. Esquema de las etapas de amplificación del pulso ultracorto de nuestro experimento. Se muestra la energía y potencia del pulso a la salida de cada sección del amplificador regenerativo.

El AR es un tipo de amplificador con una configuración particular que consta de tres secciones: en la primera se expande el ancho temporal del pulso de femtosegundos y se le

denomina expansor; la segunda corresponde a la cavidad de amplificación y la tercera es el compresor en donde se recomprime el ancho temporal del pulso anteriormente expandido. Se debe ensanchar la duración temporal del pulso debido a que la amplificación directa de pulsos ultracortos genera potencias pico extremadamente grandes, que pueden dañar irreversiblemente las piezas ópticas de la cavidad, en particular el medio activo.[17] Una vez que el pulso ha sido amplificado, es necesario recomprimirlo a su ancho original, en la Figura 2.3 se muestra un esquema de las etapas que contiene el *AR* y las características del pulso en cada una de ellas.

El pulso a la salida del amplificador regenerativo tiene un ancho temporal menor a 100 fs, una rapidez de repetición de 1 kHz y una longitud de onda central entonada a 770 nm.

La muestra en solución fue excitada con el segundo armónico del haz de salida; es decir, con un pulso centrado a 385 nm. El pulso de excitación o de bombeo se generó haciendo pasar el haz fundamental a través de 0.5 mm de un cristal de β -BBO con un ángulo de ajuste de fases θ de 32° .

Se ajustó la polarización del pulso de bombeo respecto al de compuerta, con un retardador de fase de $\lambda/2$, con la finalidad de eliminar la contribución de relajación vibracional sobre la señal detectada. El pulso de bombeo fue enfocado sobre la muestra contenida en una celda de cuarzo en un sistema de flujo, para evitar acumulación de muestra o fotodegradación. La fluorescencia emitida fue recolectada y enfocada por un par de espejos parabólicos sobre otro BBO ($\theta = 44^\circ$) para sumarla con el pulso de compuerta retrasado ópticamente respecto al de bombeo. La señal resultante se enfocó sobre un monocromador de doble rejilla y se detectó con un fotomultiplicador acoplado a un amplificador Lock-in (Stanford SR830). Este par de dispositivos acoplados cumplen la función de amplificar la señal resultante y eliminar la considerable cantidad de ruido que trae consigo. A su vez, el amplificador Lock-in emplea una señal de referencia, que en nuestro arreglo experimental fue un pulso modulado por un obturador de aspa a una frecuencia de repetición de 333 Hz. La resolución temporal que provee esta técnica es satisfactoria para resolver la dinámica de estados excitados de nuestro sistema; sin embargo, uno puede percatarse que su implementación es considerablemente compleja. En la Figura 2.4 se describe el arreglo experimental empleado para realizar las

mediciones de fluorescencia dinámica, dicho arreglo permanece montado en la mesa óptica del Laboratorio de Espectroscopia Láser del Instituto de Química, UNAM.

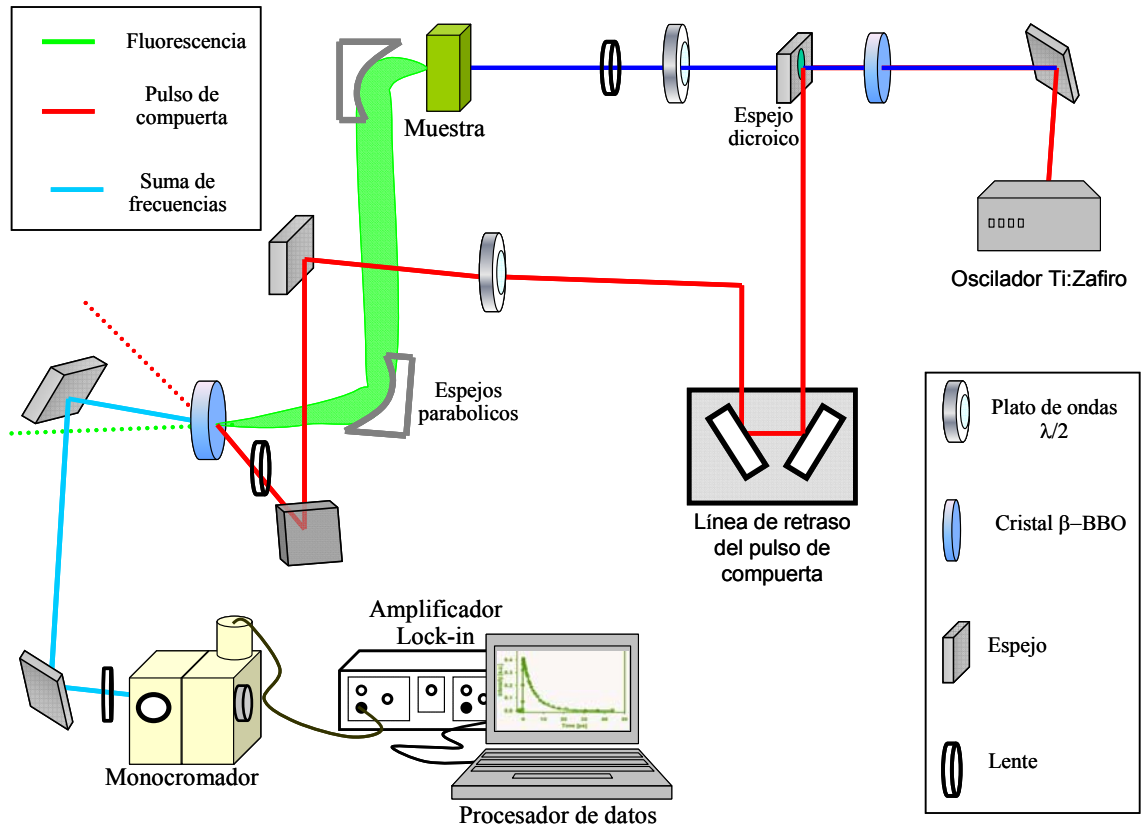


Figura 2.4. Diagrama del arreglo experimental usado para obtener los perfiles de decaimiento de fluorescencia dinámica de PcSi(9-ACA)_2

Finalmente, el decaimiento en función del tiempo se obtiene midiendo la intensidad de la señal generada como función del tiempo de retraso óptico del pulso de compuerta, ver Figura 2.5.

El decaimiento de la intensidad de emisión $I(t)$ es descrito por

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \exp(-t / \tau_i) \quad (30)$$

donde α_i son las amplitudes dependientes de la longitud de onda de las componentes pre-exponenciales con tiempos de decaimiento τ_i . Se ajusta una curva a los valores experimentales cuya función es una compleja integral analítica. Los valores α_i y τ_i son

parámetros que ajustan la curva antes mencionada, y se extraen de la función correspondiente. Dicha curva está también definida por parámetros que se pueden obtener experimentalmente, como la función de respuesta instrumental que se muestra en la Figura 2.6.

La función de respuesta instrumental se estimó a través de la técnica de correlación cruzada midiendo el ancho total a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés full width at half maximum) de la señal convolucionada del pulso de compuerta con la dispersión Raman del pulso de bombeo con el disolvente, el valor medido fue de 400 ± 10 fs.

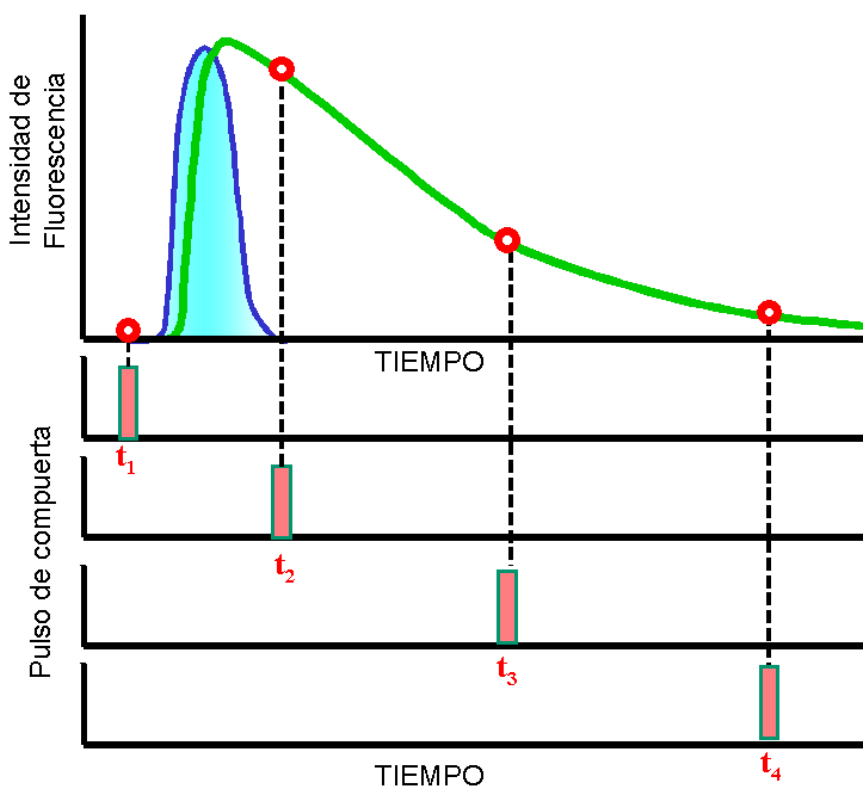


Figura 2.5. Mediciones de decaimiento de fluorescencia en función del tiempo. La señal se obtiene excitando la muestra con un pulso breve (pulso azul) y detectando la emisión generada a diferentes tiempos con otro pulso igualmente breve (rectángulos rojos) y retardado ópticamente.

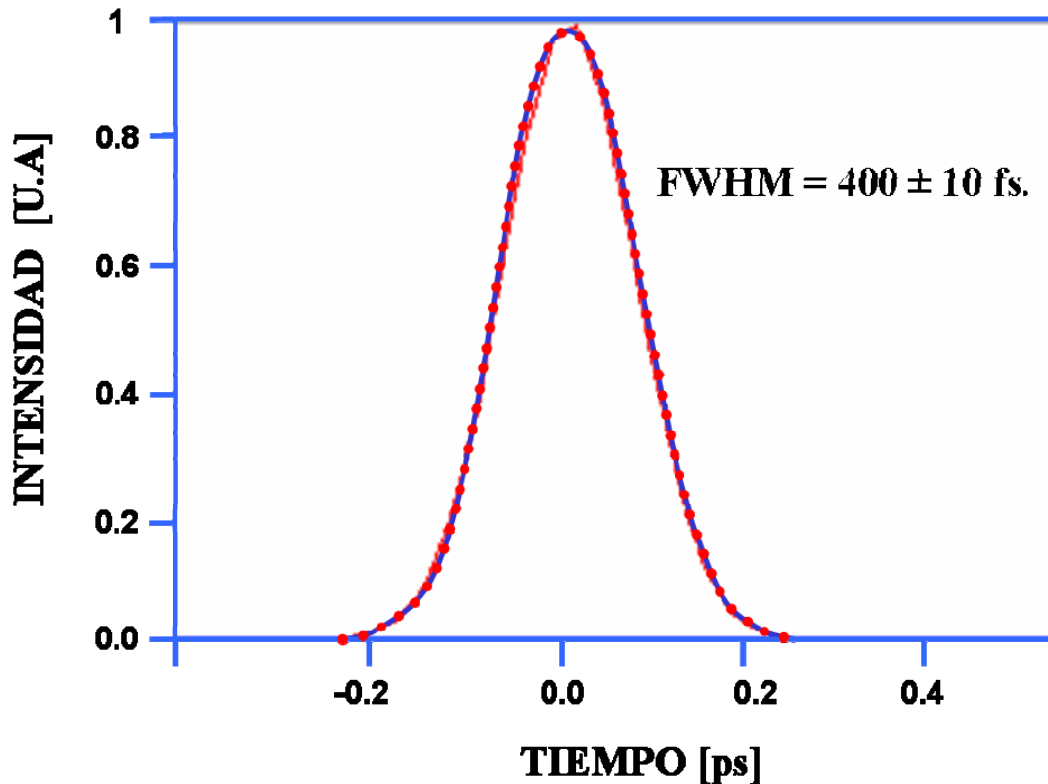


Figura 2.6. Función de respuesta obtenida por correlación cruzada entre el pulso de compuerta y la dispersión Raman del pulso de bombeo con el disolvente. La forma de la curva de correlación cruzada es una gaussiana simétrica con FWHM de 400 ± 10 nm.

Además de la gran cantidad de componentes ópticas requeridas y dispositivos electrónicos para transducir la señal, se presentan otras complicaciones. Una de ellas es la gran sensibilidad de la señal a la alineación de las piezas ópticas. Cabe mencionar que para cada longitud de onda de emisión, existe una orientación dada del cristal a la que es posible hacer la suma de frecuencias, entonces al mínimo cambio en la longitud de onda de detección se debe realinear el cristal y la óptica subsecuente. También, es importante destacar que esta técnica no es precisa midiendo tiempos de decaimiento mayores a 1 o 2 ns, pues la línea de retraso debe estar perfectamente alineada a largas distancias sin perder la alineación a etapas de retraso breves.

2.4 Métodos Computacionales

La orientación relativa de los momentos dipolares de transición de PcSi(9-ACA)_2 fueron calculados específicamente por los niveles de teoría (ver Figura 3.13): Hartree-Fock HF y Teoría de Funcionales de la Densidad DFT usando el funcional PBE0 debido a que éste ha demostrado reproducir aceptablemente geometrías del estado basal y excitado de sistemas poliaromáticos.[27-31] Ambos niveles de teoría emplearon el conjunto base 6-311G (d, p). Además de los cálculos DFT en fase gas, para modelar los efectos del disolvente CH_2Cl_2 , se usó el Modelo de Polarización Continua PCM.[28, 32]

Para evaluar el grado de traslape orbital entre el donador y el aceptor, se calcularon las superficies de los orbitales de frontera del compuesto PcSi(9-ACA)_2 en fase gas con el nivel de teoría PBE0/6-311G(d,p). Todos los cálculos se realizaron en el paquete computacional Gaussian 09.[33]

3. Resultados y Discusión.

3.1 Caracterización de PcSi(9-ACA)₂

PcSi(9-ACA)₂ se obtuvo con un rendimiento del 30%, en forma de un polvo de color azul. Este compuesto presenta un punto de fusión mayor que 300 °C y es soluble en CH₂CH₂.

El espectro de infrarrojo adquirido presenta las siguientes vibraciones características, una banda a 1677 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de alargamiento del enlace C=O del grupo funcional ester, otra a 2920 cm⁻¹ perteneciente a vibración de alargamiento del enlace C-H alifático y una para la vibración de alargamiento del enlace C-H aromático que aparece a 3053 cm⁻¹. Finalmente, algunos picos entre 1000 y 700 cm⁻¹ pueden ser asignados a las vibraciones del esqueleto de ftalocianina.

Mientras que los resultados correspondientes a la espectrometría de masas por la técnica MALDI-TOF muestran un pico a *m/z* 982.3 correspondiente al ion molecular M⁺ (M⁺ calculado: 983.0) u un pico base a *m/z* 761.25 que corresponde a la pérdida de una unidad de 9-ACA.

El análisis elemental en porcentaje calculado para C₆₂H₃₄N₈O₄Si es C 75.75, H 3.49, N 11.40; mientras que el determinado experimentalmente fue: C 71.81, H 3.94, N 9.97.

En la fig 3.1 se muestra el espectro de ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂), correspondiente a la siguiente lista de datos*: δH = 9.72 (m, 8H, PcH), δH = 8.44 (m, 8H, PcH), δH = 7.60 (s, 2H, 10-Antr-H), δH = 7.28 (d, 4H, *J* = 8.17 Hz, 4,5-Antr-H), δH = 6.82 (t, 4H, *J* = 0.93, 8.12 Hz, 3,6-Antr-H); δH = 6.37 (t, 4H, *J* = 1.2, 8.74 Hz, 2,7-Antr-H), δH = 4.58 (dd, 4H, *J* = 0.71, 8.71 Hz, 1,8-Antr-H). La integración de las señales correspondientes al anillo de antraceno indica la presencia de dos ligantes. La existencia de un enlace químico entre el macrociclo y el ligante se verifica por los efectos de la anisotropía magnética del anillo de ftalocianina sobre los protones de antraceno. Este efecto desplaza los protones del ligante a campos más altos respecto a los que presenta en su forma libre, los desplazamientos químicos

* en ella se reporta en orden el desplazamiento químico, multiplicidad, número de protones, constantes de acoplamiento y grupo al que pertenece.

involucrados son: un singlete correspondiente a los protones en la posición 10, el cual se observa a $\delta = 7.60$, un doblete en $\delta = 7.28$ (4H) para los protones en las posiciones 4 y 5, un doble de dobles a $\delta = 4.58$ (4H) para los protones en la posición 1 y 8, un triplete en $\delta = 6.82$ correspondiente a los protones en 3 y 6 y finalmente un triplete a $\delta = 6.37$ (4H) para protones en la posición 2 y 7. En la Figura 3.2 se muestran las asignaciones de los desplazamientos químicos sobre la estructura de PcSi(9-ACA)_2 .

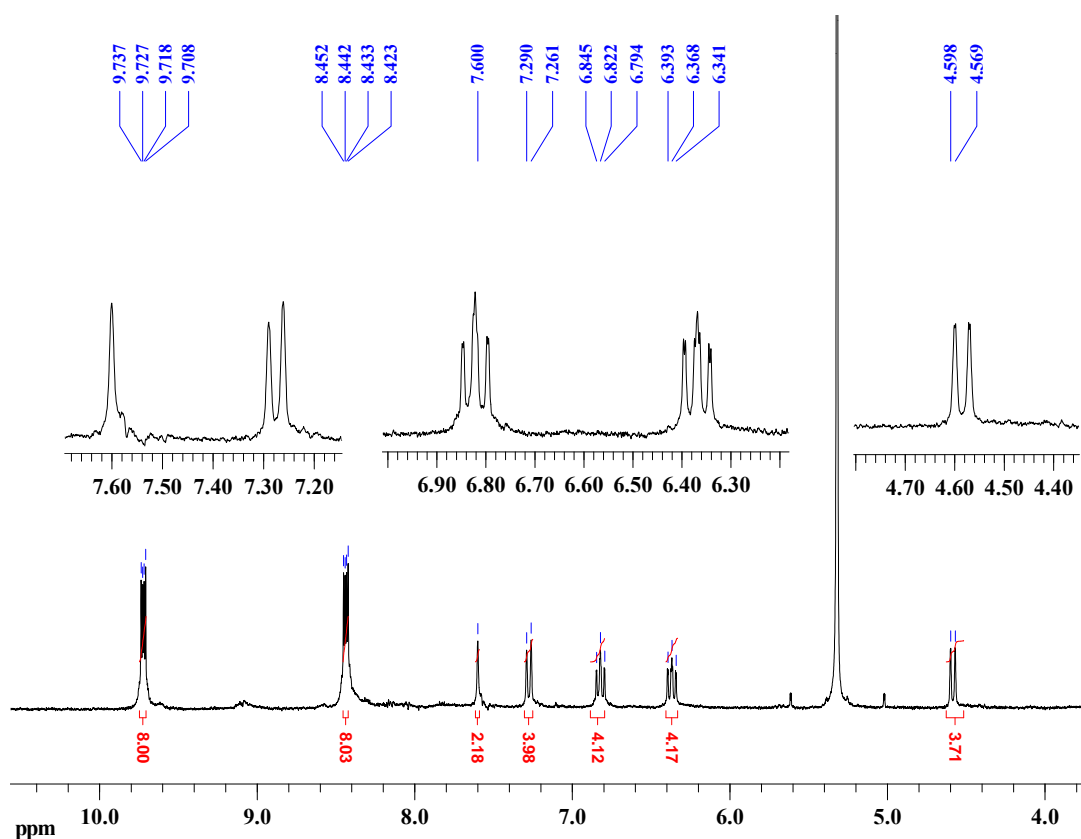


Figura 3.1 Espectro de ^1H NMR de PcSi(9-ACA)_2 en cloroformo deuterado.

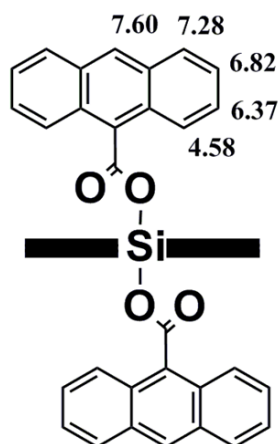


Figura 3.2 Asignación de los desplazamientos químicos del espectro de ^1H NMR de la Figura 3.1.

Los desplazamientos químicos del modelo propuesto para nuestro compuesto concuerdan con los valores reportados por Hawler.[34, 35]

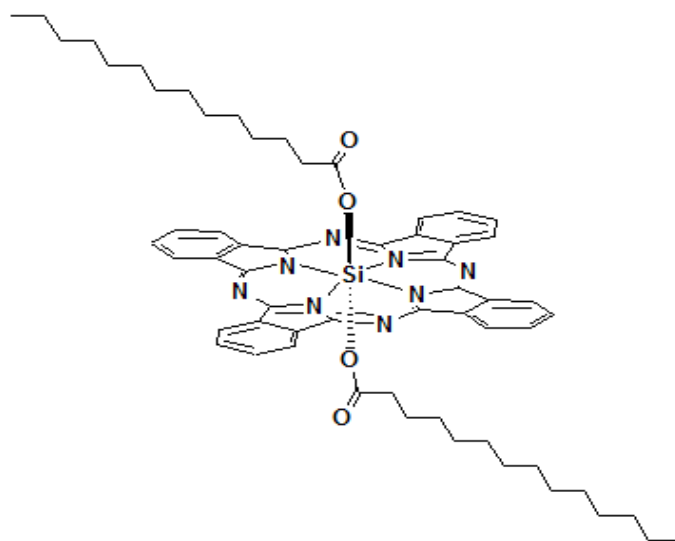


Figura 3.3 Estructura molecular de la ftalocianina sililada de referencia, $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$.

Asimismo, nos valimos de técnica de espectroscopia estacionaria, para caracterizar el compuesto sintetizado. Para ello se estudió tanto el compuesto $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$ en CH_2Cl_2 como a sus componentes, es decir, el ligante (9-ACA) y una ftalocianina de silicio de

referencia, la cual esta unida de manera axial a dos ligantes de miristato y la etiquetamos como $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ (ver Figura 3.3). Este compuesto funge como referencia porque proporciona información sobre las propiedades espectroscópicas del macrociclo no influenciadas por el cromóforo 9-ACA, el cual las modifica considerablemente. En particular, empleamos $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ no sólo por ser una ftalocianina sililada, sino también por ser considerablemente soluble en el mismo disolvente CH_2Cl_2 en que se estudia $\text{PcSi}(\text{ACA})_2$. En la Figura 3.4 se compara el espectro de absorción en términos del coeficiente de extinción molar de $\text{PcSi}(\text{ACA})_2$ con la suma del espectro de $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ y el del ligante libre multiplicado por dos. Cabe mencionar que se normalizaron las intensidades de $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ y 9-ACA a longitudes de onda del espectro de $\text{PcSi}(\text{ACA})_2$ en las cuales la absorción perteneciera a uno de los dos cromóforos (a la ftalocianina sililada o a ligante), dichas longitudes de onda fueron 600 nm para $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ y 257 nm para 9-ACA.

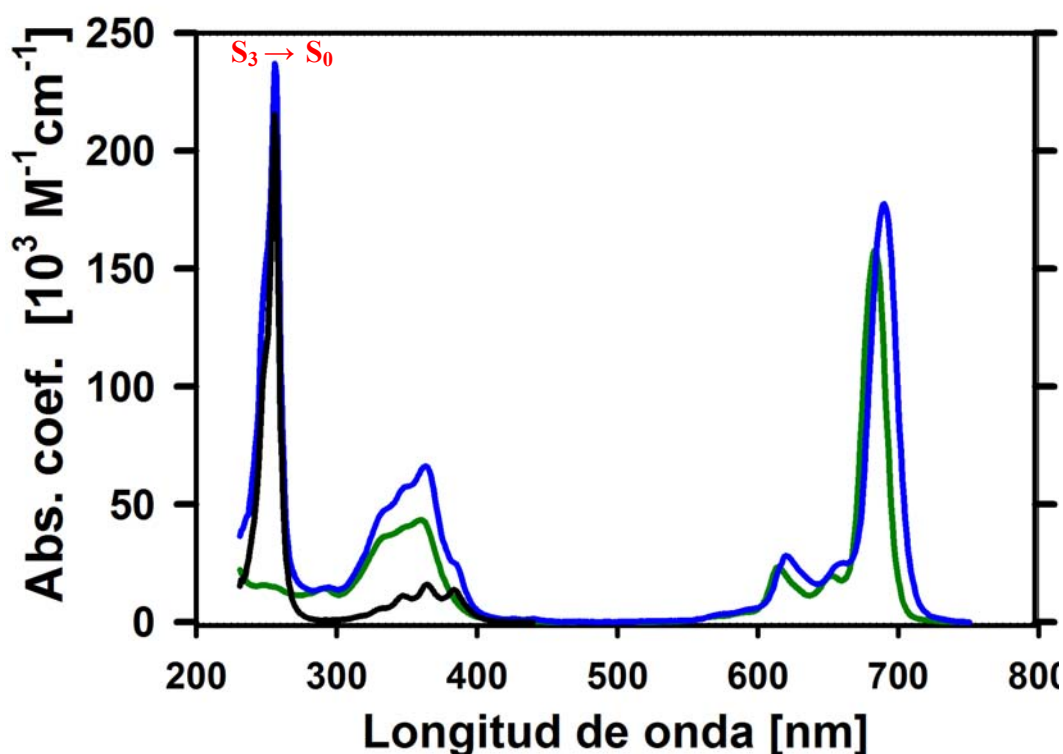


Figura 3.4 Comparación entre los espectros de absorción de PcSi(Mir)₂ (línea verde) y dos veces el de 9-ACA (línea negra), con el de PcSi(9-ACA)₂ (línea azul). Todos los espectros fueron registrados en CH₂Cl₂

Comparando el espectro de PcSi(9-ACA)₂ con la suma de los espectros de PcSi(Mir)₂ y dos veces 9-ACA, se determinó que el espectro de absorción de PcSi(9-ACA)₂ puede ser visto como una superposición de sus componentes, excepto en la banda correspondiente a la transición S₃←S₀ de antraceno en donde se observa un porcentaje de incompatibilidad del 10 %. Las observaciones anteriores confirman la presencia de dos ligantes unidos a la ftalocianina, como lo habían mostrado previamente los experimentos de RMN, y además indica que los dos cromóforos son independientes y prácticamente sistemas aromáticos no perturbados respecto a sus propiedades espectroscópicas.

Por otra parte, en nuestro grupo de investigación también se estudió la dinámica del estado excitado de 9-ACA a través de experimentos de espectroscopía con resolución temporal, ver Figura 3.9. En estos experimentos se resuelven componentes de emisión de sub-picosegundos adjudicadas a la estabilización del primer estado singulete excitado de 9-ACA del ácido a través de una rotación del grupo carboxilato. Tal evolución de la geometría en el estado excitado permite la conjugación entre el anillo de antraceno y el grupo carboxilato, mientras que en el estado basal estos grupos no son coplanares entre sí y por lo tanto no hay conjugación. Este fenómeno es el responsable del ensanchamiento de la banda de emisión del ligante que se muestra en la Figura 3.5. Es posible relacionar el hecho anterior con las propiedades de intra-EET en nuestro sistema, pues como se observa en la Figura 3.5, el ensanchamiento de la banda de emisión permite la existencia de un pequeño traslape con el espectro de absorción del metalociclo.

Tanto los espectroscopia de IR y UV-vis, como la espectrometría de masas dan indicios sobre la naturaleza del compuesto sintetizado. Sin embargo, la técnica que proporcionó información concluyente sobre su estructura fue la ^1H -RMN de protón.

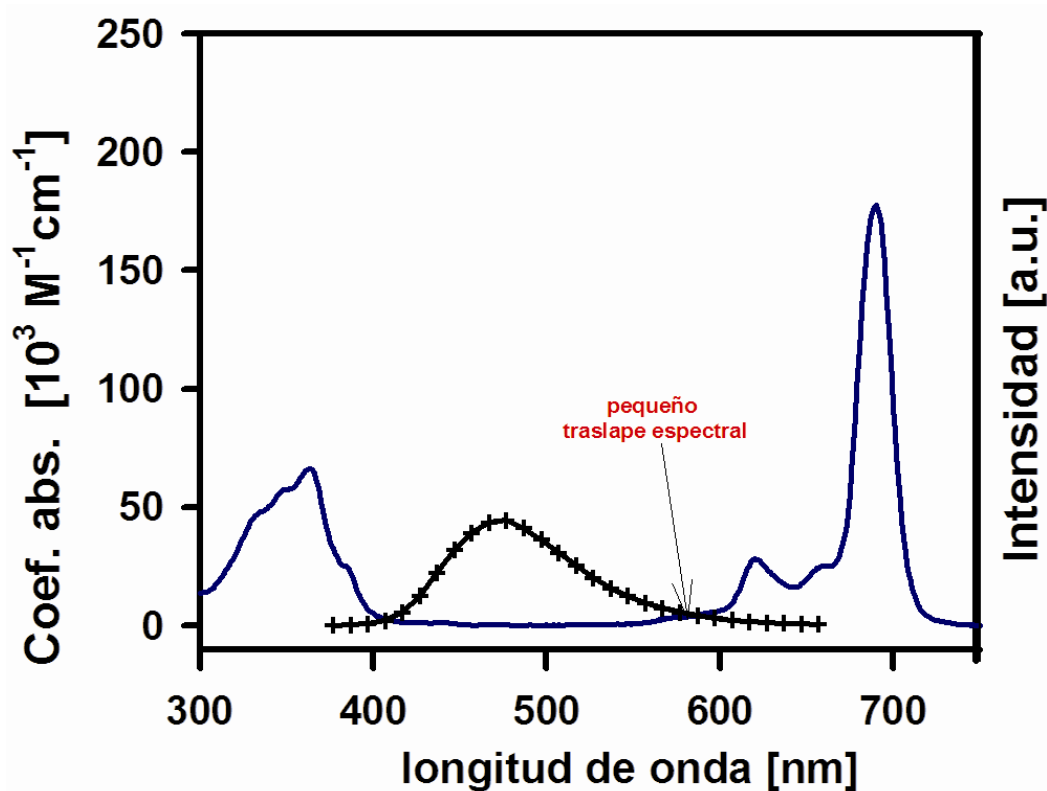


Figura 3.5 Espectro de absorción UV-Visible de PcSi(9-ACA)_2 en diclorometano (línea sólida), espectro de emisión de 9-ACA en CH_2Cl_2 (cruces). La longitud de onda de excitación usada para tomar el espectro de emisión fue de $\lambda_{\text{exc}} = 385 \text{ nm}$.

3.2 Espectroscopia Estacionaria.

La espectroscopia estacionaria, además de ser una herramienta de caracterización del compuesto, nos permitió identificar el proceso de intra-EET. Uno de los experimentos cruciales consistió en tomar el espectro de excitación de PcSi(9-ACA)_2 en CH_2Cl_2 , que se muestra en la Figura 3.6. En este experimento, se detectó la emisión de la banda Q a 700 nm (banda característica de las ftalocianinas) y se escanearon las longitudes de onda de excitación que dieron lugar a dicha emisión. Como se observa en la Figura 3.6 (aparte de las bandas de absorción de la ftalocianina que se esperaba ver) aparecen las bandas características del espectro de absorción del ligante. A pesar de que nuestro sistema está conformado por dos fluoróforos (cada uno de ellos con propiedades espectroscópicas particulares), el espectro de excitación corregido se puede ajustar de manera apropiada al espectro de absorción de PcSi(9-ACA)_2 . Tal ajuste consistió en normalizar el espectro de excitación al de absorción a 600 nm. En la Figura 3.6 también se muestra el espectro de absorción y de emisión de PcSi(9-ACA)_2 en CH_2Cl_2 , respectivamente

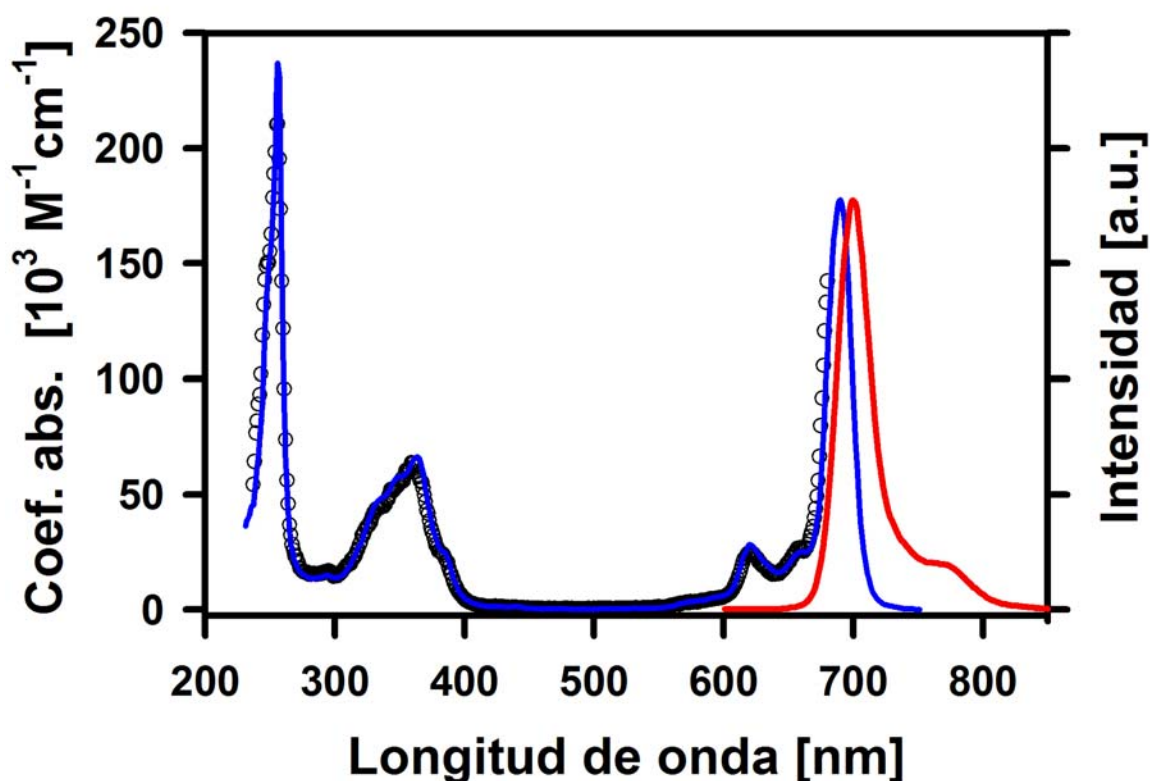


Figura 3.6 Espectro de absorción (línea azul), emisión (línea roja) y excitación (círculos vacíos) de PcSi(9-ACA)₂ en CH₂Cl₂. La longitud de onda de excitación y de detección de emisión fueron 385 nm y 700 nm, respectivamente.

Como se observa en la Figura 3.6 la coincidencia entre espectros se da en prácticamente en todo el intervalo de longitudes de onda excepto en la región de la transición $S_3 \leftarrow S_0$ de antraceno donde existe una diferencia muy pequeña entre los espectros de absorción y de excitación. El hecho de que el espectro de excitación y de absorción coincidan indica que la emisión del compuesto es prácticamente independiente de la longitud de onda de excitación, lo que a su vez sugiere la alta eficiencia del proceso de transferencia de energía. Si lo anterior fuese cierto, se esperaría que el rendimiento cuántico de emisión del macrociclo también fuera independiente de la longitud de onda de excitación. Para verificar este hecho se determinó el rendimiento cuántico de emisión (ϕ_{Fluor}) de PcSi(9-ACA)₂ en CH₂Cl₂ empleando el método comparativo de Williams et al.[36] Para ello, se excitó la muestra a diferentes longitudes de onda y se empleó Rodamina B en etanol como estándar de

rendimiento cuántico. Los rendimientos cuánticos obtenidos fueron: $\phi_{\text{Fluor}}(\lambda_{\text{exc}}:300 \text{ nm}) = 0.27 \pm 0.02$, $\phi_{\text{Fluor}}(\lambda_{\text{exc}}:385 \text{ nm}) = 0.30 \pm 0.01$, $\phi_{\text{Fluor}}(\lambda_{\text{exc}}: 580 \text{ nm}) = 0.28 \pm 0.1$. Estos resultados comprueban que el ϕ_{Fluor} es independiente de la longitud de onda de excitación y la existencia del proceso de EET intramolecular, pues la ftalocianina presenta emisión por excitación directa o indirecta excitando solo al ligante.

3.3 Fluorescencia con resolución temporal.

Como ya se mencionó, la dinámica de transferencia de energía se estudió a través de experimentos de fluorescencia resuelta en tiempo, el más significativo consistió en obtener el perfil de decaimiento de 9-ACA unido a la ftalocianina y compararlo con la emisión que presenta en forma libre. Para ello se seleccionó la longitud de onda del haz de excitación, la cual debe satisfacer dos requisitos simultáneamente, poder ser sintonizada en el oscilador y que su segundo armónico (haz de excitación) fuese absorbido principalmente por el ligante de PcSi. La longitud de onda del haz de bombeo que satisfizo estos requisitos fue 385 nm. Al comparar el espectro de absorción de una solución de $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$ con otra de $\text{PcSi}(\text{Mir})_2$ a la misma concentración, se observa que la intensidad de la primera a 770 nm es mayor debido a la contribución que aporta el ligante (9-ACA). Gracias a la comparación anterior se cuantificó que el ligante contribuye a la absorción a 385 nm en un 75%. De esta forma es posible asegurar que la longitud de onda de bombeo excita preferentemente al ligante. Por otra parte, la longitud de onda de detección (480 nm) se seleccionó con base en el espectro de emisión del ligante que se muestra en la Figura 3.5, la cual corresponde a la intensidad de emisión máxima del espectro estático de 9-ACA.

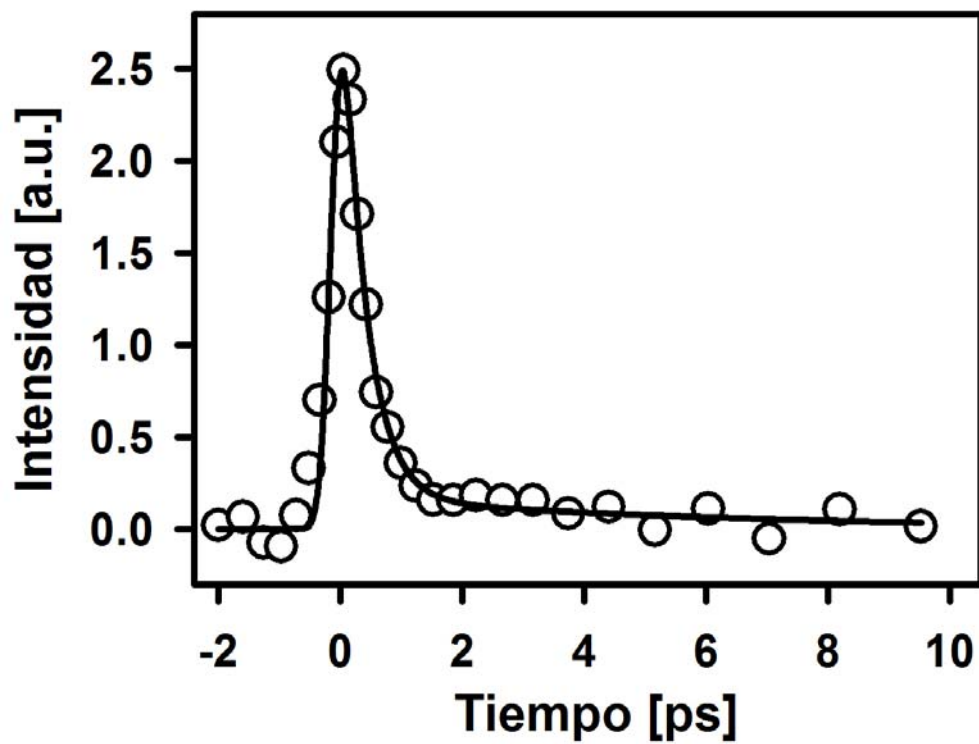


Figura 3.7 Perfil de decaimiento de fluorescencia de PcSi(ACA)₂ en CH₂Cl₂, excitando con un pulso centrado en $\lambda_{exc} = 385$ nm y detectando fluorescencia en $\lambda_{Fluo} = 480$ nm.

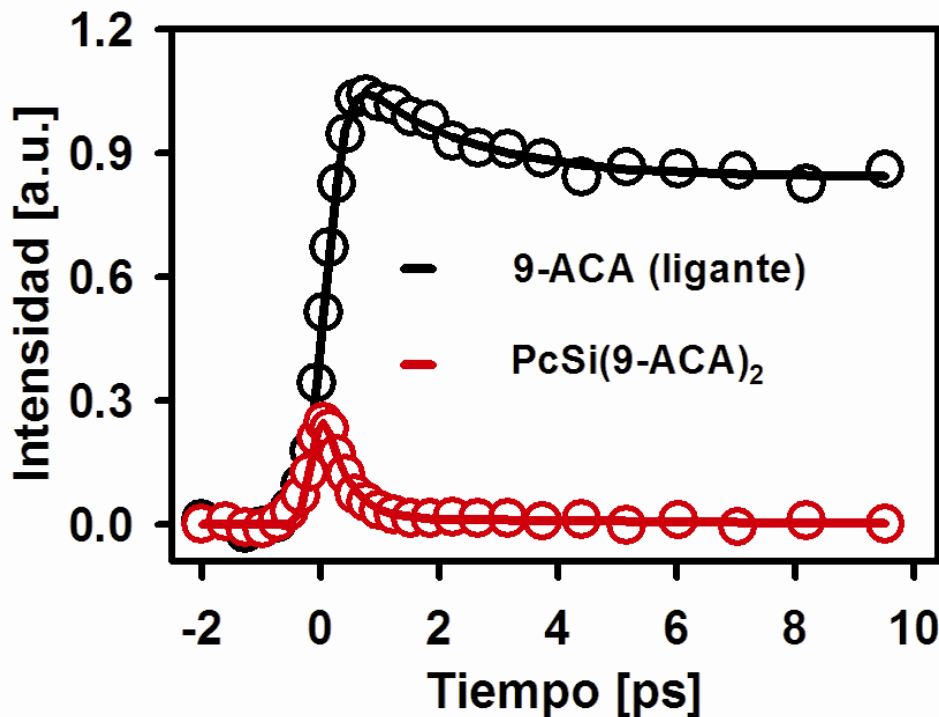


Figura 3.8 Comparación entre el perfil de decaimiento de 9-ACA ligado al macrociclo de ftalocianina con él de su forma libre, ambos disueltos en diclorometano. La longitud de onda de detección fue $\lambda_{Fluo} = 480\text{nm}$, correspondiente al máximo de la banda de emisión del ligante.

La Figura 3.7 muestra el perfil de decaimiento de PcSi(ACA)_2 en diclorometano detectando fluorescencia en 480 nm. El decaimiento de la emisión ocurre en una escala de tiempo ultrarrápido de 370 fs y con un perfil de decaimiento monoexponencial. En la Figura 3.8 se muestra el perfil de decaimiento anterior (que corresponde a la emisión del ligante unido a la ftalocianina) con el del ligante en su forma libre, el análisis correspondiente indica que este último presenta un tiempo de vida de emisión considerablemente más lento de 2.3 ns. Uno puede advertir que el perfil de emisión de 9-ACA libre, presenta una tenue modulación a tiempos muy tempranos. Estudios de espectroscopia ultrarrápida sobre el ligante libre, descritos en el capítulo 3.1, muestran que dicha contribución varía sistemáticamente al desplazar la longitud de onda de detección a lo largo de la banda de emisión del ligante, ver Figura 3.9. Como se puede observar en la Figura 3.9, conforme se desplaza la detección

hacia el rojo en el espectro de emisión, el tiempo de dicha componente se incrementa, mientras que a longitudes de onda más cortas, esta contribución prácticamente desaparece. Dicha contribución es atribuida al cambio conformacional a través de la rotación del grupo carboxilato hacia una geometría más coplanar del primer estado singulete excitado con respecto al estado basal. Cuando se incrementa la longitud de onda los fluoróforos emiten desde el estado excitado vibracionalmente relajado, mientras que a longitudes de onda cortas el decaimiento se debe al estado previo a la rotación del grupo carboxilato.

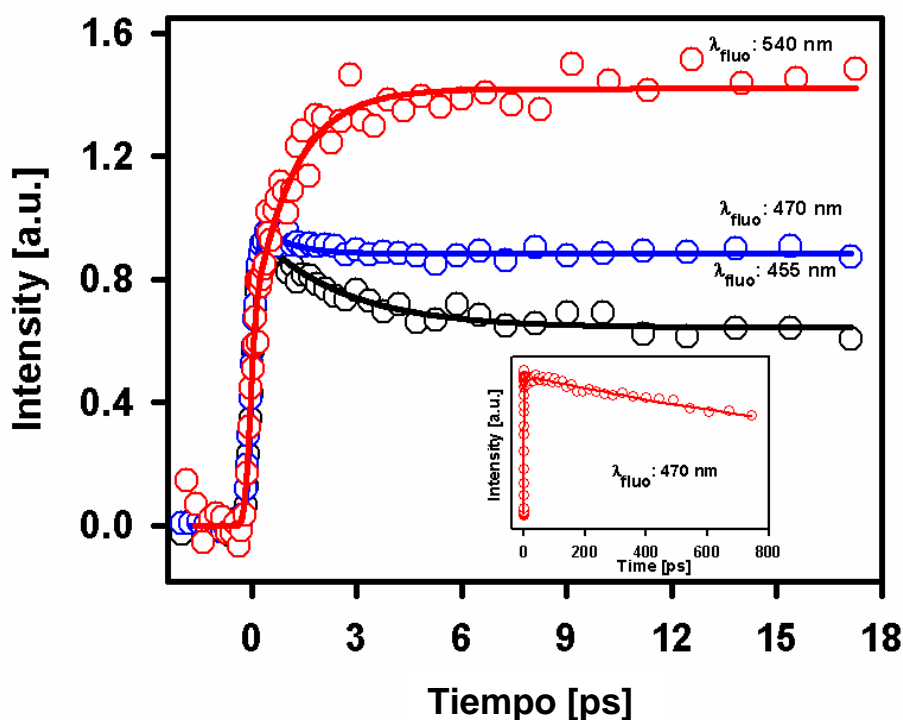


Figura 3.9 Resultados del experimento suma de frecuencias de una solución de 9-ACA en diclorometano. La longitud de onda de excitación fue 385 nm y las longitudes de onda de detección fueron 440, 455 y 470 nm. El recuadro muestra el perfil de decaimiento detectando fluorescencia de 470 nm pero con una escala tiempo mayor que el de las curvas de la gráfica principal.

Los resultados mostrados en la Figura 3.8 representan una evidencia importante de la existencia de intra-EET, pues la fluorescencia de 9-ACA es abatida dramáticamente debido a la transferencia de su excitación electrónica a la ftalocianina. Además, este indicio es

consistente con el hecho de que no se observe la emisión tipo antraceno en el espectro de fluorescencia estacionario de PcSi(9-ACA)_2 .

A pesar de los indicios ya mostrados sobre la presencia de transferencia de energía intramolecular, es pertinente comprobar que el ligante pierde rápidamente energía de excitación porque se la transfiere al macrociclo. Entonces, si se detecta sólo la emisión de la PcSi y la intra-EET existe, se esperaría observar un comportamiento opuesto al que se observó detectando sólo la emisión del ligante, es decir, un incremento de la señal en un tiempo que debiera coincidir con el decaimiento ultrarrápido de fluorescencia del ligante. Para verificar estas ideas, se realizaron mediciones de decaimiento de fluorescencia sobre PcSi(9-ACA)_2 , detectando la emisión de la banda Q de la ftalocianina a 710 nm, ver Figura 3.10. En el perfil de decaimiento de la Figura 3.10 presenta un incremento instantáneo de la señal seguido por otro con duración de 20 ps y finalmente el decaimiento de la fluorescencia con un tiempo de 4.1 ns. Para verificar que el incremento de señal no se debía a un proceso diferente al de EET, se obtuvo el perfil de decaimiento de PcSi(9-ACA)_2 a distintas longitudes de onda de detección alrededor de la banda Q.

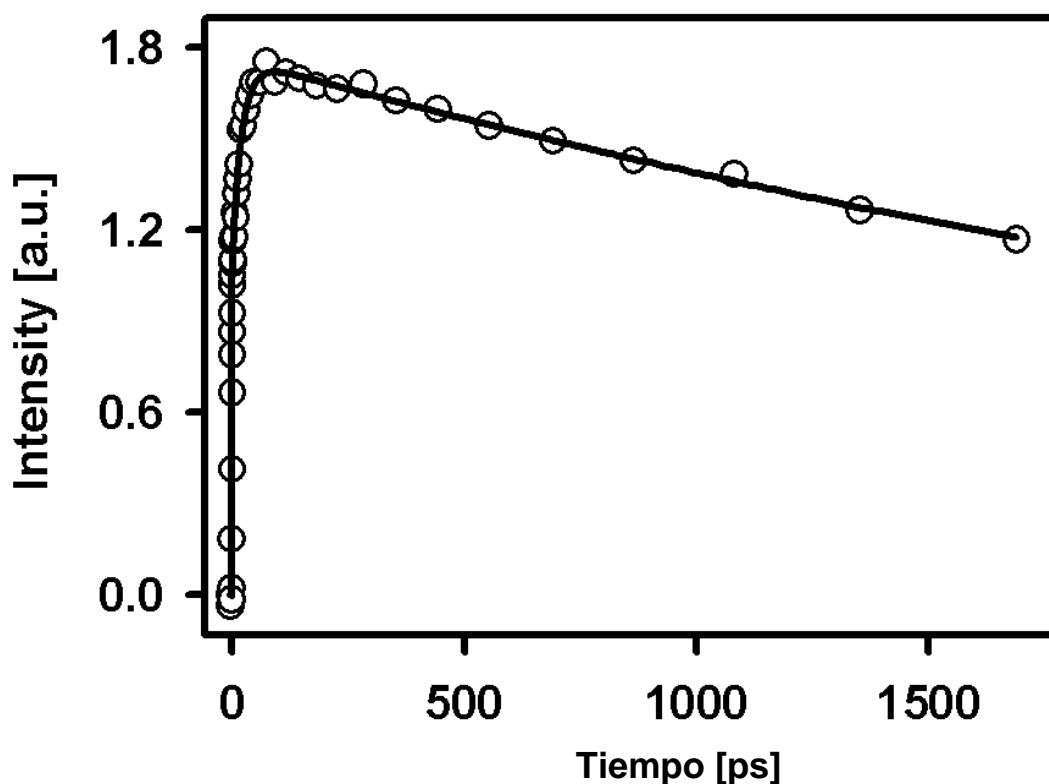


Figura 3.10 Resultados del experimento de fluorescencia resuelta en tiempo de PcSi(9-ACA)₂ en CH₂Cl₂, la emisión de fluorescencia presenta un tiempo de vida de aproximadamente 4.1 ns. El pulso de excitación fue de 385 nm y la longitud de onda detectada fue de 710nm.

En la Figura 3.11 se muestran los perfiles de decaimiento a tres longitudes de onda de detección: 690, 700 y 710 nm. El ajuste de los decaimientos muestra que la segunda componente es constante en los tres casos, este hecho puede estar relacionado con el reordenamiento espectral debido a la relajación vibracional correspondiente al primer estado excitado. Para asegurar que el comportamiento de la emisión mostrado en la Figura 3.10 es propio del sistema de ftalocianina y para indagar sobre la naturaleza de la segunda componente de la emisión, se analizó el perfil de decaimiento de la ftalocianina de referencia. En la Figura 3.12 se muestra el perfil de decaimiento de fluorescencia de una

solución de PcSi(Mir)₂ en diclorometano, detectando una longitud de onda de 690 nm. La emisión presenta un tiempo de vida similar al de PcSi(9-ACA)₂, de aproximadamente 3.6 ns y un incremento de la señal a tiempos tempranos similar al que se adjudica a la relajación vibracional en PcSi(Mir)₂.

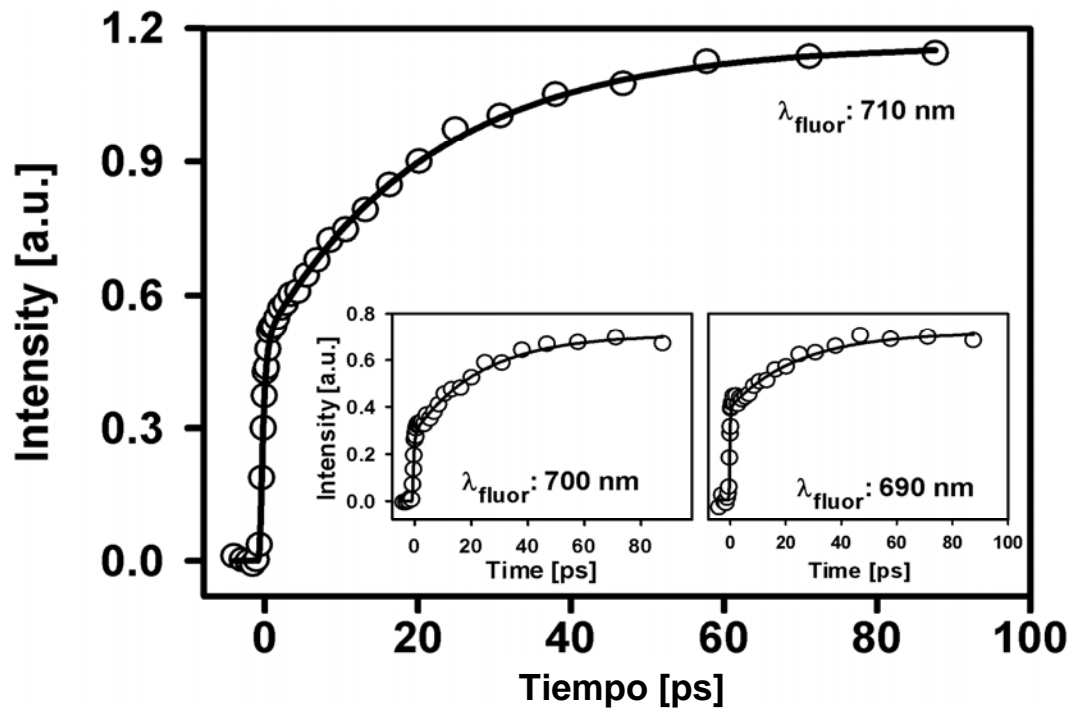


Figura 3.11 Detección de la emisión de PcSi(9-ACA)₂ en un intervalo de 690 a 720 nm.

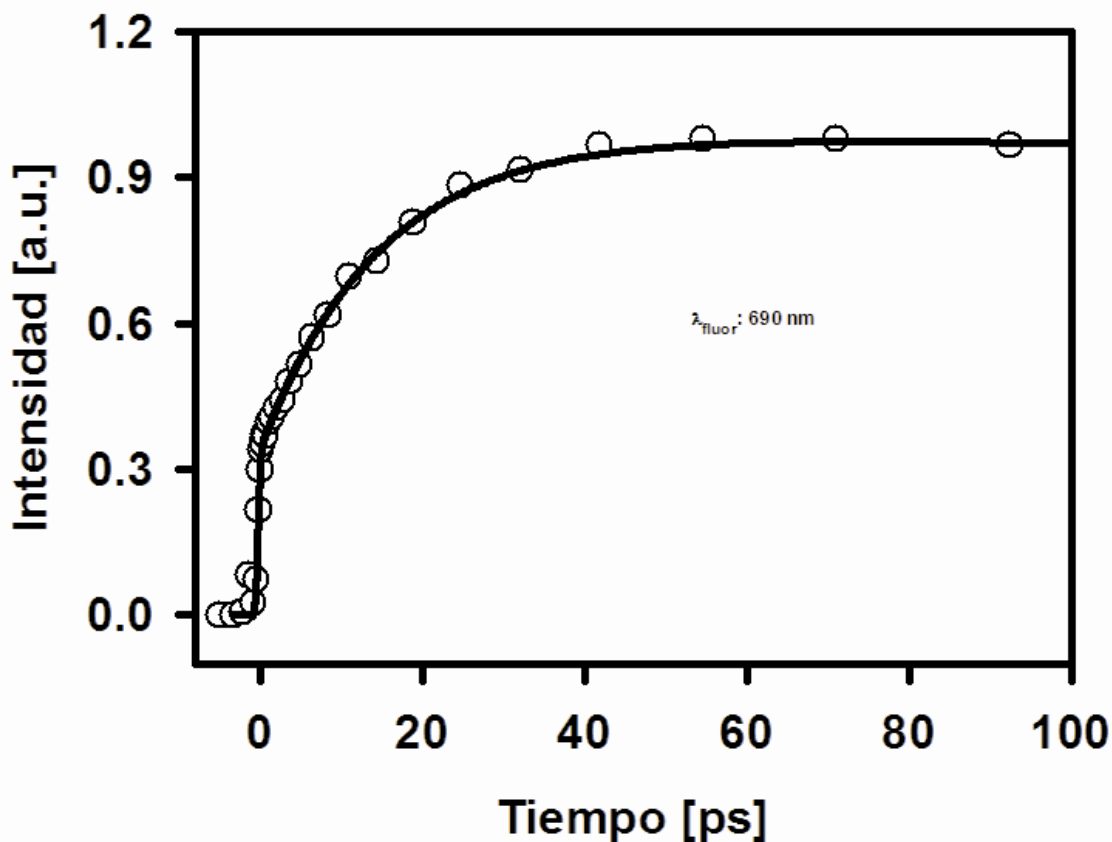


Figura 3.12. Perfil de emisión de fluorescencia de PcSi(Mir)₂ en diclorometano detectando una longitud de onda de 690 nm, éste presenta un tiempo de vida de aproximadamente 3.6 ns.

Hasta el momento, los resultados han demostrado la existencia del fenómeno de transferencia de energía; sin embargo, la información espectroscópica obtenida por los métodos antes mencionados no es suficiente para dilucidar la naturaleza del proceso de intra-EET. Por lo anterior, se obtuvo información sobre la geometría molecular del sistema mediante cálculos de química computacional, los cuales fueron elaborados en nuestro grupo de investigación. Con los datos que proporciona la espectroscopia estacionaria (espectros de absorción del donador y de emisión del aceptor, así como rendimientos cuánticos de transferencia de Energía), la espectroscopia resuelta en tiempo (tiempos de vida del donador libre), y los cálculos de optimización de geometría (orientación relativa de los momentos dipolares de transición del donador y el aceptor y la distancia donador - aceptor) es posible calcular el

tiempo de vida del proceso de EET en el marco de la teoría de Förster. Si el tiempo calculado coincide en orden de magnitud con el experimental es posible adjudicar el proceso de intra-EET al mecanismo de Förster.

3.4 Constante de rapidez del proceso de EET a través del modelo de Förster.

A partir de (25) se puede calcular R_0 , el único parámetro desconocido es el factor de orientación el cual a su vez depende del ángulo relativo de los momentos dipolares de transición del donador y del aceptor y la distancia entre ellos. La orientación relativa de los momentos dipolares de transición de 9-ACA (donador) y de la ftalocianina (aceptor) del compuesto de estudio, así como la distancia entre ellos se calcularon a partir de varios niveles, los cuales fueron descritos en la sección 2.4. Los valores obtenidos con los diferentes métodos empleados y el factor de orientación correspondiente se registran en la Tabla 1. Estos resultados muestran que el anillo de antraceno se encuentra ligeramente inclinado hacia el anillo de ftalocianina (ver Figura 3.13) formando un ángulo respecto al plano del macrociclo $\theta_{DA} = 72^\circ$ a 78° dependiendo del método empleado. Esta propiedad estructural se debe al ángulo de enlace a través del oxígeno del grupo carboxílico, pues en este tipo de sistemas,[32] este grupo no es coplanar respecto al anillo de antraceno. Los parámetros restantes se obtuvieron de los resultados de espectroscopia estacionaria: rendimiento cuántico de fluorescencia del donador en ausencia de EET, $\Phi_D = 0.36$ ($\lambda_{exc} = 257$ nm en CH_2Cl_2) y la integral de traslape del espectro de absorción y de fluorescencia $J^{d-d} = 7.81 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ definida en la ecuación (22).

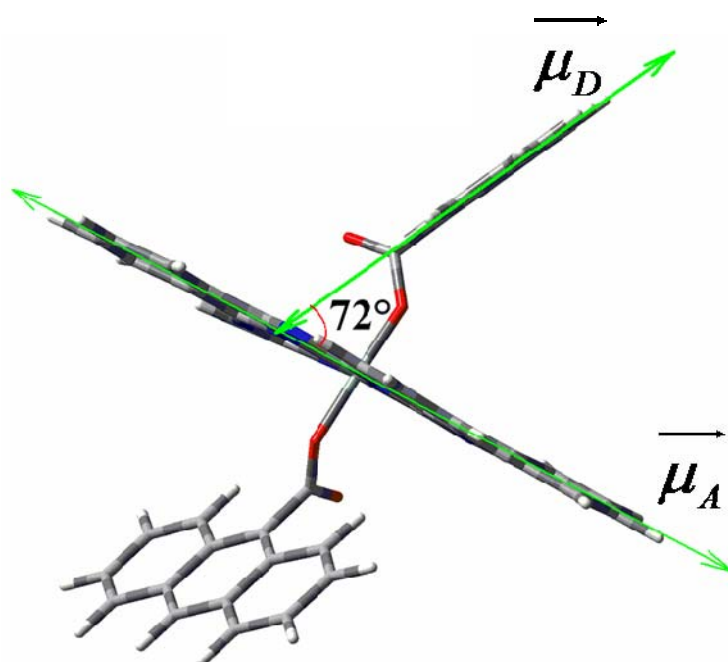


Figura 3.13. Estructura molecular del sistema de $\text{PcSn}(9\text{-ACA})_2$ calculada a través de métodos computacionales. La figura también muestra los momentos dipolares de transición del donador $\vec{\mu}_D$ y del aceptor $\vec{\mu}_A$.

Tabla 1. Parámetros moleculares obtenidos de los cálculos computacionales a diferentes niveles de teoría.

Nivel de Teoría	R [Å]	θ_{DA}	θ_D	θ_A	Γ^2
HF/6-311G(d,p)	5.40	78.3	155.9	68.1	1.49
PBE0/6-311G(d,p)	5.43	75.5	158.4	67.2	1.77
PCM/PBE0/6-311G(d,p)	5.43	71.3	158.4	67.2	1.95

Finalmente, se calculó la constante de velocidad del proceso de EET mediante el mecanismo de Coulomb. Como indica la ecuación (23), K_{EET}^{d-d} sólo depende de R_0 , R y el tiempo de vida del ligante libre ($\tau_D = 7.5$ ns), determinado previamente. En la Tabla 2 se registran los valores de R_0 , de la constante de velocidad calculada y el tiempo de vida correspondiente para cada nivel de teoría usado.

Tabla 2. Radio de transferencia crítico, constante de rapidez de transferencia de EET en PcSi(9-ACA)_2 para cada nivel de teoría.

Nivel de Teoría	R_0 [Å]	calc k_{ET} [s^{-1}]	calc τ_{ET} [fs]
HF/6-311G(d,p)	31.0	4.78×10^{12}	210
PBE0/6-311G(d,p)	31.9	5.50×10^{12}	182
PCM/PBE0/6-311G(d,p)	32.4	6.04×10^{12}	166

Los resultados registrados en la Tabla 2 indican que los tiempos de vida calculados en el marco de la teoría de Förster son menores que los obtenidos experimentalmente (370 fs). Dicha discrepancia se relaciona con las aproximaciones que considera esta formulación, pues restringe la cercanía entre el aceptor y el donador como el que presenta nuestro sistema ($R \approx 5.4 \text{ \AA}$).

Como se mencionó en la sección 1.5, la cercanía entre cromóforos favorece el traslape orbital el cual es despreciado en la formulación de Förster pero es un parámetro relevante en el mecanismo de intercambio. Adicionalmente, el poco traslape espectral (como se observa en la Figura 3.5), y el hecho de que el ángulo entre los momentos dipolares de transición de los cromóforos sea cercanamente perpendicular, disminuyen la probabilidad del proceso de EET por el mecanismo coulómbico. Sin embargo, el cálculo del tiempo de vida obtenido de los resultados experimentales y computacionales mostró que a pesar de la cercanía entre cromóforos, la orientación relativa entre los momentos dipolares de transición es suficiente como para asegurar una rápida EET vía interacción dipolar. Por otra parte, las observaciones experimentales sugieren la contribución de mecanismos de EET diferentes. En la sección anterior vimos que el tiempo en que desaparece la emisión del ligante, no corresponde con el tiempo de incremento de la señal cuando se detecta sólo al macrociclo de ftalocianina (710 nm), ambos tiempos asignados a la intra-EET.

Las observaciones anteriores nos motivaron a considerar la presencia de los dos mecanismos de EET en nuestro sistema. Con la finalidad de saber si el mecanismo de intercambio está

presente en la intra-EET observada, se determinaron los parámetros que definen a la constante de velocidad en el marco de la teoría de Dexter.

Debido a que la constante de rapidez para el mecanismo de intercambio no se puede evaluar directamente mediante mediciones espectroscópicas, sólo es posible sugerir su presencia estimando el grado de traslape orbital entre el donador y el aceptor. En el tratamiento para obtener K_{EET}^{ex} , se advierte que la dependencia exponencial $exp(-2R/L)$ de la constante proviene del grado de traslape espacial de la nube electrónica del aceptor y el donador. En particular, el parámetro L resulta de simplificar considerablemente la forma de la función de onda electrónica a distancias grandes de los núcleos.[37]

3.5 Parámetros de EET en el marco de la teoría de Dexter.

Con base en lo anterior, se determinó el valor de R y L para los pares de átomos pertenecientes a las distancias donador-aceptor más pequeñas. R se obtuvo de las coordenadas atómicas que generó la optimización de la geometría del estado basal de $PcSi(9-ACA)_2$, mientras que L se calculó simplemente sumando los radios de van der Waals de los átomos correspondientes.

En la Tabla 3 se enlistan las distancias entre los pares de átomos más relevantes y se comparan con los valores de L correspondientes. La Figura 3.14 muestra las etiquetas de los átomos que aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3. Lista de valores de *R* y *L* pertenecientes a las parejas de átomos mas relevantes en $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$.

Pares de átomos	Etiqueta del átomo		Distancias Interatómicas [Å]	Suma de radios de Van der Walls [Å]
N, C	10	62	3.08	3.25
N, C	14	62	3.125	3.25
Si, C	25	62	2.835	3.8
Si, O	25	50	1.768	3.62
N,O	10	50	2.67	3.07
N,O	1	50	2.536	3.07
N,O	18	50	2.534	3.07
N,O	14	50	2.674	3.07
N, O	16	63	3.06	3.07
N, O	10	63	2.932	3.07
N, O	14	63	2.988	3.07
C,O	15	63	3.009	3.22
C,O	6	63	2.959	3.22
Si, O	25	63	3.255	3.62
N, H	1	97	2.967	2.64
C, H	2	97	2.831	2.79
N, H	17	97	3.007	2.64
N, O	1	51	2.536	3.07

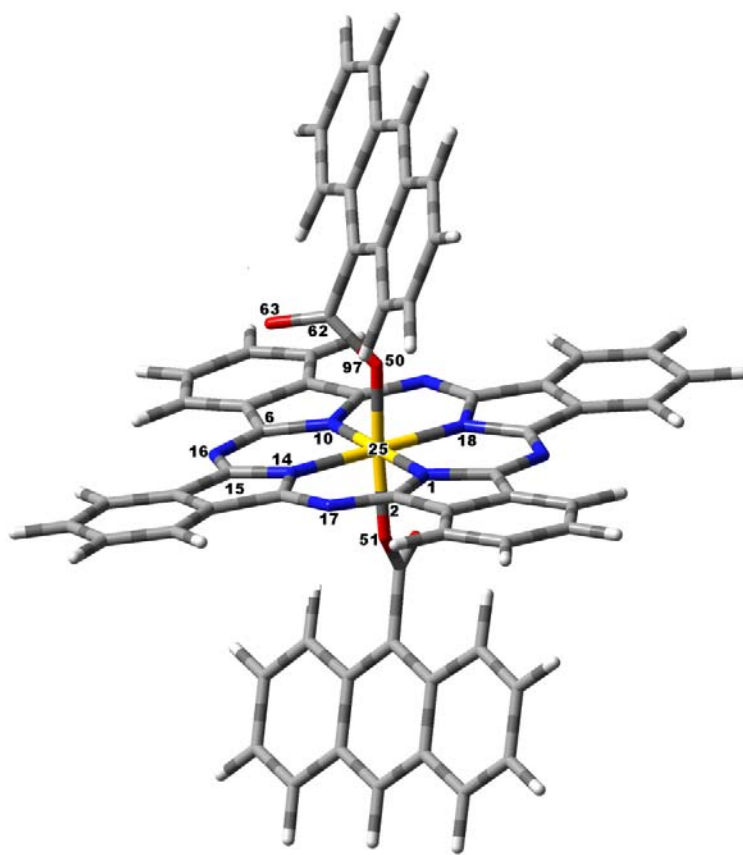


Figura 3.14 Etiquetas de los pares de átomos donador aceptor más relevantes referidos en la Tabla 3.

Una vez conocido el valor del cociente R/L se calculó el valor del factor exponencial, según la ecuación (28), el cual resultó ser un valor no despreciable de 0.1, para los pares donador-aceptor más cercanos. El valor obtenido se encuentra en el intervalo de valores reportado para sistemas que presentan procesos de transferencia de Energía por el mecanismo de intercambio.[38] Sin embargo, se debe recordar que la constante de velocidad además depende de un parámetro intrínseco al sistema, que no se puede determinar empíricamente, por lo que el resultado anterior no garantiza totalmente la presencia del mecanismo de Dexter. Con lo anterior, se evaluó indirectamente el grado de traslape espectral determinando el valor de la exponencial de la que depende K_{EET}^{ex} . No obstante, los resultados computacionales de los que disponemos nos permiten obtener dicha información de forma más esquemática a través de la visualización de los orbitales moleculares de frontera

pertenecientes a nuestro sistema. Para ello, se emplearon los resultados de la optimización de geometría del cálculo elaborado con el nivel de teoría PBE0/6-311G(d,p) en fase gas, los orbitales se calcularon y visualizaron en el programa GaussView colocando un valor de isosuperficie de 0.1. En la Figura 3.15 se muestran seis orbitales de frontera de PcSi(9-ACA)_2 , ahí se puede advertir que algunos de ellos se localizan en ambos cromóforos y que existe un contacto significativo entre los que se ubican en el ligante, alrededor del grupo carboxilato, con aquellos del macrociclo. En particular, los orbitales ubicados en la zona axial del enlace con el ligante. De esta forma se verificó que el traslape orbital entre el donador y el aceptor en PcSi(9-ACA)_2 no es despreciable.

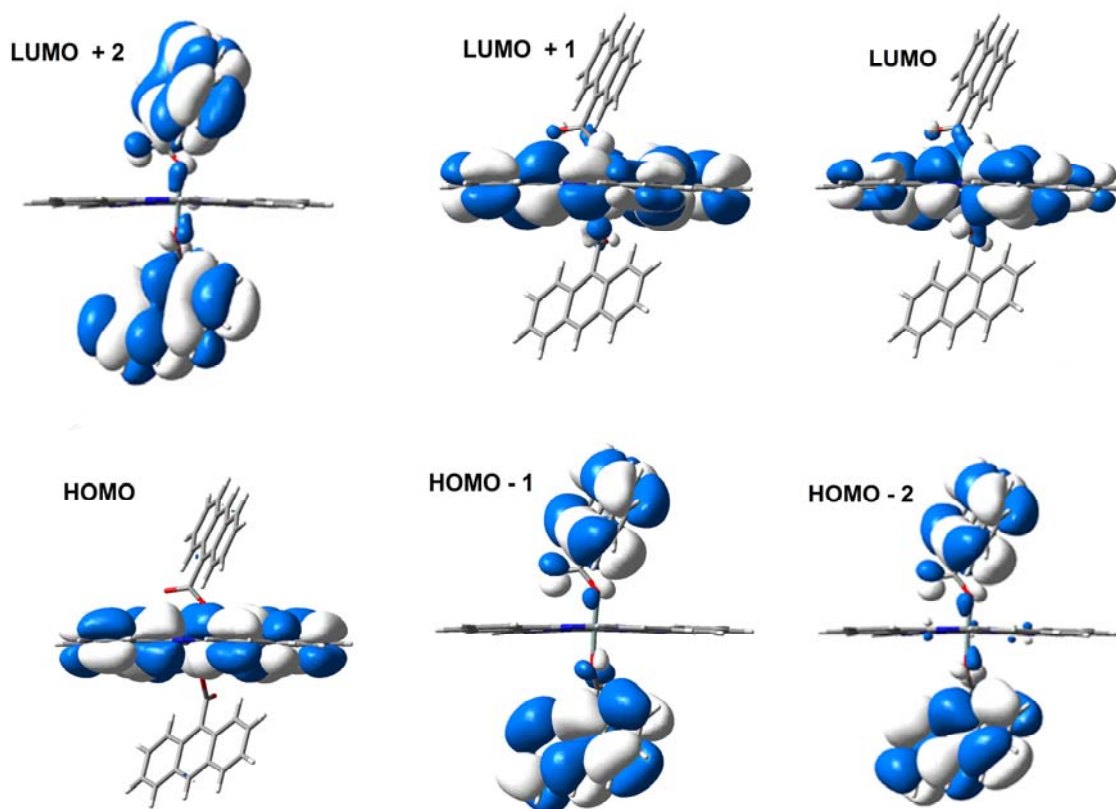


Figura 3.15 Esquema de seis orbitales moleculares de frontera calculados con el nivel de teoría PBE0/6-311G(d,p) en fase gas y un valor de isosuperficie de 0.1. Se muestra un traslape orbital no despreciable entre los orbitales ubicados en la zona alrededor del grupo carboxilato del ligante y en el macrociclo, cerca del enlace con el donador.

4. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos es posible concretar una serie de conclusiones sobre el proyecto realizado.

- La ftalocianina sililada unida de manera axial a un par de moléculas de 9-antranilcarboxilato posee la propiedad de incrementar el espectro de absorción del macrociclo de ftalocianina por EET desde el ligante. Propiedad potencialmente aplicable en dispositivos de asimilación de energía solar.
- Se confirmó la existencia del proceso de intra-EET y se caracterizó a través de técnicas espectroscópicas.
- Se determinaron parámetros relevantes que definen dicho proceso, entre ellos, que la eficiencia de transferencia de energía en $\text{PcSi}(9\text{-ACA})_2$ es del 100%, el rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia es prácticamente independiente de la longitud de onda de excitación y el tiempo de vida de EET es ultrarrápido, de 370 fs.
- Se elucidó el mecanismo que origina la intra-EET.
- Se calculó el tiempo de vida de EET por el mecanismo Coulómbico a través de parámetros geométricos, obtenidos con cálculos de química computacional y parámetros espectroscópicos. El valor del tiempo calculado en el marco de la formulación de Förster se encuentra en el intervalo de 166 - 210 fs (dependiendo del nivel de teoría utilizado). El valor calculado se encuentra en el mismo orden de magnitud que el experimental (370 fs), por lo que es posible decir que las propiedades estructurales de nuestro sistema son satisfactorias como para asegurar una rápida EET vía interacción dipolar.

- Se determinó por medio de cálculos computacionales que el grado de traslape orbital entre el donador y el aceptor no es despreciable. El hecho anterior sugiere que además del mecanismo Coulómbico existe una contribución del mecanismo de intercambio sobre el proceso de intra-EET.
- No es posible asignar con certeza la contribución que tienen los mecanismos dipolar y de intercambio electrónico sobre el proceso de EET. Por ello, es conveniente sugerir una serie de experimentos que nos permitan elucidar el fenómeno en cuestión. Un experimento plausible consiste en estudiar sistemas conformados por el mismo donador (antraceno) y aceptor (macrociclo de ftalocianina) variando las unidades de metileno que separan el antraceno y la ftalocianina. Si al medir la constante de rapidez en los sistemas se observa una dependencia que va como R^{-6} , entonces se puede decir que el proceso de EET se debe al mecanismo de Forster.

5. Referencias

1. Hu, X. and K. Schulten, *How nature harvests sunlight*. Phys. Today, 1997. 50(8, Pt. 1): p. 28-34.
2. Gan, F.X., *Some considerations of organic materials for high density optical disk data storage*. Chinese Science Bulletin, 2000. 45(6): p. 572-576.
3. Hohnholz, D., S. Steinbrecher, and M. Hanack, *Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices*. Journal of Molecular Structure, 2000. 521: p. 231-237.
4. Huang, J.L., et al., *Metal phthalocyanine as photosensitizer for photodynamic therapy (PDT) - Preparation, characterization and anticancer activities of an amphiphilic phthalocyanine ZnPcS2P2*. Science in China Series B-Chemistry, 2001. 44(2): p. 113-122.
5. Morandeira, A., et al., *Ru(II)-phthalocyanine sensitized solar cells: the influence of co-adsorbents upon interfacial electron transfer kinetics*. Journal of Materials Chemistry, 2009. 19(28): p. 5016-5026.
6. Slattery, O., et al., *Stability comparison of recordable optical discs - A study of error rates in harsh conditions*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2004. 109(5): p. 517-524.
7. Tang, C.W., *2- Layer Organic Photovoltaic Cell*. Applied Physics Letters, 1986. 48(2): p. 183-185.
8. Whitacre, C.M., et al., *Photodynamic therapy with the phthalocyanine photosensitizer Pc 4 of SW480 human colon cancer xenografts in athymic mice*. Clinical Cancer Research, 2000. 6(5): p. 2021-2027.

9. Atkins, P., *Molecular Quantum Mechanics*. 4th ed. 2005, Great Britain: Oxford University Press.
10. Klessinger, M. and J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*. 1st ed. 1995, New York: VCH Publishers, Inc.
11. Parson, W., *Modern spectroscopical*. 1st ed. 2007, Berlin: Springer.
12. Kasha, M., *Characterization of electronic Transitions in complex molecules*. Discussions of the Faraday Society, 1950(9): p. 14-19.
13. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, . 2nd ed. 1999, New York: Kluwer Academic-Plenum.
14. Forster, T., *ZWISCHENMOLEKULARE ENERGIEWANDERUNG UND FLUORESZENZ. Annalen Der Physik, 1948. 2(1-2): p. 55-75.
15. Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminiscence in Solids*. Journal of Chemical Physics, 1953. 21(5): p. 836-850.
16. Siegman, A.E., *Lasers*. University Science Books ed. 1986. 1283.
17. Abramczyk, H., *Introduction to Laser Spectroscopy*. First Edition ed. 2005: Elsevier.
18. Moser, F.H., *Phthalocyanine Compouds*. 1963: American Chemical Society Monograph Series.
19. Dieter Wohrle, A.D.P., *Metal Complexes and Metals in Macromolecules*. 2003: Wiley-VCH.
20. Crespo-Hernández, C.E., G. Burdzinski, and R. Arce, *Environmental Photochemistry of Nitro-PAHs: Direct Observation of Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitropyrene*. Journal of Physical Chemistry A, 2008. 112(28): p. 6313-6319.

21. Camerin, M., et al., *The in vivo efficacy of phthalocyanine-nanoparticle conjugates for the photodynamic therapy of amelanotic melanoma*. Eur. J. Cancer, 2010. 46(10): p. 1910-1918.
22. Li, H., et al., *Synthesis and properties of octa-, tetra-, and di-hydroxy-substituted phthalocyanines*. Tetrahedron, 2009. 65(17): p. 3357-3363.
23. Shu, J.H., H.C. Wickle, and B.A. Chin, *Passive chemiresistor sensor based on iron (II) phthalocyanine thin films for monitoring of nitrogen dioxide*. Sensors and Actuators, B, 2010. B148(2): p. 498-503.
24. Chen, W. and A.T.S. Wee, *Self-assembly on silicon carbide nanomesh templates*. J. Phys. D Appl. Phys., 2007. 40(20): p. 6287-6299.
25. Zanjanchi, M.A., A. Ebrahimian, and M. Arvand, *Sulphonated cobalt phthalocyanine-MCM-41: An active photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol*. Journal of Hazardous materials, 2010. 175(1-3): p. 992-1000.
26. Salinas-Guzman, R.R., et al., *Enhancement of cyanide photocatalytic degradation using sol-gel ZnO sensitized with cobalt phthalocyanine*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010. 54(1): p. 1-7.
27. Adamo, C. and V. Barone, *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models*. Journal of Chemical Physics, 1998. 108(2): p. 664-675.
28. Adamo, C. and V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. Journal of Chemical Physics, 1999. 110(13): p. 6158-6170.
29. Adamo, C., G.E. Scuseria, and V. Barone, *Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory:*

- Assessing the PBE0 model.* Journal of Chemical Physics, 1999. 111(7): p. 2889-2899.
30. Adamo, C. and V. Barone, *A TDDFT study of the electronic spectrum of s-tetrazine in the gas-phase and in aqueous solution.* Chemical Physics Letters, 2000. 330(1-2): p. 152-160.
 31. Adamo, C. and V. Barone, *Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: assessing the PBE0 model for organic free radicals.* Chemical Physics Letters, 1999. 314(1-2): p. 152-157.
 32. Cossi, M. and V. Barone, *Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions.* Journal of Chemical Physics, 2001. 115(10): p. 4708-4717.
 33. Gaussian 09, R.A.M.J.F., G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, ; M. A. Robb, J. R. C., G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, ; G. A. Petersson, H. N., M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, ; A. F. Izmaylov, J. B., G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, ; M. Ehara, K. T., R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, ; Y. Honda, O. K., H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., ; J. E. Peralta, F. O., M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, ; K. N. Kudin, V. N. S., R. Kobayashi, J. Normand, ; K. Raghavachari, A. R., J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, ; M. Cossi, N. R., J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, ; V. Bakken, C. A., J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, ; O. Yazyev, A. J. A., R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, ; R. L. Martin, K. M., V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, ; P. Salvador, J. J. D., S. Dapprich, A. D. Daniels, ; O. Farkas, J. B. F., J. V. Ortiz, J. Cioslowski, ; and D. J. Fox, G., Inc., Wallingford CT, 2009.
 34. Hawley, J.C., N. Bampos, and J.K.M. Sanders, *Synthesis and characterization of carboxylate complexes of Sn-IV porphyrin monomers and oligomers.* Chemistry-a European Journal, 2003. 9(21): p. 5211-5222.

35. Hawley, J.C., et al., *Carboxylate and carboxylic acid recognition by tin(IV) porphyrins*. *Chemical Communications*, 1998(6): p. 661-662.
36. Williams, A.T.R., S.A. Winfield, and J.N. Miller, *RELATIVE FLUORESCENCE QUANTUM YIELDS USING A COMPUTER-CONTROLLED LUMINESCENCE SPECTROMETER*. *Analyst*, 1983. 108(1290): p. 1067-1071.
37. Rae, M., A. Fedorov, and M.N. Berberan-Santos, *Fluorescence quenching with exponential distance dependence: Application to the external heavy-atom effect*. *Journal of Chemical Physics*, 2003. 119(4): p. 2223-2231.
38. Andrew Gilbert, J.B., *Essentials of molecular photochemistry* 1991: CRC Press