



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA DE
NANOCRISTALES DE SELENURO DE CADMIO A
CROMÓFOROS SUPERFICIALES

Tesis

PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

OSCAR ALEJANDRO HERRERA CORTÉS

TUTOR

DR. JORGE PEÓN PERALTA

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D.F., SEPTIEMBRE 2015



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.

Glosario de acrónimos y abreviaturas

QD's	“Quantum Dots”, Puntos cuánticos
CG	“cianina CardioGreen”
TE	“Transferencia de energía”
TCSPC en tiempo	“Time-correlated single photon counting”, Conteo de fotones correlacionado
Φ	Rendimiento de fluorescencia
QD-CG	Conjugado híbrido que resulta de la adsorción de las moléculas de CardioGreen a la superficie de los nanocristales de CdSe.
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
CFD	“Constant Fraction Discriminator”, Discriminador de fracción constante.
TAC	“Time to Amplitude Converter”, Convertidor de tiempo/amplitud.
PGA	“Programmable Gain Amplifier”, amplificador de ganancia programable.
CdO	Óxido de Cadmio
TBP	“Tributylphosphine”, Tributilfosfina
MeOH	Metanol
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
[CG]	Concentración molar de cianina CardioGreen
[QD]	Concentración molar de QD's de CdSe

Resumen

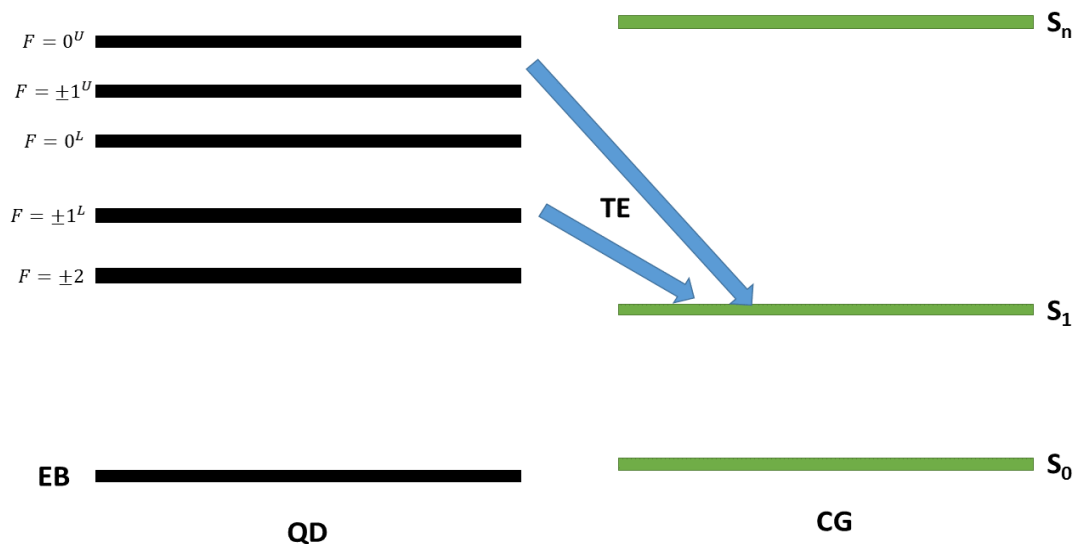
Uno de los materiales inorgánicos más estudiados en los últimos años son los nanocristales de selenuro de cadmio. Los nanocristales con forma aproximadamente esférica se conocen como puntos cuánticos (“Quantum dots”). Los puntos cuánticos de selenuro de cadmio son fotoestables, tienen bandas de emisión estrechas y un amplio espectro de excitación. La estructura electrónica de estos semiconductores inorgánicos fotoluminiscentes está compuesta de estados discretos (S, P, D) como sucede en átomos y moléculas. Por esta razón, los puntos cuánticos son llamados átomos artificiales.

En los nanocristales de selenuro de cadmio, el excitón responsable de la emisión ($1S_{3/2}(h) - 1S(e)$) está compuesto de cinco sub-estados: $F = \pm 2, \pm 1^L, 0^L, \pm 1^U$ y 0^U . El estado excitado de menor energía $F = \pm 2$ es ópticamente inactivo. Por encima de este estado se encuentra el estado $F = \pm 1^L$, el cual es ópticamente activo. A temperatura ambiente, estos dos estados se encuentran en equilibrio térmico y la emisión de fotones ocurre principalmente desde el estado $F = \pm 1^L$.

Los materiales híbridos fabricados a base de pigmentos orgánicos adsorbidos a la superficie de QD's tienen aplicaciones potenciales como sensores, interruptores moleculares y en celdas solares. Para todas estas aplicaciones, la transferencia de energía es un fenómeno clave. Sin embargo, el entendimiento que se tiene actualmente sobre el mecanismo de transferencia de energía de QD's a pigmentos es limitado.

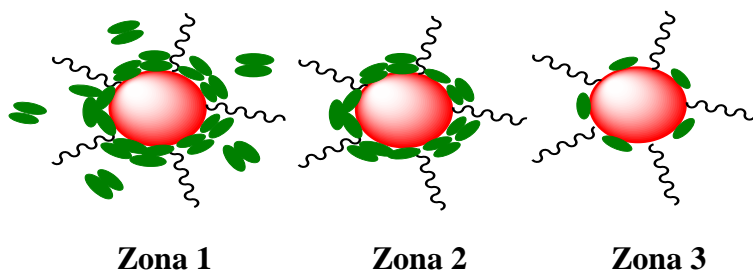
Cuando un QD es excitado con luz cuya energía es mayor a la energía de la banda de absorción de menor energía, los estados excitados que son poblados se encuentran por encima de los cinco sub-estados dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. Los dos sub-estados poblados inicialmente por conversión interna dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ son los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$. Posteriormente, ocurre una segunda conversión interna hacia los estados $F = \pm 1^L$ y $F = \pm 2$ en una escala de tiempo de 0.7 a 1 ps.

En el presente trabajo se demuestra la transferencia de energía desde QD's de selenuro de cadmio con emisión centrada en 560 nm y 610 nm a moléculas de la cianina conocida como CardioGreen, mediante experimentos de fluorescencia estática y conteo de fotones correlacionado en tiempo. De acuerdo a los resultados que en este trabajo se muestran, la transferencia de energía en nuestro sistema QD – CG ocurre desde los tres estados ópticamente activos ($F = 0^U, \pm 1^U$ y $\pm 1^L$) del nanocristal de CdSe mientras el sistema sufre conversión interna dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. La transferencia de energía tiene lugar antes de que el estado $F = \pm 1^L$ y el estado inactivo $F = \pm 2$ entren en equilibrio.



Esquema 1. En el esquema de la parte superior se muestra el mecanismo de transferencia propuesto. **EB** corresponde al estado basal del QD, **S₀** es el estado basal de la CG, **S₁** corresponde al primer estado singlete excitado y **S_n** a estados singletes excitados superiores.

La primera parte de este trabajo consistió en caracterizar las especies presentes a diferentes proporciones $[CG]/[QD_{610}]$ en diclorometano. En ausencia de QD's y cuando estos están presentes en bajas concentraciones con respecto a la concentración de CG ($[CG]/[QD_{610}] > 25$), la principal contribución al espectro de absorción se debe a la presencia de monómeros y agregados H de CG en solución (Zona 1). Cuando la relación $[CG]/[QD_{610}] \approx 25$, los agregados H dejan de contribuir al espectro de absorción y se observa la presencia de una nueva especie, la cual corresponde a agregados desordenados de CG adsorbidos a la superficie de los QD's (Zona 2). Finalmente, cuando hay menos de 25 moléculas de CG por cada QD ($[CG]/[QD_{610}] < 25$), la especie predominante corresponde a monómeros de CG adheridos a la superficie de los QD's (Zona 3).



Esquema 2. Especies identificadas en el sistema QD-CG en función de la relación $[CG]/[QD_{610}]$. En la Zona 1, las especies predominantes son monómeros y agregados H de CG en solución. En la zona 2, la especie que es predominante corresponde a agregados desordenados de CG adsorbidos a la superficie de QD's. En la Zona 3, solo existen monómeros de CG adsorbidos a la superficie de QD's.

Para demostrar la transferencia de energía de los QD's hacia las moléculas de CG el sistema CG/QD fue excitado con luz de 530 nm en las tres zonas identificadas. En la Zona 1 no se observa emisión de los QD's ni de la CG. En la zona 2, la emisión de los QD's continúa abatida y comienza a aparecer una banda centrada en 823 nm, la cual corresponde a la emisión de la CG. En la Zona 3, se observa claramente la emisión de los QD's centrada en 610 nm y de la CG en 823 nm. La emisión de la CG se debe a que este pigmento es excitado indirectamente a través de la transferencia de energía proveniente de los QD's ya que la CG no absorbe a la longitud de onda de excitación.

Posteriormente, se estudió el efecto de la CG en el tiempo de vida del estado emisor $F = \pm 1^L$, en equilibrio térmico con el estado $F = \pm 2$, de QD's con emisión en 560 nm y 610 nm excitando con luz de 405 nm en el equipo de conteo de fotones correlacionado en tiempo. De acuerdo al mecanismo de transferencia de energía propuesto por Förster, la intensidad de la fluorescencia y el tiempo de vida del estado excitado responsable de la transferencia de energía de un donador se ven afectados de la misma manera por la presencia de un aceptor. En los dos tipos de QD's empleados, la intensidad de la fluorescencia de los QD's se ve afectada en mayor medida que el tiempo de vida del estado $F = \pm 1^L$. Nuestra propuesta de una transferencia de energía desde los sub-estados superiores $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ está basada en este hecho. Debido a que los estados $F = 0^U$ y $\pm 1^U$ están involucrados en la transferencia de energía, los estados excitados de menor energía $F = \pm 1^L$ y $F = \pm 2$ son poblados en menor medida cuando la CG está presente. La intensidad de la curva de decaimiento obtenida en el equipo de conteo de fotones correlacionado en tiempo así como la intensidad de la emisión en el espectro de fluorescencia son proporcionales a la población de QD's en el estado $F = \pm 1^L$. Para demostrar que la población del estado $F = \pm 1^L$ disminuye en presencia de la CG, se midió la intensidad de la curva de decaimiento a $t = 0$ del estado excitado de los QD's con diámetro de 4.75 nm con 0, 1, 2, 3, 4 y 5 equivalentes de CG. Se observa un efecto similar al observado con la intensidad de la emisión de la CG en el espectro de fluorescencia, la intensidad de la curva de decaimiento, proporcional a la concentración de QD's en el estado $F = \pm 1^L$, disminuye drásticamente con la presencia de la CG. La CG induce un canal de desactivación que compite con la conversión interna dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. La energía de excitación es transferida a la CG antes de que la relajación por conversión interna hacia el estado $F = \pm 1^L$ tenga lugar. Por esta razón, el número de estados $F = \pm 1^L$ que son poblados es menor cuando la CG está presente. Los tiempos de vida del estado $F = \pm 1^L$ en los dos tipos de QD's empleados en este estudio son abatidos por la presencia de las moléculas de CG. Por lo tanto, el estado $F = \pm 1^L$ también está involucrado en el proceso de transferencia de energía. De lo anterior se puede concluir que el tiempo de vida medido viene dado por aquellos pares QD - CG en los cuales no ocurrió la transferencia de energía desde los estados $F = 0^U, \pm 1^U$ y $\pm 1^L$.

La teoría más exitosa para describir la transferencia de energía entre moléculas y nanopartículas es la propuesta por Förster en 1948. De acuerdo a esta teoría, la eficiencia de la transferencia de energía es proporcional al rendimiento de fluorescencia del donador, al traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor, inversamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado del donador y directamente

proporcional a R^{-6} , donde R es la distancia entre donador y aceptor. La eficiencia de la transferencia de energía es similar para los dos tipos de QD's empleados y es de $\sim 90\%$ cuando hay 5 moléculas de CG presentes, en promedio, por cada QD. A pesar de que el espectro de emisión de los QD's con emisión en 610 nm tiene un mejor traslape espectral y a que el rendimiento de fluorescencia de los mismos es mayor que en los QD's con emisión en 610 nm, la eficiencia de la transferencia de energía es similar en ambos tipos de QD's. Con base a estos resultados experimentales, podemos concluir que el mecanismo de Förster es inadecuado para describir los procesos que ocurren en nuestro sistema.

Índice

Capítulo 1

1 Introducción.....	1
1.1 Objetivos.....	2
1.1.1 General.....	2
1.1.2 Específicos.....	2

Capítulo 2.

2. Antecedentes.....	3
2.1 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.....	5
2.2 Interacción Luz-Materia.....	5
2.3 Procesos de desactivación de estados excitados.....	5
2.4 Transferencia de energía.....	7
2.4.1 Mecanismo de Förster.....	7
2.4.2 Mecanismo de Dexter.....	14
2.5 Estructura electrónica y dinámica de estados excitados de QD's de CdSe.....	16
2.6 Velocidades radiativas.....	18
2.7 Conteo de fotones correlacionado en tiempo (TCSPC).....	19

Capítulo 3

3. Metodología.....	21
3.1 Síntesis de QD's de CdSe.....	21
3.2 Coeficiente de absortividad molar de QD's y CG.....	21
3.3 Determinación del tamaño de QD's de CdSe.....	22
3.4 Desagregación de CG inducida por QD's.....	22

3.5 Mediciones espectroscópicas estáticas.....	22
3.6 Espectroscopia con resolución temporal.....	22

Capítulo 4

4. Resultados y discusión.....	24
4.1 Síntesis de QD's.....	24
4.2 Conjugados QD-CG. Desagregación de CG inducida por QD's.....	25
4.3 Transferencia de energía.....	29
4.4 Espectroscopia resuelta en el tiempo.....	31
4.5 Participación de estados electrónicos superiores del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ en el proceso de transferencia de energía.....	35

Capítulo 5

5. Conclusiones.....	38
----------------------	----

Capítulo 6

6. Referencias.....	39
---------------------	----

Capítulo 1.

1.1 Introducción

Los nanocristales semiconductores conocidos como quantum dots (QD's) son materiales con potenciales aplicaciones en diferentes campos debido a su eficiente absorción de luz, espectro de emisión estrecho, alto rendimiento de fluorescencia, fotoestabilidad y tiempo de vida de fluorescencia largo. Además, el máximo de absorción y emisión puede ser ajustado con el tamaño de la nanopartícula.

Los conjugados QD-pigmentos han encontrado aplicaciones como sensibilizadores, por ejemplo como sondas para medir pH o para producir especies reactivas de oxígeno (ROS) como oxígeno singlete, las cuales son útiles en terapia fotodinámica^{1,2}. Otras posibles aplicaciones de estos materiales híbridos son en dispositivos optoelectrónicos, en pantallas LED y LCD, como marcadores biológicos, y en celdas solares³⁻⁷. Para todas las aplicaciones mencionadas, la transferencia de energía es un fenómeno clave. En publicaciones recientes se ha reportado que la eficiencia de celdas solares hechas a base de QD's y pigmentos orgánicos se ve incrementada debido a la transferencia de energía (TE) de estas nanopartículas a los pigmentos orgánicos⁸. Aunque la transferencia de energía de QD's a pigmentos orgánicos ha sido demostrada en muchos sistemas, el entendimiento del mecanismo por el cual esta TE ocurre es limitado. De acuerdo a predicciones teóricas recientes, el proceso de TE puede ocurrir desde varios estados dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ incluyendo el estado emisor $F = \pm 1^L$.

En este trabajo se pretende llevar a cabo la síntesis de QD's de selenuro de cadmio (CdSe) y de conjugados QD-pigmento. El pigmento empleado es la cianina conocida como CardioGreen (CG). Las cianinas se caracterizan por tener un número impar de carbonos metinos, orbitales pz llenos y un número par de electrones pi en su estructura, la cual presenta una carga positiva repartida en toda la cadena y en los grupos aromáticos terminales. Además, estas moléculas tienden a formar agregados en solución^{25,26}. Se eligió a la cianina CG porque posee dos grupos sulfonato, los cuales permiten que esta molécula se adsorba a la superficie de los QD's la cual está enriquecida con iones Cd^{2+} .

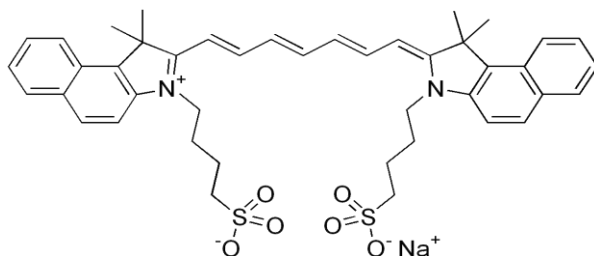


Figura 1.-Estructura molecular de la cianina CardioGreen.

Es posible que en el sistema QD-pigmento podamos tener diferentes especies presentes en función de la proporción $[CG]/[QD]$ (agregados y monómeros de CG en solución, agregados de CG adsorbidos a QD's, monómeros de CG adsorbidos a QD's, etc). Después de llevar a cabo la síntesis de conjugados QD-CG, se pretende caracterizar las especies presentes a diferentes proporciones

[CG]/[QD]. Nuestro siguiente objetivo será demostrar la transferencia de energía de estas nanopartículas a las moléculas de CG e identificar los estados excitados dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ que están involucrados en la transferencia de energía mediante fluorescencia estática y la técnica de conteo de fotones correlacionado en tiempo. La técnica de conteo de fotones correlacionado en tiempo permite observar fenómenos que ocurren en una escala de tiempo de picosegundos a microsegundos mediante el uso de pulsos láser. Mediante esta técnica es posible medir el tiempo de vida del estado emisor del QD $F = \pm 1^L$, el cual es de decenas a cientos de nanosegundos. Además, las intensidades de la curva de decaimiento del estado $F = \pm 1^L$ y del espectro de emisión pueden ser asociadas a la población de QD's en el estado $F = \pm 1^L$. Finalmente se pretende calcular la eficiencia del proceso de TE analizando el cambio del tiempo de vida del estado $F = \pm 1^L$ y de la intensidad del espectro de fluorescencia con la teoría de Förster.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis de conjugados híbridos compuestos por moléculas de cianina CardioGreen (CG) adsorbidas a la superficie de quantum dots (QD's) de selenuro de cadmio, para demostrar la transferencia de energía desde éstos nanocristales a las moléculas de cianina.

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocristales de selenuro de cadmio (CdSe) de varios tamaños y realizar su caracterización espectroscópica.
- Llevar a cabo la síntesis de conjugados QD-cianina con diferentes proporciones [CG]/[QD].
- Estudiar el efecto del nanocristal de CdSe en los procesos de agregación y desagregación de la cianina.
- Caracterizar las especies presentes en el sistema QD-cianina.
- Analizar y comparar los cambios de las propiedades espectroscópicas de la cianina CG en solución y cuando se encuentra adsorbida a la superficie de los QD's de CdSe.
- Demostrar la transferencia de energía de los QD's de CdSe a las moléculas de cianina y cuantificar la eficiencia de dicho proceso.
- Identificar los estados excitados del QD involucrados en el proceso de transferencia de energía.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo¹¹

La teoría que permite describir la absorción de luz en átomos y moléculas así como todos los procesos de desactivación de estados excitados, incluyendo la transferencia de energía, es la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. Usando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, es posible obtener una expresión para la constante cinética de transferencia de energía en base a parámetros medibles en el laboratorio. Esta teoría describe la respuesta de un átomo o molécula a una perturbación en términos de probabilidades de transición entre estados energéticos de átomos o moléculas. Las probabilidades de transición pueden relacionarse con variables medibles del sistema como tiempos de vida de estados excitados, rendimientos de fluorescencia, formas de las bandas espectrales, etc.

Las funciones de onda que se obtienen de resolver la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas describen estados estacionarios. Un sistema que se encuentra en uno de estos estados permanecerá ahí indefinidamente siempre que $H = H_0$ porque la energía es independiente del tiempo.

Es posible encender un campo eléctrico o poner dos moléculas cerca una de la otra de tal manera que interactúen. Esto perturbará el sistema provocando que las soluciones originales de la ecuación de Schrödinger dejen de describir al sistema de manera adecuada. Si el cambio en H es relativamente pequeño, el Hamiltoniano total del sistema perturbado puede ser escrito como una suma del Hamiltoniano independiente del tiempo H_0 y un término dependiente del tiempo $H'(t)$.

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

La función de onda del sistema perturbado es escrita como una combinación lineal de las funciones propias del sistema no perturbado:

$$\Psi = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b + \dots, \quad (2)$$

donde los coeficientes C_k son dependientes del tiempo. El valor de $|C_k|^2$ a un tiempo dado representa el grado de semejanza de la función de onda con el estado $k(\Psi_k)$.

Supongamos ahora que la molécula se encuentra en el estado Ψ_a antes de aplicar la perturbación $H'(t)$, deseamos conocer la velocidad a la cual la función de onda pasa del estado Ψ_a al estado base Ψ_b . Para esto empleamos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Usando la ecuación (1) y (2), podemos expandir el lado izquierdo de la ecuación de Schrödinger y obtener:

$$\begin{aligned} & [H_0 + H'(t)][C_a(t)\Psi_a + C_b(t)\Psi_b] \\ &= H_0(C_a\Psi_a + C_b\Psi_b + \dots) + H'(C_a\Psi_b + C_b\Psi_a + \dots) \\ &= C_a H_0 \Psi_a + C_b H_0 \Psi_b + \dots + C_a H' \Psi_b + C_b H' \Psi_a + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

El lado derecho de la ecuación de Schrödinger puede ser expandida de la siguiente manera:

$$i \hbar \left(\Psi_a \frac{\partial C_a}{\partial t} + \Psi_b \frac{\partial C_b}{\partial t} + \dots + C_a \frac{\partial \Psi_a}{\partial t} + C_b \frac{\partial \Psi_b}{\partial t} \right) \quad (4)$$

Hemos asumido que $H' C_k \Psi = C_k H' \Psi$. Esto significa que el operador H' y la multiplicación por C_k conmutan.

Para el sistema no perturbado, sabemos que $H_0 \Psi_a = i \hbar \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}$ y $H_0 \Psi_b = i \hbar \frac{\partial \Psi_b}{\partial t}$. Cancelando los términos correspondientes en lados opuestos de la ecuación de Schrödinger (restando $C_a H_0 \Psi_a$ de la ecuación (3) y $C_a i \hbar \frac{\partial \Psi_a}{\partial t}$ de la ecuación (4)) obtenemos:

$$C_a H' \Psi_a + C_b H' \Psi_b + \dots = i \hbar \left(\Psi_a \frac{\partial C_a}{\partial t} + \Psi_b \frac{\partial C_b}{\partial t} + \dots \right). \quad (5)$$

Podemos simplificar esta ecuación multiplicando cada termino por Ψ_b^* e integrando sobre todo el espacio. Usando las relaciones de ortogonalidad se obtiene:

$$\begin{aligned} & C_a \langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle + C_b \langle \Psi_b | H' | \Psi_b \rangle + \dots \\ &= i \hbar \left(\langle \Psi_b | \Psi_a \rangle \frac{\partial C_a}{\partial t} + \langle \Psi_b | \Psi_b \rangle \frac{\partial C_b}{\partial t} + \dots \right) \\ &= i \hbar \frac{\partial C_b}{\partial t} \end{aligned} \quad (6)$$

Si sabemos que el sistema está en un estado específico a un tiempo determinado, entonces C_a es igual a 1 y los demás coeficientes son iguales a cero. La ecuación (6) se reduce a:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = \left(\frac{1}{i \hbar} \right) \langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle = \left(\frac{1}{i \hbar} \right) \langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle \quad (7)$$

La ecuación (7) describe como el coeficiente C_b incrementa su valor a tiempos cercanos a cero cuando hay una alta probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado a. Las funciones Ψ_a y Ψ_b^* en la ecuación (7) son también funciones dependientes del tiempo.

Usando la solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, ($\Psi_k(r, t) = \Psi_k(r) \exp(-\frac{iE_k t}{\hbar})$) podemos separar la parte espacial y la parte dependiente del tiempo de la función de onda de la siguiente manera:

$$\Psi_a = \Psi_a(r) \exp\left(\frac{-iE_a t}{\hbar}\right) \quad (8a)$$

$$\Psi_b^* = \Psi_b^*(r) \exp\left(\frac{-iE_b t}{\hbar}\right) \quad (8b)$$

Insertando estas funciones en la ecuación (7) se obtiene el siguiente resultado para el crecimiento de C_b en función del tiempo:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -i \hbar \exp\left(\frac{iE_b t}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-iE_a t}{\hbar}\right) \langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle$$

$$= -i\hbar \exp\left[\frac{i(E_b - E_a)t}{\hbar}\right] \langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle. \quad (9)$$

La ecuación (9) factoriza $\frac{\partial C_b}{\partial t}$ en un componente oscilatorio que depende de la diferencia entre las energías de los estados a y b ($\exp[i(E_b - E_a)t/\hbar]$) y una integral que depende de la perturbación dependiente del tiempo (H') y de las funciones espaciales Ψ_a y Ψ_b . La integral $\langle \Psi_b | H' | \Psi_a \rangle$ es llamada elemento matricial de H' . Para obtener el valor de C_b después de un intervalo de tiempo corto τ , necesitamos integrar la ecuación (3.9) de 0 a τ :

$$C_b(t) = \int_0^\tau \left(\frac{\partial C_b}{\partial t}\right) dt \quad (10)$$

2.2 Interacción Luz-Materia

Para que una molécula pueda transferir energía primero tiene que ser llevada a un estado excitado mediante la interacción con una onda electromagnética. Todos los experimentos realizados en este trabajo requieren que una onda electromagnética interactúe con la muestra para excitarla, de tal manera que podamos aprovechar la energía absorbida por la misma. Por esta razón, se hablará brevemente de esta interacción y de los procesos de desactivación de moléculas y nanopartículas excitadas.

Cuando una molécula interacciona con una onda electromagnética se produce una perturbación dependiente del tiempo sobre las cargas de la misma. Estas interacciones pueden inducir transiciones entre diferentes estados cuánticos del sistema si la energía de los fotones de la onda es igual a la diferencia de energía entre dos de estos estados.

La probabilidad de transición entre dos estados de una molécula se obtiene empleando la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo¹⁰:

$$P_{i \rightarrow f}(t) = \frac{|E_0|^2 |\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2 (\sin^2[(\omega_{if} - \omega)t/2])}{\hbar^2 (\omega_{if} - \omega)^2} \quad (11)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, $\hat{\mu}$ es el operador del momento dipolar eléctrico, $\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle$ es el momento dipolar de transición, ω_{if} es la diferencia de energía entre los estados expresada como frecuencia angular, ω es la frecuencia angular de la onda incidente, t es el tiempo, Ψ_f y Ψ_i son las funciones de onda de los estados inicial (i) y final (f) del sistema.

Cuando una molécula absorbe un fotón y pasa del estado basal a un estado excitado cambian sus propiedades físicas y su reactividad. Este estado de mayor energía tiende a regresar al estado basal, disipando la energía en exceso a través de diversos canales fotofísicos y fotoquímicos.

2.3 Procesos de desactivación de estados excitados¹⁰⁻¹²

La fluorescencia y la transferencia de energía son canales de desactivación de moléculas excitadas, los cuales compiten cinéticamente entre ellos.

Cuando una molécula absorbe un fotón en el intervalo UV-Vis pasa a un estado vibracional y electrónico excitado desde el cual ocurren diferentes procesos que llevan a la molécula nuevamente al estado basal.

Una forma de esquematizar estos procesos es a través de un diagrama de Jablonski:

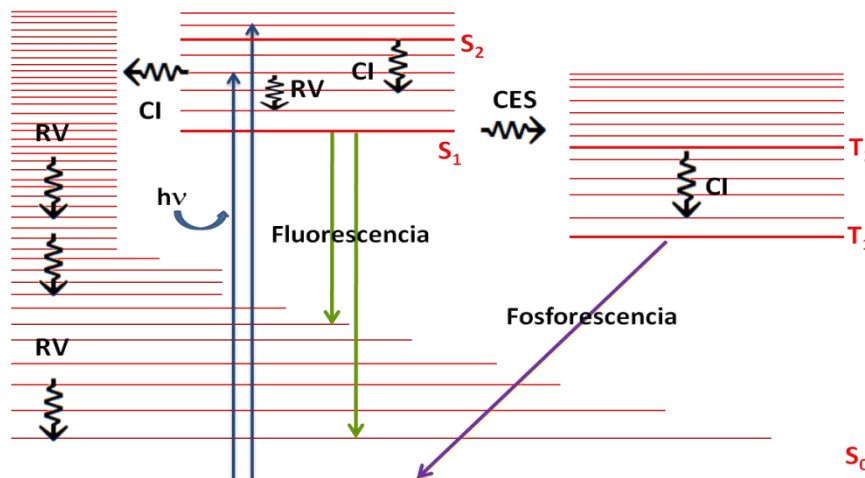


Figura 2. Diagrama de Jablonski con los principales procesos fotofísicos.

Tabla 1. Escalas de tiempo de los procesos radiativos y no-radiativos.

Proceso	Tiempo (s)
Absorción	10^{-15}
Relajación vibracional	10^{-13} a 10^{-10}
Conversión interna	10^{-12} a 10^{-10}
Cruce entre sistemas	10^{-11} a 10^{-7}
Fluorescencia	10^{-8} a 10^{-6}
Fosforescencia	10^{-6} a 10^0

Los estados singletes se representan como S_n, n = 0 corresponde al estado basal y n > 0 a los estados excitados. Los estados tripletes se representan como T_n, con n ≥ 1. Las líneas horizontales delgadas representan los estados vibracionales.

Los procesos fotofísicos de desactivación se dividen en radiativos y no radiativos. Las transiciones radiativas (flechas rectas) ocurren con la absorción o emisión de un fotón, mientras que en las no radiativas (flechas onduladas) la energía se disipa sin emitir radiación. Entre los procesos más importantes se encuentran:

Relajación vibracional: Es una transición no radiativa de un estado vibracional excitado a otro estado vibracional de menor energía. La energía es disipada por colisiones con el disolvente o por redistribución vibracional intramolecular.

Conversión interna: Es una transición no radiativa entre estados electrónicos isoenergéticos con la misma multiplicidad de espín ($S_n \rightarrow S_m$). El estado electrónico al cual se accede es de menor energía que el estado electrónico inicial.

Cruce entre sistemas: Es una transición no radiativa entre estados electrónicos isoenergéticos con diferente multiplicidad de espín ($S_n \rightarrow T_m$). De acuerdo a la regla de selección de spin, esta transición no es permitida. Sin embargo, cuando el acoplamiento entre el momento magnético orbital y el momento magnético de spin (acoplamiento spin-orbita) es suficientemente grande, estas transiciones ocurren.

Fluorescencia: Es una transición radiativa entre estados electrónicos con la misma multiplicidad de espín. Esta transición ocurre predominantemente desde el primer singulete excitado ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$). Esto se conoce como regla de Kasha.

Fosforescencia: Es una transición radiativa entre estados electrónicos con diferente multiplicidad de espín ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$). Esta transición es prohibida por la regla de selección de espín y suele ser lenta comparada con la fluorescencia.

Existen otros procesos de desactivación como las reacciones fotoquímicas, formación de excímeros, transferencia de electrones y transferencia de energía.

2.4 Transferencia de energía

2.4.1 Mecanismo de Förster^{11,12,14}

La transferencia de energía resonante es un proceso fotofísico donde un donador que se encuentra en un estado excitado, en este caso un QD, transfiere su energía de excitación a un aceptor por un mecanismo no trivial, de tal manera que el tiempo de vida del estado excitado del donador disminuye. Debido a que la transferencia de energía depende de la distancia entre el donador y el aceptor, este proceso es usado experimentalmente para obtener distancias intermoleculares en sistemas biofísicos.

Una teoría que permite predecir la eficiencia con la cual la transferencia de energía entre dos especies ocurre fue propuesta por Förster. La importancia de su teoría se refleja en las numerosas y diversas áreas de estudio que han sido beneficiadas por su publicación de 1948. La ecuación para obtener la constante cinética de transferencia de energía con base en esta teoría se deduce a continuación:

Consideremos que tenemos dos moléculas idénticas cuyas funciones de onda del estado basal son $\Phi_{1a}\chi_{1a}$ y $\Phi_{2a}\chi_{2a}$, donde Φ y χ representan las funciones de onda electrónica y nuclear respectivamente. Los subíndices 1 y 2 denotan las moléculas uno y dos. Vamos a suponer que las

moléculas no interactúan. El Hamiltoniano para el dímero es la suma de los Hamiltonianos de las moléculas individuales:

$$H_T = H_1 + H_2 \quad (11)$$

donde H_1 opera exclusivamente sobre la molécula 1 y H_2 sobre la molécula 2. La ecuación de Schrödinger para el estado basal del dímero se satisface escribiendo la función de onda como un producto de las funciones de onda moleculares:

$$\Psi_A = \Phi_{1a} \chi_{1a} \Phi_{2a} \chi_{2a} \quad (12)$$

Si cada molécula tiene una energía E_a en el estado basal, la energía del estado basal del dímero es simplemente $2E_a$:

$$\langle \Phi_{1a} \chi_{1a} \Phi_{2a} \chi_{2a} | H_1 + H_2 | \Phi_{1a} \chi_{1a} \Phi_{2a} \chi_{2a} \rangle = E_a + E_a = 2E_a \quad (13)$$

Si alguna de las dos moléculas puede ser llevada a un estado excitado $\Phi_b \chi_b$ con energía E_b , hay dos posibles estados para el dímero:

$$\Psi_1 = \Phi_{1b} \chi_{1b} \Phi_{2a} \chi_{2a} \quad (\text{Molécula 1 excitada}) \quad (14)$$

o

$$\Psi_2 = \Phi_{1a} \chi_{1a} \Phi_{2b} \chi_{2b} \quad (\text{Molécula 2 excitada}) \quad (15)$$

Si las dos moléculas no interactúan, Ψ_1 y Ψ_2 son funciones de onda propias del Hamiltoniano total y ambos estados tendrán la misma energía $E_a + E_b$. Además,

$$\langle \Psi_1 | H_1 + H_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_1 + H_2 | \Psi_1 \rangle = 0. \quad (16)$$

Esto significa que los estados Ψ_1 y Ψ_2 son estados estacionarios, la excitación no tiene tendencia a migrar de una molécula a otra.

La función de onda para el dímero excitado también puede ser escrita como una combinación lineal de Ψ_1 y Ψ_2 :

$$\Psi_B = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 = C_1 \Phi_{1b} \chi_{1b} \Phi_{2a} \chi_{2a} + C_2 \Phi_{1a} \chi_{1a} \Phi_{2b} \chi_{2b} \quad (17)$$

donde $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$. En esta representación, $|C_1|^2$ es la probabilidad de que la molécula 1 se encuentre excitada y $|C_2|^2$ es la probabilidad de que la molécula 2 este excitada. Si la molécula 1 se encuentra en el estado excitado, $|C_1|^2$ será igual a 1 y $|C_2|^2$ será igual a cero indefinidamente y viceversa.

Ahora consideraremos que las moléculas pueden interactuar. Esta interacción agrega un nuevo término al Hamiltoniano del sistema:

$$H = H_1 + H_2 + H_{21} \quad (18)$$

La perturbación H_{21} ocasiona que los estados Ψ_1 y Ψ_2 dejen de ser estacionarios. La perturbación permite que el sistema pueda cambiar entre los estados Ψ_1 y Ψ_2 de tal manera que la excitación se mueve entre las dos moléculas. Este fenómeno se conoce como transferencia de energía resonante.

Vamos a suponer que la molécula 1 se encuentra excitada. Para describir la velocidad a la cual la excitación será transferida a la molécula 2 podemos usar la ecuación (9) y escribir:

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -i\hbar H_{21} \exp\left[\frac{i(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right], \quad (19)$$

Donde E_1 y E_2 son las energías de Ψ_1 y Ψ_2 y H_{21} es el elemento matricial de interacción $\langle \Psi_2 | H_{21} | \Psi_1 \rangle$. Para encontrar la probabilidad de que la excitación aparezca en la molécula 2 después de un intervalo de tiempo corto (t), podemos obtener $C_2(t)$ integrando la ecuación (19) desde $t = 0$ a t y evaluar $C_2^*(t)C_2(t)$.

Si H_{21} es independiente del tiempo y nos restringimos a intervalos que son lo suficientemente cortos de tal manera que $|C_2|^2 \ll 1$, la ecuación (19) puede ser integrada inmediatamente:

$$C_2(t) = H_{21} (1 - \exp[i(E_2 - E_1)t/\hbar]) / (E_2 - E_1) \quad (20)$$

La ecuación (20) implica que $C_2^*(t)C_2(t)$ solo puede tener una magnitud considerable solo si la diferencia $|E_2 - E_1|$ es cercana a cero. Esta es la condición de resonancia.

Si medimos la velocidad de transferencia de energía resonante en una población de muchos pares donador-aceptor, la diferencia de energía $E_2 - E_1$ será diferente en cada par porque las moléculas estarán en diferentes estados vibracionales. Además, las distribuciones de energía serán incrementadas por relajaciones de estados excitados y por interacciones no homogéneas con el medio. La velocidad medida dependerá de una integral sobre todas las distribuciones de energía. Por cada valor de E_1 en un par particular donador-aceptor, necesitamos integrar sobre todos los valores posibles de E_2 . La cantidad de energía de excitación electrónica transferida al tiempo t es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} C_2^*(t, E_{21}) C_2(t, E_{21}) \rho_{s2}(E_2) dE_2 = \frac{2\pi t}{\hbar} |H_{21}| \rho_{s2}(E_1) \quad (21)$$

Donde $E_{21} = E_2 - E_1$ y ρ_{s2} es la densidad de estados finales definida tal que $\rho_{s2}(E)dE$ es el número de estados finales con energías en el intervalo entre E y $E + dE$. Estamos interesados específicamente en $\rho_{s2}(E_1)$, la densidad de estados finales cercanos en energía del estado inicial E_1 . La ecuación (21) se conoce como la regla de oro de Fermi.¹¹

Para obtener la constante de velocidad total, debemos integrar la ecuación (21) sobre la distribución de las energías iniciales $\rho_{s1}(E)$ y dividir entre t :

$$K_{rt} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |H_{21}|^2 \rho_{s2}(E_1) \rho_{s1}(E_1) dE_1 \quad (22)$$

Usando la aproximación de Born-Oppenheimer, H_{21} puede ser aproximado como un producto de un elemento matricial de interacción electrónica ($H_{21(e)}$) y dos integrales de traslape nucleares:

$$H_{21} = \langle \Phi_{1a} \Phi_{2b} | H_{21} | \Phi_{1b} \Phi_{2a} \rangle \langle \chi_{1a} | \chi_{1b} \rangle \langle \chi_{2b} | \chi_{2a} \rangle$$

$$= H_{21(e)} \langle \chi_{1a} | \chi_{1b} \rangle \langle \chi_{2b} | \chi_{2a} \rangle. \quad (23)$$

En general, las funciones de onda nucleares χ_b y χ_a pueden representar cualquiera de las diferentes estados vibracionales del sistema. Tenemos que ponderar la contribución de cada uno de estos estados nucleares con el factor de Boltzmann apropiado. Tomando en cuenta los factores de Boltzmann se obtiene la siguiente expresión para la constante de velocidad:

$$K_{rt} = \frac{2\pi}{h} |H_{21(e)}|^2 \left[\sum_n \sum_m \frac{e^{\left(\frac{E_{n(1)}}{k_b T}\right)}}{Z_1} |\langle \chi_{1m} | \chi_{1n} \rangle|^2 \times \sum_u \sum_w \frac{e^{\left(\frac{E_{u(2)}}{k_b T}\right)}}{Z_2} |\langle \chi_{2w} | \chi_{2u} \rangle|^2 \right] \delta(\Delta E_1 - \Delta E_2) \quad (24)$$

donde $|\langle \chi_{1m} | \chi_{1n} \rangle|^2$ es el factor de Franck-Condon para los niveles vibracionales n y m en el estado basal y en el estado excitado de la molécula 1, $E_{n(1)}$ es la energía del nivel vibracional n y Z_1 es la función partición vibracional para el estado excitado de esta molécula. De manera similar, $|\langle \chi_{2w} | \chi_{2u} \rangle|^2$ es el factor de Franck-Condon para los niveles vibracionales u y w del estado basal y el estado excitado de la molécula 2, $E_{u(2)}$ es la energía vibracional del nivel u del estado basal de la molécula 2 y Z_2 es la función partición vibracional para el estado basal de esta molécula. Finalmente, la función $\delta(\Delta E_1 - \Delta E_2)$ es 1 si la energía de la transición vibracional al estado basal desde el estado excitado de la molécula 1 es la misma que la energía de la transición del estado basal al estado excitado de la molécula 2 y es igual a cero en cualquier caso diferente del anterior. La función $\delta(\Delta E_1 - \Delta E_2)$ asegura la conservación de la energía durante el proceso.

Ahora consideraremos la energía de interacción electrónica $H_{21(e)}$. Asumiremos que no existe traslape orbital entre las dos moléculas de tal manera que los electrones pueden ser asignados sin ambigüedad a una molécula u a otra. No consideraremos intercambio de electrones intermolecular ni correlación entre los electrones de diferentes moléculas. Por lo tanto, las interacciones electrónicas dominantes son Coulombicas. Si tenemos una buena descripción de los orbitales moleculares, podemos estimar la magnitud de las interacciones de la siguiente manera:

$$H_{21(e)} = \langle \Phi_{1a} \Phi_{2b} | H_{21} | \Phi_{1b} \Phi_{2a} \rangle \approx \left(\frac{f^2}{n^2} \right) \iint \Phi_{1a}^* \Phi_{2b}^* \frac{e^2}{r_{21}} \Phi_{1a} \Phi_{2a} dr_1 dr_2 \quad (25)$$

Donde r_{21} es la distancia entre el electrón 1 en la molécula 1 y el electrón 2 en la molécula 2, los parámetros de integración dr_1 y dr_2 son las diferenciales de las coordenadas de los dos electrones. El factor $\left(\frac{f^2}{n^2} \right)$ es la corrección para la magnitud del campo electromagnético en un medio con índice de refracción n .

Evaluar la ecuación (25) es sencillo si escribimos los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos p_z . La expresión para $H_{21(e)}$ se convierte en una suma de términos de monopolo de transición:

$$H_{21(e)} \approx \left(\frac{2f^2}{n^2} \right) \sum_s \sum_t C_s^{1a} C_s^{1b} C_t^{2a} C_t^{2b} \left(\frac{e^2}{r_{st}} \right) \quad (26)$$

donde r_{st} es la distancia del átomo s de la molécula 1 al átomo t de la molécula 2 y C_s son los coeficientes para los orbitales p_z en los orbitales moleculares $\Phi_{1a}, \Phi_{1b}, \Phi_{2a}$ y Φ_{2b} .

Incluso sin una descripción explícita de los orbitales moleculares, una expresión aproximada útil para $H_{21(e)}$ puede ser obtenida dividiendo las interacciones electrostáticas intermoleculares en

términos monopolo-monopolo, monopolo-dipolo y dipolo-dipolo. Si las moléculas no tienen cargas netas y si están lo suficientemente lejos una de otra, la principal contribución a $H_{21(\text{el})}$ viene de interacciones dipolo-dipolo. H_{21} puede ser reemplazado por el operador de la energía de interacción de dipolos eléctricos puntuales localizados en los centros de las dos moléculas. El operador dipolo-dipolo es:

$$V_{21} = \left(\frac{f^2}{n^2}\right) [(\mu_1 * \mu_2)|R_{21}|^{-3} - 3(\mu_1 * R_{21})(\mu_2 * R_{21})|R_{21}|^{-5}] \quad (26)$$

donde μ_1 y μ_2 son los operadores dipolo para los electrones en las moléculas 1 y 2 y R_{21} es el vector del centro de la molécula 1 al centro de la molécula 2.

Si aproximamos H_{21} como V_{21} , el elemento matricial de interacción electrónica $H_{21(\text{el})}$ se convierte en:

$$\begin{aligned} H_{21(\text{el})} &= \frac{f^2}{n^2} \left(\frac{\langle \Phi_{1b} | \mu_1 | \Phi_{1a} \rangle * \langle \Phi_{2b} | \mu_2 | \Phi_{2a} \rangle}{|R_{21}|^3} \right. \\ &\quad \left. - 3 \frac{(\langle \Phi_{1b} | \mu_1 | \Phi_{1s} \rangle * R_{21})(\langle \Phi_{2b} | \mu_2 | \Phi_{2a} \rangle * R_{21})}{|R_{21}|^5} \right) \\ &= \left(\frac{f^2}{n^2}\right) [\sqrt{D_{ba(1)}}\sqrt{D_{ba(2)}}(\cos \theta - 3 \cos \alpha \cos \beta)|R_{21}|^{-3}] \\ &= \left(\frac{f^2}{n^2}\right) \sqrt{D_{ba(1)}}\sqrt{D_{ba(2)}}\kappa|R_{21}|^{-3} \end{aligned} \quad (27)$$

$D_{ba(1)}$ y $D_{ba(2)}$ son las fuerzas de oscilador para las transiciones de las dos moléculas; θ es el ángulo entre los dipolos de transición; α y β son los ángulos que los dipolos de transición hacen con R_{21} y $\kappa = (\cos \theta - 3 \cos \alpha \cos \beta)$. Esta es la aproximación de dipolo puntual.

El valor del factor de orientación κ puede variar entre -2 y 2, por lo tanto, $H_{21(\text{el})}$ puede ser positivo, negativo o cero. Si las moléculas se relajan isotrópicamente en una escala de tiempo rápida comparada con el tiempo de vida del donador excitado, κ^2 tiene un valor promedio de 2/3.

De acuerdo a la ecuación (24), la velocidad de las transiciones del estado Ψ_1 al estado Ψ_2 es proporcional a $|H_{21(\text{el})}|^2$, el cual es inversamente proporcional a la sexta potencia de R_{21} . Para concentrarnos en el efecto de la distancia intermolecular, es útil escribir la constante de velocidad para la transferencia de energía resonante en la forma:

$$K_{\text{rt}} = \tau^{-1} \left(\frac{|R_{21}|}{R_0}\right)^{-6} \quad (28)$$

donde τ es el tiempo de vida de fluorescencia del donador de energía (molécula 1) en ausencia del aceptor (molécula 2). R_0 es la distancia a la cual la eficiencia de la transferencia de energía es igual al 50% y es llamada radio de Förster.

La ecuación (24) y la ecuación (27) predicen que para moléculas separadas de manera considerable con una cierta orientación, la velocidad de transferencia de energía es proporcional al producto de las fuerzas de oscilador ($D_{ba(1)}$ y $D_{ba(2)}$). La velocidad de transferencia también depende de los

factores de Franck-Condon de las transiciones vibroelectronicas de absorción y emisión que satisfacen la condición de resonancia. Esto sugiere que podemos relacionar la velocidad de transferencia de energía con el espectro de absorción del aceptor y el espectro de emisión del donador.

Consideraremos ahora el espectro de emisión del donador. En ausencia de transferencia de energía y otros mecanismos de desactivación, la constante de fluorescencia a la frecuencia ν es:

$$F_1(\nu)d\nu = \left(\frac{32\pi^3 n f^2 \nu^3}{3hc^3}\right) D_{ba(1)} X_1(E) \rho_1(\nu) d\nu \quad (29)$$

donde $\rho_1(\nu)$ es la densidad de estados excitados donadores cercanos a la frecuencia ν (estados por unidad de frecuencia) y $X_1(E)$ es el factor de Franck-Condon para la emisión con energía $E = h\nu$. El número de estados excitados donadores en el intervalo de energía ΔE correspondiente al intervalo de frecuencia $\Delta\nu$ es $\rho_1(E)\Delta E = \rho_1(\nu)\Delta\nu$, donde $\rho_1(E) = \frac{\rho_1(\nu)}{h}$ y $\Delta E = h\Delta\nu$. La constante de velocidad total para la fluorescencia integrada sobre todo el espectro de emisión, $\int F_1(\nu) d\nu$ es el recíproco de la constante de tiempo radiativa $\tau_r = \frac{\tau}{\Phi}$, donde τ y Φ son el tiempo de vida y rendimiento de fluorescencia en ausencia de transferencia de energía. La ecuación (29) implica que:

$$D_{ba(1)} X(E) \rho_1(E) dE = \left(\frac{3hc^3 \Phi}{32\pi^3 n f^2 \tau}\right) \frac{F_1(\nu) \nu^{-3}}{\int F_1(\nu) d\nu}, \quad (30)$$

Ahora consideraremos el espectro de absorción del aceptor (molécula 2). Podemos escribir:

$$D_{ba} X_2(E) \rho_2(E) = D_{ba(2)} X_2(E) \frac{\rho_2(\nu)}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{3000 \ln(10) n h c}{8\pi^3 f^2 N_A}\right) \frac{\epsilon_2(\nu)}{\nu} \quad (31)$$

Donde $\rho_2(\nu)$ es la densidad de estados aceptores en una escala de frecuencia, $X_2(E)$ es el factor de Franck-Condon para excitaciones con energía $E = h\nu$ y N_A es el número de Avogadro.

La ecuación de Förster para la velocidad de transferencia de energía es obtenida combinando las ecuaciones (22), (27), (30) y (31):

$$\begin{aligned} K_{rt} &= \frac{2\pi}{h} \left(\frac{f^4}{n^4} D_{ba(1)} D_{ba(2)} \kappa^2 |R_{21}|^{-6}\right) \int X_1(E) \rho_1(\nu) X_2(E) \rho_2(\nu) dE \\ &= \frac{2\pi}{h} \frac{f^4}{n^4} \kappa^2 |R_{21}|^{-6} \left(\frac{3000 \ln(10) n h c}{8\pi^3 f^2 N_A h}\right) \left(\frac{3hc^3 \Phi}{32\pi^3 n f^2 \tau}\right) \frac{\int F_1(\nu) \epsilon_2(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int F_1(\nu) d\nu} \end{aligned} \quad (32)$$

Agrupando las constantes obtenemos:

$$K_{rt} = \left(\frac{9000 \ln(10) \kappa^2 c^4 \Phi}{125\pi^5 n^4 N_A \tau}\right) |R_{21}|^{-6} J \quad (33)$$

donde J es una integral de traslape de los espectros de absorción y fluorescencia con la contribución de cada intervalo de frecuencia ponderado por ν^{-4} :

$$J = \frac{\int F_1(\nu) \epsilon_2(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int F_1(\nu) d\nu} \quad (34)$$

El tiempo de vida de fluorescencia τ y rendimiento de fluorescencia Φ del donador son los valores medidos en ausencia de transferencia de energía. La intensidad de la fluorescencia $F_1(\nu)d\nu$ puede ser expresada en cualquier unidad ya que la fluorescencia se encuentra normalizada por la integral en el denominador. El coeficiente de absorptividad molar tiene las unidades usuales de $M^{-1}s^{-1}$.

La integral de traslape regularmente es definida en una escala de número de onda ($\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$), las unidades de $\bar{\nu}$ son cm^{-1} :

$$\bar{J} = \frac{\int F_1(\bar{\nu})\epsilon_2(\bar{\nu})\bar{\nu}^{-4}d\bar{\nu}}{\int F_1(\bar{\nu})d\bar{\nu}} = \frac{\int F_1(\lambda)\epsilon_2(\lambda)\lambda^2d\lambda}{\int F_1(\lambda)\lambda^{-2}d\lambda} \quad (35)$$

En esta expresión, \bar{J} es Jc^{-4} y tiene unidades de $M^{-1}cm^3$. Si usamos esta definición y $|R_{21}|$ esta dada en angstroms, la ecuación (33) se convierte en:

$$K_{rt} = \left(\frac{8.78 \times 10^{23} \kappa^2 \Phi}{n^4 \tau} \right) |R_{21}|^{-6} \bar{J} s^{-1} \quad (36)$$

Las distancias de Förster son reportadas usualmente asumiendo que $\kappa^2 = 2/3$. Si se conoce el valor de R_0 , la constante de transferencia de energía puede ser calculada usando:

$$K_{rt} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R_{21}} \right)^6 \quad (37)$$

La eficiencia de la transferencia de energía es la fracción de fotones absorbidos por el donador que son transferidos al aceptor. Esta fracción es el cociente de la velocidad de transferencia entre la constante de decaimiento total del aceptor en presencia del aceptor y está dada por:

$$E = \frac{K_{rt}}{\tau_D^{-1} + R_{21}^{-6}} \quad (38)$$

Considerando que $K_{rt} = \tau_D^{-1} \left(\frac{R_0}{R_{21}} \right)^6$ es posible reordenar la ecuación (38) y obtener:

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R_{21}^6} \quad (39)$$

Esta ecuación muestra que la transferencia de energía depende fuertemente de la distancia Donador-Aceptor R_{21} cuando esta es cercana a R_0 . La eficiencia de la transferencia de energía típicamente es medida usando la intensidad de fluorescencia del donador en ausencia (I_0) y presencia del aceptor (I):

$$E = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (40)$$

La transferencia de energía también puede ser calculada bajo las mismas condiciones partiendo de los tiempos de vida del donador en ausencia (τ_0) y presencia del aceptor (τ):

$$E = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (41)$$

2.4.2 Mecanismo de Dexter^{11,13}

La teoría de Förster describe la velocidad a la cual ocurre la transferencia de energía entre cromóforos que están relativamente alejados uno de otro. Además de usar la aproximación de dipolo puntual, la teoría asume que las interacciones intermoleculares no tienen un efecto significativo en los espectros de absorción y fluorescencia de las moléculas. Otra limitación de esta teoría es que considera solo las partes espaciales de las funciones de onda moleculares. Se asume que las funciones de onda de espín son constantes. Esta teoría puede aplicarse a transiciones en las cuales una molécula en un estado singulete excitado regresa al estado basal y otra molécula es llevada a un estado singulete excitado. La teoría de Förster también puede aplicarse a estados excitados tripletes pero solo si los estados basales son tripletes. Una transición en la cual una molécula en un estado triplete excitado decae a un estado singulete basal llevando a otra molécula de un estado singulete a otro triplete no es permitida. Como es predicho por esta teoría, este último tipo de transferencia de energía no ocurre a velocidades altas entre moléculas separadas. Sin embargo, este tipo de transferencia ocurre entre moléculas que están en contacto cercano. Para explicar este tipo de transferencia se necesita un mecanismo alternativo. Una teoría que explica este tipo de transferencia fue propuesta por D.L. Dexter en 1953.

Para ver como la transferencia de energía de un estado triplete a otro de la misma multiplicidad puede ocurrir es necesario incluir la parte de espín en las funciones de onda. Cambiaremos ligeramente la notación con respecto a la sección anterior, Φ_{1a} y Φ_{1b} son las funciones de onda espaciales de la molecula 1, Φ_{2a} y Φ_{2b} son las funciones de onda moleculares de la molécula 2, σ_{1a} , σ_{1b} , σ_{2a} y σ_{2b} son las funciones de espín. Las funciones de onda totales deben ser antisimétricas con respecto al intercambio de electrones:

$$\Psi_1 = 2^{-1/2}[\Phi_{1b}(1)\sigma_{1b}(1)\Phi_{2a}(2)\sigma_{2a}(2) - \Phi_{1b}(2)\sigma_{1b}(2)\Phi_{2a}(1)\sigma_{2a}(1)] \quad (42a)$$

Y

$$\Psi_2 = 2^{-1/2}[\Phi_{1a}(1)\sigma_{1a}(1)\Phi_{2b}(2)\sigma_{2b}(2) - \Phi_{1a}(2)\sigma_{1a}(2)\Phi_{2b}(1)\sigma_{2b}(1)] \quad (42b)$$

donde (1) y (2) son las coordenadas de los electrones 1 y 2. Con estas funciones de onda, el elemento de interacción matricial se convierte en:

$$H_{21(\text{el})} = H_{21}^{\text{Coulombico}} + H_{21}^{\text{intercambio}} \quad (43)$$

donde

$$\begin{aligned} H_{21}^{\text{Coulombico}} &= \langle \Phi_{1a}(1)\Phi_{2b}(2) | \hat{H}_{21} | \Phi_{1b}(1)\Phi_{2a}(2) \rangle \langle \sigma_{1a}(1) | \sigma_{1b}(1) \rangle \langle \sigma_{2b}(2) | \sigma_{2a}(2) \rangle \\ &= \left\langle \Phi_{1a}(1)\Phi_{2b}(2) \left| \frac{e^2}{r_{21}} \right| \Phi_{1b}(1)\Phi_{2a}(2) \right\rangle \langle \sigma_{1a}(1) | \sigma_{1b}(1) \rangle \langle \sigma_{2b}(2) | \sigma_{2a}(2) \rangle \quad (44) \end{aligned}$$

y

$$H_{21}^{\text{intercambio}} = -\langle \Phi_{1a}(2)\Phi_{2b}(1) | \hat{H}_{21} | \Phi_{1b}(1)\Phi_{2a}(2) \rangle \langle \sigma_{2a}(1) | \sigma_{1b}(1) \rangle \langle \sigma_{1a}(2) | \sigma_{2a}(2) \rangle$$

$$= - \left\langle \Phi_{1a}(2) \Phi_{2b}(1) \left| \frac{e^2}{r_{21}} \right| \Phi_{1b}(1) \Phi_{2a}(2) \right\rangle \langle \sigma_{2a}(1) | \sigma_{1b}(1) \rangle \langle \sigma_{1a}(2) | \sigma_{2a}(2) \rangle \quad (45)$$

El término $H_{21}^{\text{Coulombico}}$, el cual es el único considerado en la teoría de Förster es llamado Coulombico o de interacción directa. Este término describe un proceso en el cual un electrón se mueve de Φ_{1b} a Φ_{1a} mientras que el otro electrón se mueve de Φ_{2a} a Φ_{2b} . Cada electrón permanece en la misma molécula. El producto de integrales de espín en este término será diferente de cero solo si $\sigma_{1a}=\sigma_{1b}$ y $\sigma_{2a}=\sigma_{2b}$. Esto significa que no debe haber cambio de espín en ninguna de las dos moléculas.

El término $H_{21}^{\text{intercambio}}$ es llamado interacción de intercambio. En este caso un electrón se mueve de Φ_{1b} a Φ_{2b} (de la molécula 1 a la molécula 2) mientras que otro electrón pasa de Φ_{2a} a Φ_{1a} (de la molécula 2 a la molécula 1). El producto de integrales de espín será diferente de cero si $\sigma_{1b}=\sigma_{2b}$ y $\sigma_{2a}=\sigma_{1a}$. Esta condición es consistente con transferencia de energía entre tripletes o singuletes porque σ_{1a} no tiene que ser necesariamente igual a σ_{1b} y σ_{2a} no tiene que ser igual a σ_{2b} .

La ecuación (3.45) predice que $H_{21}^{\text{intercambio}}$ puede tener un valor significativo solo si existe una región en el espacio donde Φ_{1a} y Φ_{2a} sean diferente de cero, lo mismo para Φ_{2b} y Φ_{1b} . Esto significa que $H_{21}^{\text{intercambio}}$ requiere que exista traslape entre los dos orbitales moleculares.

Sustituyendo la ecuación en la regla de oro de Fermi se obtiene la constante de velocidad de transferencia de energía por el mecanismo de intercambio:

$$K = \left(\frac{2\pi}{h} \right) k J e^{-\frac{2R}{L}} \quad (46)$$

donde R es la distancia entre donador y aceptor, L es una constante relacionada con el promedio de los radios de los orbitales moleculares del estado final e inicial del sistema donador-aceptor, k es un parámetro que no se puede obtener de medidas espectroscópicas y está relacionado con la interacción de los orbitales del donador y el aceptor, J es la integral de traslape entre el espectro de emisión normalizado del donador ($F_D(\bar{\nu})$) y el espectro de absorción normalizado del aceptor ($\epsilon_A(\bar{\nu})$) definida como:

$$J = \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (47)$$

La magnitud de $H_{21}^{\text{intercambio}}$ es proporcional a $e^{-\frac{2R}{L}}$ y L es generalmente del orden de 1 Å. La dependencia de la distancia intermolecular en este mecanismo es mayor que en el caso del mecanismo de Förster ($H_{21}^{\text{Coulombico}} \propto R^{-6}$). $H_{21}^{\text{Coulombico}}$ domina sobre $H_{21}^{\text{intercambio}}$ si R es mayor a 4 Å.

Además de tomar en cuenta la transferencia entre estados tripletes, el término de intercambio puede contribuir a la transferencia entre estados singuletes cuando el mecanismo de Förster es ineficiente debido a que el donador y el aceptor tienen una fuerza de oscilador baja.

2.5 Estructura electrónica y dinámica de estados excitados de QD's de CdSe

En esta sección se describe la estructura electrónica de los QD's, la cual da origen a las extraordinarias propiedades que poseen y la dinámica de sus estados excitados.

Como se mencionó en la introducción, los QD's de CdSe son nanocristales semiconductores. Debido a su tamaño microscópico, la estructura electrónica de estas nanopartículas es más parecida a la de átomos y moléculas que a la de un semiconductor macroscópico. La estructura electrónica de un semiconductor consiste en una banda llena de electrones llamada banda de valencia y una banda sin electrones llamada banda de conducción. Estas dos bandas están separadas por una brecha energética E_g (Figura 3). La energía de un fotón absorbido por el semiconductor para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es:

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_e^2}{m_e^*} + \frac{k_h^2}{m_h^*} \right] \quad (48)$$

Esto da lugar a un espectro de absorción que consiste en un continuo que comienza en la brecha energética.



Figura 3. Un semiconductor macroscópico tiene bandas de conducción y valencia continuas separadas por una brecha energética cuyo E_g valor depende de la identidad del material.

Un parámetro importante de un material semiconductor es el ancho de la brecha energética que separa la banda de valencia de la banda de conducción. En semiconductores de tamaño macroscópico, el ancho de esta banda es un parámetro fijo, el cual es determinado por la identidad del material. Sin embargo, esta situación cambia cuando el tamaño de los semiconductores es menor a 10 nm. Este rango de tamaño corresponde al régimen de confinamiento cuántico en el cual las excitaciones electrónicas “sienten” la presencia de los límites de la nanopartícula y responden a cambios en el tamaño de esta. Este fenómeno se conoce como efecto de tamaño cuántico y las nanopartículas semiconductoras que lo exhiben se conocen como puntos cuánticos (QD's, del inglés quantum dots)

A medida que el tamaño de los QD's disminuye, la brecha energética se incrementa provocando un desplazamiento hipsocrómico de la emisión y absorción de estas nanopartículas. Como una primera aproximación, este fenómeno y la estructura electrónica de los QD's pueden ser descritos

usando el modelo de la partícula en una esfera. Para QD's esféricos con radio R , este modelo predice que la contribución dependiente del tamaño a E_g es proporcional a $1/R^2$. A su vez, la transición de menor energía para un nanocrystal esférico corresponde a un fotón cuya energía es igual a:

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (49)$$

Además del incremento de la brecha energética en el semiconductor, el confinamiento cuántico ocasiona la separación de las bandas energéticas continuas hacia estados discretos como sucede en átomos y moléculas. Estos estados bien definidos pueden ser etiquetados usando una notación atómica (1S, 1P, 1D)^{15,16} como se muestra en la Figura 4.

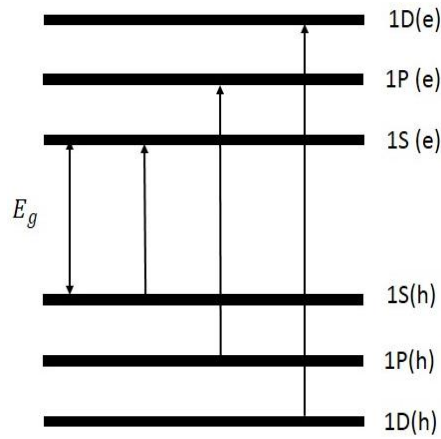


Figura 4. Estructura electrónica de un QD. Estas nanopartículas se caracterizan por tener estados discretos tipo atómico cuyas energías están determinadas por el radio del QD.

En QD's de CdSe, el excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ es de particular importancia ya que es el responsable de la emisión de estas nanopartículas fotoluminiscentes. Cuando en el modelo de la partícula en una caja se incluyen efectos de campo cristalino, forma no esférica, acoplamiento espín-orbita e interacciones de intercambio electrón-hueco los ocho estados electrónicos dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ se reducen a cinco estados cuyo ordenamiento energético se muestra en la Figura 5. Estos estados son $F = \pm 2$, $F = \pm 1^L$, $F = 0^L$, $F = \pm 1^U$ y $F = \pm 0^U$. F es la proyección del momento angular total del excitón dado por la suma del espín del electrón ($1/2$) y del hueco ($3/2$). $F = \pm 2$ es el estado de menor energía, arriba de este estado se encuentra el estado $F = \pm 1^L$. La brecha energética entre estos dos estados varía entre 2 y 17 meV incrementándose a medida que el tamaño de los QD's disminuye. La fuerza de oscilador del estado $F = \pm 2$ es igual a 0 y la emisión desde este estado es una transición prohibida. Este estado es ópticamente inactivo y normalmente es llamado como estado "oscuro". La emisión desde el estado $F = \pm 1^L$ es una transición permitida. Aunque formalmente el estado $F = \pm 2$ es ópticamente inactivo, la emisión desde este estado ocurre por relajación de las reglas de selección explicada mediante transiciones inducidas por fonón o acoplamiento espín-orbita. El tiempo de vida intrínseco de este estado puede

ser medido a temperaturas extremadamente bajas (1-2 K) y es de $1\mu\text{s}$. A temperatura ambiente, el estado $F = \pm 1^L$ es poblado térmicamente y la emisión ocurre predominante desde este estado.

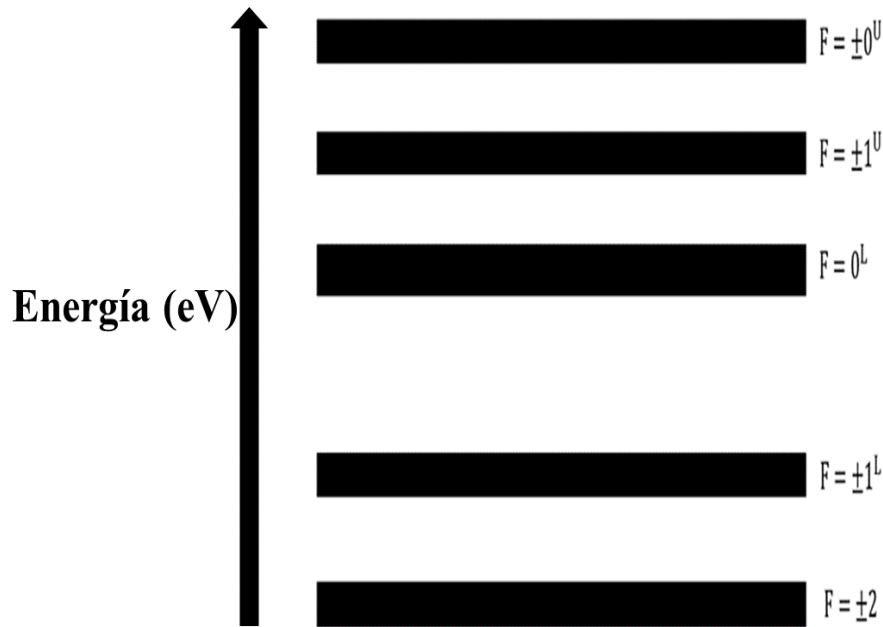


Figura 5. El excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$, responsable de la emisión radiativa está compuesto de cinco estados: $F = \pm 2$, $F = \pm 1^L$, $F = 0^L$, $F = \pm 1^U$ y $F = \pm 0^U$. Los estados $F = \pm 2$ y $F = 0^L$ son ópticamente inactivos mientras que los estados $F = \pm 1^L$, $F = \pm 1^U$ y $F = \pm 0^U$ son ópticamente activos.

Existe una vasta información sobre la dinámica de los estados excitados de QD's de CdSe. Después de excitar a un QD y acceder a un estado excitado superior, el excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ es poblado por conversión interna en ~ 400 fs. La relajación vibracional hasta poblar el estado $F = \pm 1^L$ ocurre en ~ 0.8 ps. Relajación desde este estado hacia el estado ópticamente inactivo $F = \pm 2$ ocurre entre 0.2 y 0.4 ps. El tiempo en el que esta transición ocurre aumenta a medida que el tamaño de la partícula disminuye. Datos experimentales indican que la transición inversa, del estado ópticamente inactivo al estado ópticamente activo ocurre por activación térmica a temperatura ambiente en una escala de tiempo del mismo orden de magnitud. A temperatura ambiente la emisión de estas nanopartículas ocurre predominantemente desde el estado $F = \pm 1^L$ en una escala de tiempo de decenas a cientos de nanosegundos^{17,18}.

2.6 Velocidades radiativas¹⁹

El rendimiento de fluorescencia depende de la magnitud de la constante radiativa con respecto a todas las constantes de desactivación del estado excitado ($k_r/k_r + k_{nr}$). La eficiencia de la transferencia de energía es considerable si la constante cinética de dicho proceso es lo suficientemente grande para competir con las otras constantes de desactivación del estado excitado del donador. La constante y el rendimiento de fluorescencia están relacionados directamente con

el coeficiente de absorptividad molar. Para un oscilador individual, la velocidad radiativa puede ser calculada si se conoce el coeficiente de absorptividad molar. Lo anterior puede ser ilustrado en la siguiente ecuación:

$$A = \frac{2\pi \cdot 0.2303 n_f^3}{N_a c^2 n_a} \langle \nu_f^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu$$

$$\approx 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \tilde{\nu}_f^2 \rangle \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\nu \quad (50)$$

Donde A es la velocidad radiativa, N_a es el número de Avogadro, c es la velocidad de la luz, $\epsilon(\nu)$ es el coeficiente de absorptividad molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a la frecuencia ν , ν_f es la frecuencia de la fluorescencia en número de onda, n_a y n_f son los índices de refracción del solvente a la longitud de onda de absorción y luminiscencia. En los casos donde el espectro de absorción y luminiscencia es angosto y el desplazamiento de Stokes es pequeño, $n_a = n_f = n$. Una cantidad relacionada a la velocidad radiativa es la fuerza de oscilador, la cual está dada por:

$$f = \frac{4m}{e^2} \frac{0.2303 n_a c \epsilon_0 \langle \nu_a \rangle}{N_a |f_{if}|^2} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (51)$$

Donde m es la masa del electrón, e es la permitividad eléctrica del vacío en el espacio, f_{if} es el factor de campo local, la corrección para la magnitud del campo electromagnético dentro del material dieléctrico a la frecuencia de absorción. A partir de la ecuación anterior se obtiene:

$$A = \frac{2\pi (n_f^3/n_a^2) e^2 (\langle \nu_a \rangle^{-1} / \langle \nu_f^{-3} \rangle) |f_{if}|^2}{\epsilon_0 m c^3} f \approx \frac{2\pi n e^2 \nu^2 |f_{if}|^2}{\epsilon_0 m c^3} f \quad (52)$$

Para un oscilador individual, la velocidad de fluorescencia es evaluada fácilmente si $\epsilon(\nu)$ esta disponible. En el caso de los QD's, $\epsilon(\nu)$ es proporcional al tamaño de los mismos. Por lo tanto, la constante radiativa de los QD's se incrementa a medida que el tamaño de los QD's lo hace. Ya que uno de los objetivos de este trabajo es demostrar la transferencia de energía de QD's de CdSe a un comóforo superficial es importante conocer el efecto del tamaño de los QD's en la competencia cinética entre la emisión y la transferencia de energía.

2.7 Conteo de fotones correlacionado en tiempo (TCSPC)^{12,20}

Como se mencionó en la sección 3.5, los tiempos de vida de los estados excitados de QD's son típicamente de decenas a cientos de nanosegundos. Para realizar estudios en esta escala de tiempo se requiere el uso de láseres y herramienta óptica sofisticada. Una técnica que permite estudiar fenómenos que ocurren en esta escala de tiempo es la de conteo de fotones correlacionados en el tiempo (TCSPC). La parte central de este trabajo consistió en medir el tiempo de vida de fluorescencia de QD's de CdSe en ausencia y presencia de un aceptor de energía utilizando la técnica de TCSPC. A continuación se describirá dicha técnica detalladamente.

La muestra es excitada usando un láser pulsado. Posteriormente, se mide el tiempo transcurrido entre este pulso y la detección de un fotón proveniente de la muestra. Esta información es almacenada en un histograma donde el eje Y representa el número de fotones detectados en este lapso de tiempo y el eje X representa la diferencia de tiempo entre la excitación y la detección.

Las condiciones se ajustan para que solo uno de cada cien fotones emitidos por la muestra sea detectado ya que solo se puede medir el primer fotón que llega al detector. Si el número de fotones detectados es mayor al mencionado anteriormente, existe una acumulación preferencial a tiempos tempranos, lo cual resulta en la medición de tiempos más cortos que los reales.

El procedimiento de medición es el siguiente:

- 1.- Cuando el láser emite un pulso de luz envía una señal eléctrica que pasa a través de un discriminador de fracción constante (CFD), el cual mide con precisión la llegada del pulso. Posteriormente, la señal llega a un convertidor de tiempo a amplitud (TAC), un capacitor que acumula carga en función del tiempo, el cual da la señal de inicio.
- 2.- El pulso de luz excita a la muestra y esta comienza a emitir luz. Un segundo canal detecta un fotón proveniente de la emisión de la muestra, el cual manda una señal eléctrica que pasa por otro CFD y llega al TAC, dando la señal de parar.
- 3.- La carga acumulada en el TAC, proporcional al tiempo transcurrido entre la excitación y la emisión, llega a un amplificador de ganancia programable (PGA)
- 4.- La señal amplificada llega a un convertidor analógico/digital y se guarda como un evento.
- 5.- Este procedimiento se repite muchas veces para obtener un histograma del decaimiento.

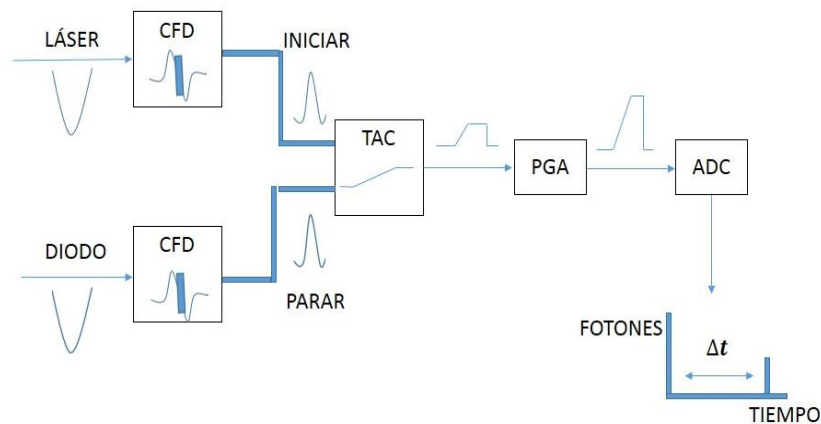


Figura 6.-Esquema del sistema electrónico empleado en las mediciones de TCSPC.

El histograma obtenido es la convolución del decaimiento de la intensidad de la fluorescencia y la función de respuesta del equipo. Si tomamos el pulso de excitación como una serie de funciones δ con diferentes amplitudes tenemos:

$$N_t = \int_0^t L_{t'} I_{(t-t')} dt' \quad (53)$$

Donde N_t es la intensidad medida al tiempo t , $L_{t'}$ es la intensidad de cada función δ hasta el tiempo t y dt' es el ancho del canal de medición.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Síntesis de QD's de CdSe

La síntesis se llevó a cabo empleando un método reportado por Peng²². El procedimiento es el siguiente: 0.1 mmol de CdO y 0.4 mmol de ácido oleico se colocaron en un matraz redondo de tres bocas. Esta mezcla se llevó a 150 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta disolver el CdO bajo flujo de Argón. La solución resultante se llevó a temperatura ambiente y se agregaron 1.94 g de óxido de trioctilfosfina y 1.94 g de hexadecilamina. Esta mezcla se calentó nuevamente hasta que alcanzó una temperatura de 320 °C. A esta temperatura se inyectó una solución con 1 mmol de Selenio disuelto en 1.18 mmol de TBP y 1.681 g de Dioctilamina. Después de la inyección, la mezcla de reacción se mantuvo a 290 °C. A intervalos de tiempo constantes, se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción y se disolvieron en cloroformo para monitorear el crecimiento de los nanocristales. Cuando los nanocristales alcanzaron el tamaño deseado, la reacción se detuvo retirando la manta de calentamiento. Los nanocristales obtenidos fueron purificados por precipitación con MeOH y posterior centrifugación. La caracterización de los nanocristales se llevó a cabo a través de espectroscopia estática de absorción y emisión UV-Vis utilizando tolueno como disolvente. Para los experimentos posteriores, el tolueno fue evaporado empleando una bomba de vacío y los nanocristales fueron redisolventos en CH₂Cl₂.

3.2 Coeficiente de absortividad molar de QD's y CG

El coeficiente de absortividad molar para los dos tipos de QD's utilizados se obtuvo empleando un método desarrollado por Mulnavey²⁴. El coeficiente de absortividad para el pico de menor energía se calculó con la siguiente ecuación:

$$\epsilon_{1s}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 15507 + 6.67054 \times 10^{13} e^{-E_{1s}/0.10551} \quad (54)$$

donde E_{1s} es la energía en eV del pico de absorción de menor energía.

Para obtener la concentración de una solución de QD's, se empleó la ecuación de Beer-Lambert con algunas modificaciones para adaptarla a QD's de CdSe:

$$[\text{CdSe}](\text{M}) = \frac{A\Delta E_{1s,\text{HWHM}}(\text{eV})}{l(\text{cm})\epsilon_{1s}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})0.06} \quad (55)$$

donde A es la absorbancia del pico de menor energía, l es la longitud del paso óptico y $\Delta E_{1s,\text{HWHM}}(\text{eV})$ es la mitad de la diferencia de energía en eV que existe entre los puntos de la curva que se encuentran a la mitad del máximo.

El coeficiente de absortividad molar de la CG se obtuvo a partir de una curva de calibración empleando soluciones con concentraciones entre 10^{-5} M y 10^{-6} M monitoreando la absorbancia en 812 nm. Estas disoluciones fueron desagregadas previamente agregando ~100 uL de MeOH.

3.3 Determinación del tamaño de QD's de CdSe

El diámetro de los QD's se obtuvo empleando una fórmula desarrollada por Mulnavey²⁴:

$$D(\text{nm}) = 59.60816 - 0.54736\lambda + 1.8873 \times 10^{-3}\lambda^2 - 2.85743 \times 10^{-6}\lambda^3 + 1.62974 \times 10^{-9} \times \lambda^4 \quad (56)$$

donde λ es la longitud de onda del máximo de la banda de absorción de menor energía.

3.4 Desagregación de CG inducida por QD's²³

Se preparó una disolución de CG en CH_2Cl_2 anhidro con una absorbancia en el pico asociado al monómero de entre 0.08 a 0.14. A esta disolución se agregaron alícuotas de una solución concentrada de QD's ($\lambda_{\text{emisión}} = 610 \text{ nm}$) manteniendo el volumen constante. Después de cada adición de QD's, se dejó reposar la solución durante 30 minutos hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se realizaron las mediciones espectroscópicas.

3.5 Mediciones espectroscópicas estáticas

Las mediciones se realizaron en una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. Los espectros de emisión se obtuvieron en un fluorímetro Cary Eclipse (Varian). Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 50 (Varian). La caracterización de los nanocristales se llevó a cabo utilizando tolueno como disolvente. La longitud de onda de excitación empleada para obtener los espectros de emisión fue de 400 nm. En el caso de los conjugados QD-CG, la longitud de onda de excitación fue de 530 nm. A esta longitud de onda, la absorción de la CG es prácticamente nula. De esta manera se asegura la excitación exclusiva de los QD's, condición necesaria para demostrar la transferencia de energía.

3.6 Espectroscopia con resolución temporal

En la técnica de TCSPC, se emplea un láser pulsado de picosegundos con una longitud de onda de excitación de 405 nm y un diodo de avalancha como detector, los cuales están conectados al equipo PicoHarp 300, el cual mide el tiempo transcurrido entre los pulsos de excitación y la detección de la fluorescencia para formar el histograma, como se describe en los antecedentes.

Se obtuvieron las curvas de decaimiento del estado excitado de dos soluciones de QD's disueltos en CH_2Cl_2 . La longitud de onda de emisión de estos nanocristales es de 560 y 610 nm respectivamente. Posteriormente se agregaron alícuotas de una solución de CG hasta obtener ~5 equivalentes de CG/QD y se dejó que el sistema alcanzara el equilibrio antes de realizar las mediciones de TCSPC. Adicionalmente, se prepararon tres soluciones QD/CG en las cuales existen agregados H de CG en solución y se midió el tiempo de vida del estado excitado de los QD's en esta situación. En las mediciones del sistema QD-CG se emplearon filtros en 560 y 620

nm para bloquear la emisión de las moléculas de CG y detectar exclusivamente la emisión proveniente de los QD's.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de QD's. Posteriormente, se muestran los resultados de la síntesis de los sistemas QD-CG y la caracterización de especies presentes. En la siguiente sección, se muestran los resultados de los estudios de TE llevados a cabo en las tres zonas de predominio de especies identificadas en el sistema QD-CG con la técnica de fluorescencia estática. Finalmente, en las últimas dos secciones de este capítulo se presentan los estudios de TE llevados a cabo con la técnica de conteo de fotones correlacionado en tiempo, se muestran los cálculos de la eficiencia de dicho proceso y se analiza la participación de los sub-estados excitados superiores $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ en el proceso de transferencia de energía. Hasta la fecha y según nuestro conocimiento, no ha sido demostrado que estos sub-estados superiores participen en procesos de TE, por lo cual, esta investigación es pionera en este sentido.

4.1 Síntesis de QD's

Se realizó la síntesis de QD's de CdSe. El tamaño de las nanopartículas se incrementa con el tiempo de reacción. Como lo predice el modelo de la partícula en una esfera, el máximo de la banda de emisión se desplaza hacia longitudes de onda mayores a medida que el tamaño de las nanopartículas se incrementa. La Figura 7 muestra diferentes espectros donde claramente se observa un desplazamiento del máximo de absorción como función del tamaño del nanocrystal.

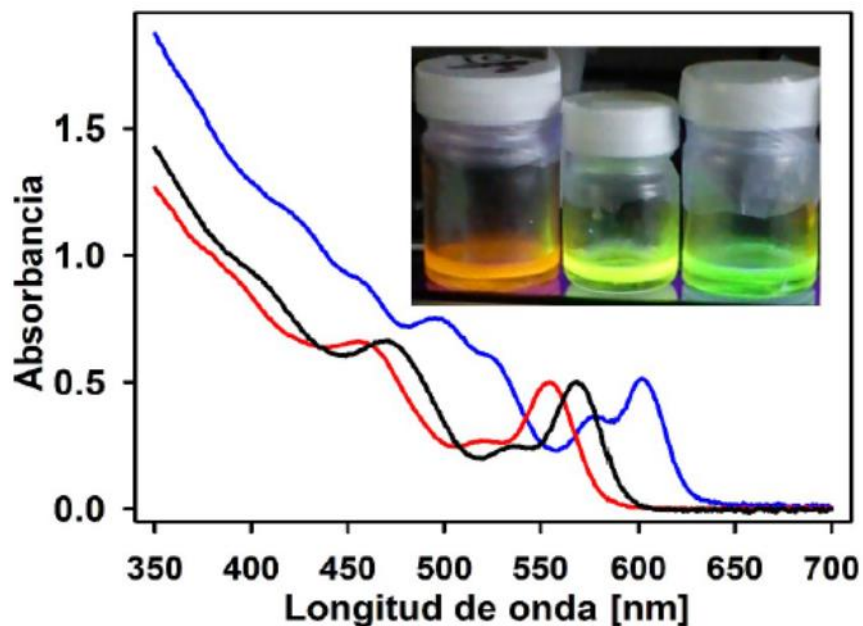


Figura 7. Espectros de absorción de QD's de CdSe. El espectro de absorción se corre hacia el rojo a medida que el tamaño de las nanopartículas se incrementa.

Para los estudios de transferencia de energía se sintetizaron QD's con diámetro promedio de 3.20 nm y 4.75 nm. El tiempo de reacción empleado para obtener los QD's de 3.20 nm fue de 5 segundos mientras que para los QD's de 4.75 nm, el tiempo de reacción fue de 10 minutos. La banda de absorción de menor energía de los QD's de 3.20 nm se encuentra en 554 nm mientras que su emisión está centrada en 560 nm (Figura 8). A su vez, la banda de absorción de menor energía de los QD's de 4.75 nm se encuentra centrada en 602 nm y la emisión en 610 nm (Figura 9).

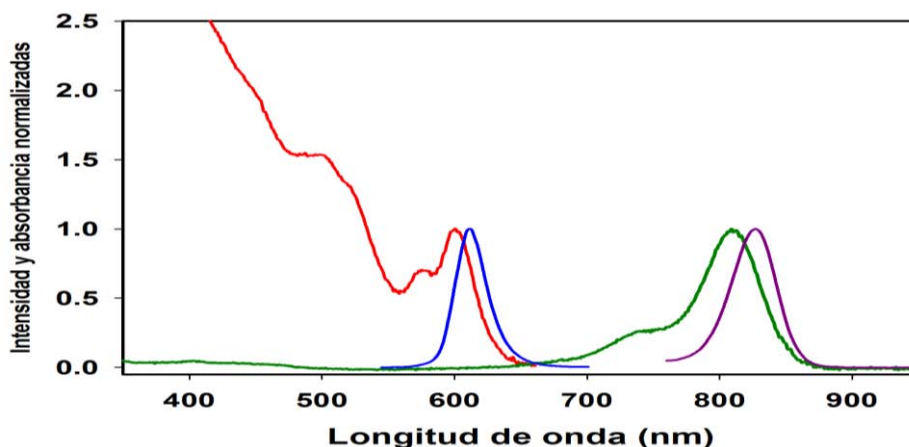


Figura 8. Espectros de absorción (rojo) y emisión (azul) de los QD's con diámetro de 4.75 nm. A la derecha se muestra el espectro de absorción (verde) y emisión (violeta) de la CG.

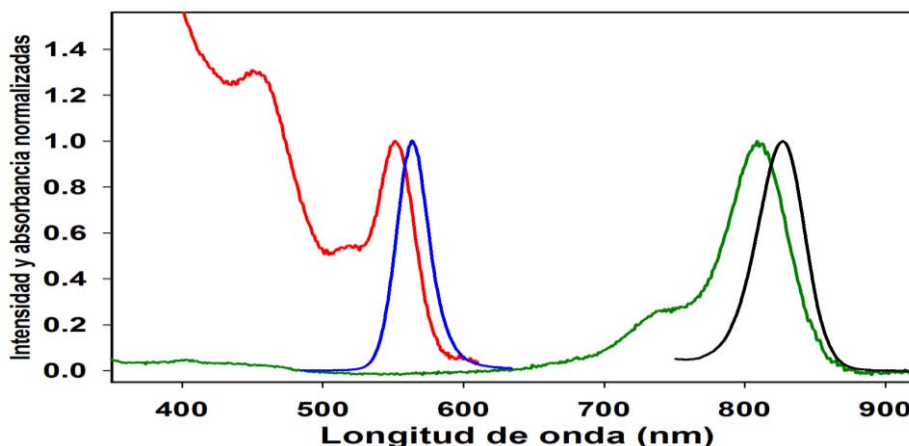


Figura 9. Espectros de absorción (rojo) y emisión (azul) de los QD's con diámetro de 4.75 nm. A la derecha se muestra el espectro de absorción (verde) y emisión (negro) de la CG.

4.2 Conjugados QD-CG. Desagregación de CG inducida por QD's

El espectro de absorción de la CG en ausencia de QD's contiene una banda en 706 nm característica de la agregación de cianinas^{25,26} y otra asociada al monómero en 812 nm (Figura 10). En CH₂Cl₂, las cianinas forman agregados tipo H.²³

Cuando se agregan alícuotas de QD's de CdSe a la solución de CG ($[CG] = 1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$), la intensidad de la banda asociada a los agregados H centrada en 706 nm disminuye y la intensidad de la banda asociada al monómero en 812 nm se incrementa. Es posible observar un par de puntos isobásticos cuando los espectros de absorción de los conjugados QD-CG se dividen en dos regiones: $[QD_{610}] < 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$ y $[QD_{610}] > 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$. A concentraciones menores a $4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$, se observan claramente la banda asociada a los agregados H en 706 nm y la banda asociada a monómeros en 812 nm (componente 1). Cuando $[QD_{610}] \approx 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$, la banda asociada a los agregados H en 706 nm deja de contribuir al espectro de absorción. Se observa la aparición de una nueva especie (componente 2, espectro cian en la Figura 10) la cual es diferente a los agregados H en solución ya que no presenta la banda en 706 nm. Esta nueva especie tampoco corresponde a monómeros en solución ya que la banda asociada al monómero es más angosta.

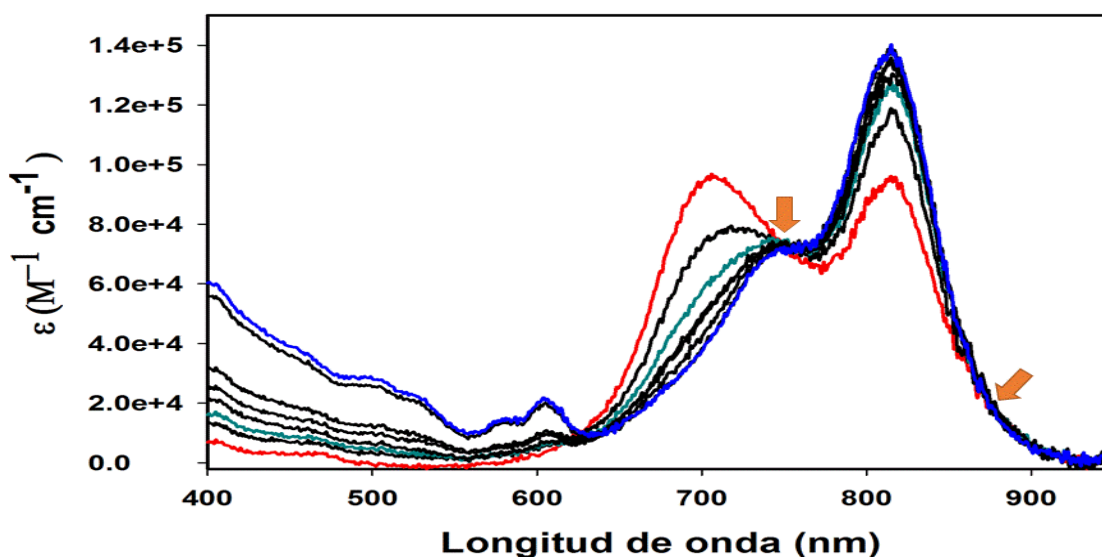


Figura 10. Espectros de absorción de CG (rojo) y de conjugados QD/CG a $[QD] < 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$. En esta región se observan puntos isobásticos en 750 nm y 871 nm. El espectro cian corresponde al componente 2. El espectro azul corresponde a la situación en la cual $[QD] = 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$, concentración a la cual los agregados H dejan de contribuir al espectro de absorción. $[CG] = 1.20 \times 10^{-6} \text{ M}$.

A concentraciones de QD mayores a $4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$ se observa un solo componente, el espectro observado tiene la misma forma que el espectro de absorción del monómero (Figura 11). Sin embargo, la absorbancia de este pico es menor a la esperada para la concentración de CG presente. Esta especie corresponde a monómeros adsorbidos químicamente a la superficie de QD's (componente 3).²³

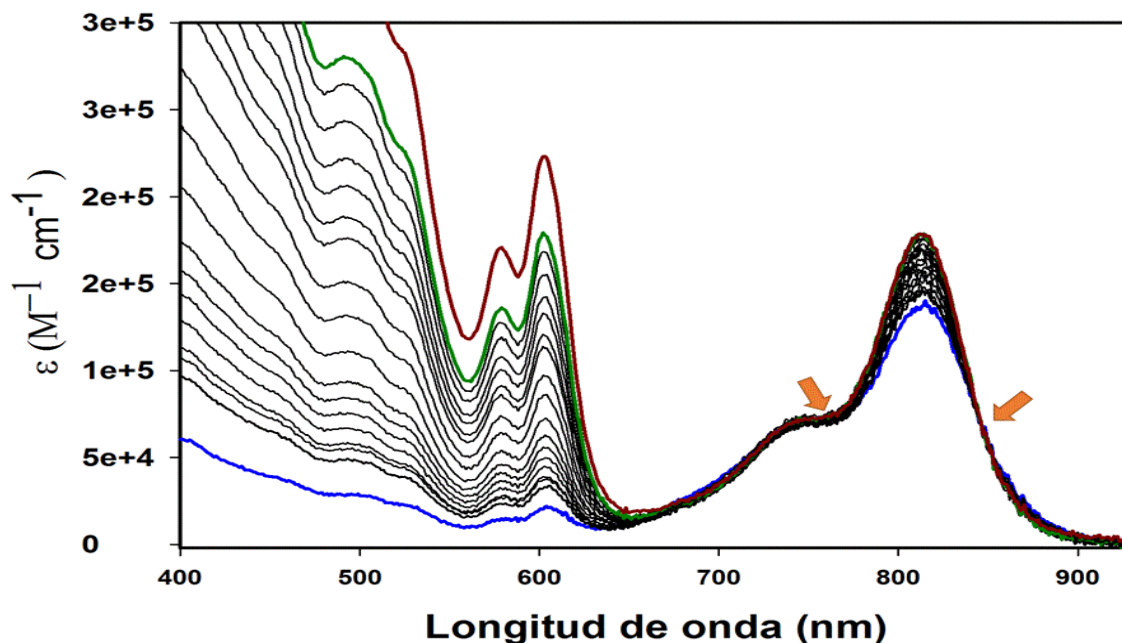


Figura 11. Espectros de absorción del sistema QD/CG a $[QD_{610}] > 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$. En esta región se observan dos puntos isosbéticos en 776 nm y 845 nm. El espectro verde corresponde a la situación en la cual el espectro de absorción de la CG se mantiene constante con la adición de QD's. $[QD_{610}]_{\text{final}} = 4.49 \times 10^{-7} \text{ M}$. El espectro rojo se incluyó con el fin de mostrar que no se observan cambios en el espectro de la CG a concentraciones de QD mayores a $4.49 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Para demostrar que la disminución de la absorptividad molar de los monómeros de CG se debe a la absorción de estos a la superficie del QD y no a degradación de la CG, se agregaron alícuotas de QD a una solución de CG previamente desagregada con MeOH (Figura 12). La absorptividad del monómero (monitoreada a 812 nm) disminuye con el aumento de la concentración de QDs. El valor de la absorptividad molar del monómero adsorbido a la superficie del QD es 72 % respecto a la absorptividad molar del monómero en solución.

Cuando se agregan QD's a la solución de CG previamente desagregada no se observa la presencia del componente 2. El espectro de absorción de la CG mantiene la forma característica asociada al monómero. El componente 2 (espectro cian en la Figura 10) se forma a partir de monómeros y agregados tipo H en solución y es el precursor del componente 3. El espectro de absorción de este componente es más ancho que el espectro característico del monómero y no presenta la banda en 706 nm característica de los agregados tipo H. Esta especie corresponde a agregados desordenados de moléculas de CG absorbidas química y físicamente a la superficie del QD²³, donde algunas moléculas de CG se encuentran adsorbidas químicamente a la superficie del QD a través de sus grupos sulfonato y otras se encuentran adsorbidas físicamente a las moléculas de CG superficiales.

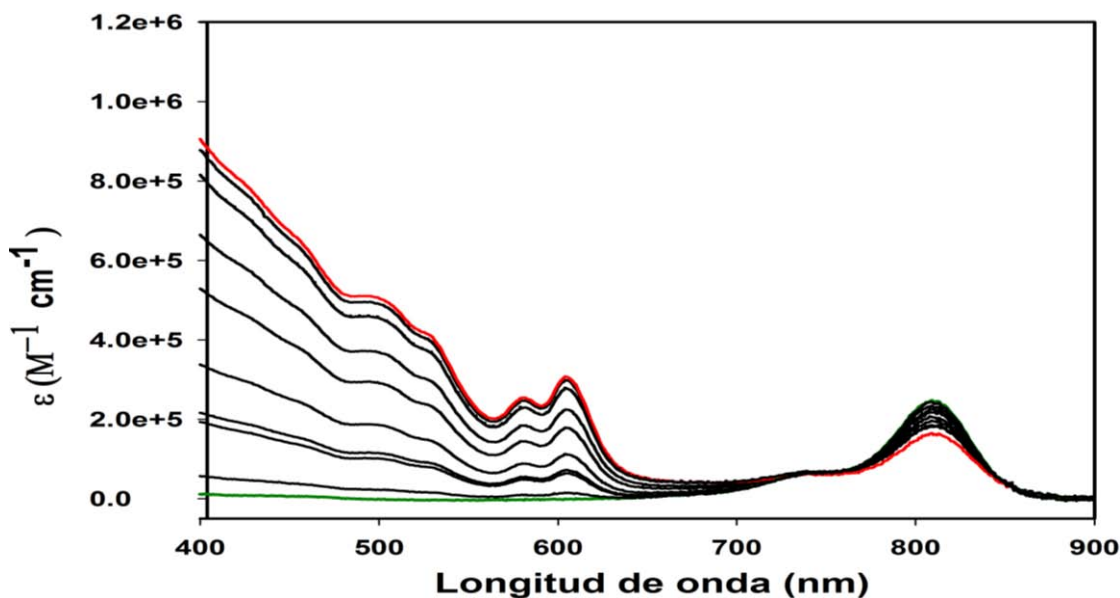


Figura 12. El espectro verde corresponde a una solución de CG 8.3×10^{-7} M previamente desagregada con MeOH. El espectro rojo corresponde al límite en el cual el espectro de absorción de la CG se mantiene constante con la adición de QD's ($[QD] = 3.94 \times 10^{-7}$ M). El coeficiente de absorptividad molar de la CG en su forma monomérica adsorbido químicamente a la superficie del QD es menor que el del monómero en solución.

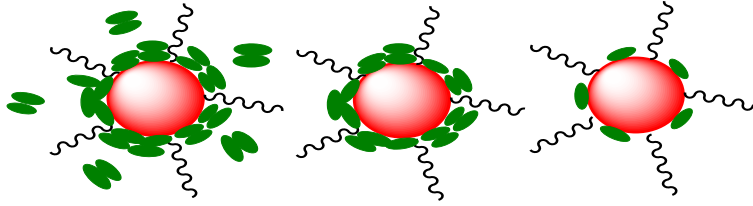
Podemos concluir que en el sistema QD/CG existen tres zonas en las cuales predominan tres diferentes especies en función de la relación $[CG]/[QD_{610}]$:

Zona 1.- En ausencia de QD's y cuando estos están presentes en bajas concentraciones con respecto a la concentración de CG ($[CG]/[QD_{610}] > 25$), la principal contribución al espectro de absorción se debe a la presencia de monómeros y agregados H de CG en solución.

Zona 2.- Cuando la relación $[CG]/[QD_{610}] \approx 25$, los agregados H dejan de contribuir al espectro de absorción y se observa la presencia de una nueva especie, la cual corresponde a agregados desordenados de CG adsorbidos a la superficie de los QD's.

Zona 3.- Cuando hay menos de 25 moléculas de CG por cada QD ($[CG]/[QD_{610}] < 25$), la especie predominante corresponde a monómeros de CG adheridos a la superficie de los QD's.

Después de identificar estas tres zonas de predominio de especies, se procedió a estudiar la transferencia de energía en cada una de ellas mediante fluorescencia estática.



Esquema 2. Especies identificadas en el sistema QD-CG en función de la relación $[CG]/[QD_{610}]$. Los óvalos verdes simbolizan a las moléculas de CardioGreen mientras que los esferoides rojos representan a los QD's.

4.3 Transferencia de energía

Para comprobar la existencia de energía del QD hacia la CG se obtuvieron los espectros de emisión de la solución de CG empleada en los estudios de desagregación (sección 4.3) antes y después de comenzar la adición de QD's excitando con luz de 530 nm. A esta longitud de onda la absorción de la CG es prácticamente nula, de esta manera se asegura la excitación exclusiva del QD. Todos los espectros de emisión fueron adquiridos 30 minutos después de cada adición de QD's, con el sistema QD-CG en equilibrio.

Cuando solo hay monómeros y agregados H de CG en solución (Zona 1) no se observa la emisión del pigmento. En la Zona 2 correspondiente a agregados desordenados adsorbidos a la superficie (Zona 2) no se observa emisión del QD y comienza a aparecer una banda centrada en 823 nm, la cual corresponde a la emisión de la CG. Sin embargo, la intensidad de esta señal es muy baja (Figura 13).

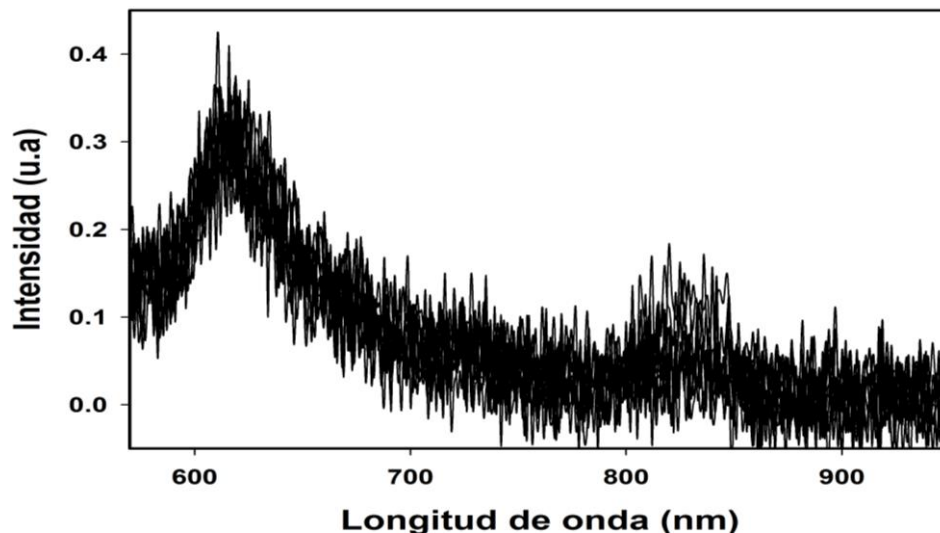


Figura 13. Espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 530 \text{ nm}$) del sistema QD/CG a $4.66 \times 10^{-8} \text{ M} < [QD]$. A la longitud de onda de excitación, la absorción de la CG es prácticamente nula, la única especie que es excitada es el QD. La emisión del QD está siendo abatida por la presencia de la CG. Cuando $[QD] \approx 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$ comienza a aparecer la emisión de la CG centrada en 823 nm.

La emisión del QD está siendo abatida debido a la transferencia de energía que ocurre de las nanopartículas a las moléculas de CG. La emisión casi despreciable de la CG se debe a 3 factores: La CG no absorbe en esta región, la energía proveniente de la emisión del QD se divide entre un gran número de moléculas de CG y por último, las moléculas de CG están suficientemente cerca unas de otras, lo cual ocasiona que existe reabsorción entre ellas.

Finalmente, en el régimen 3 se observa claramente la existencia de transferencia de energía del QD a la CG (Figura 14). La banda de emisión de la CG en 823 nm se debe exclusivamente a transferencia de energía de los QD's a las moléculas de CG ya que a la longitud de onda de excitación empleada (530 nm) solo los QD's absorben. El incremento de la emisión de la CG en esta zona se debe a dos factores: al mayor número de donadores de energía presentes y a que las moléculas de CG se encuentran adheridas a la superficie como monómeros lo suficientemente alejadas unas de otras para evitar que ocurra reabsorción y otras formas de abatimiento de la fluorescencia por interacciones entre las moléculas de CG.

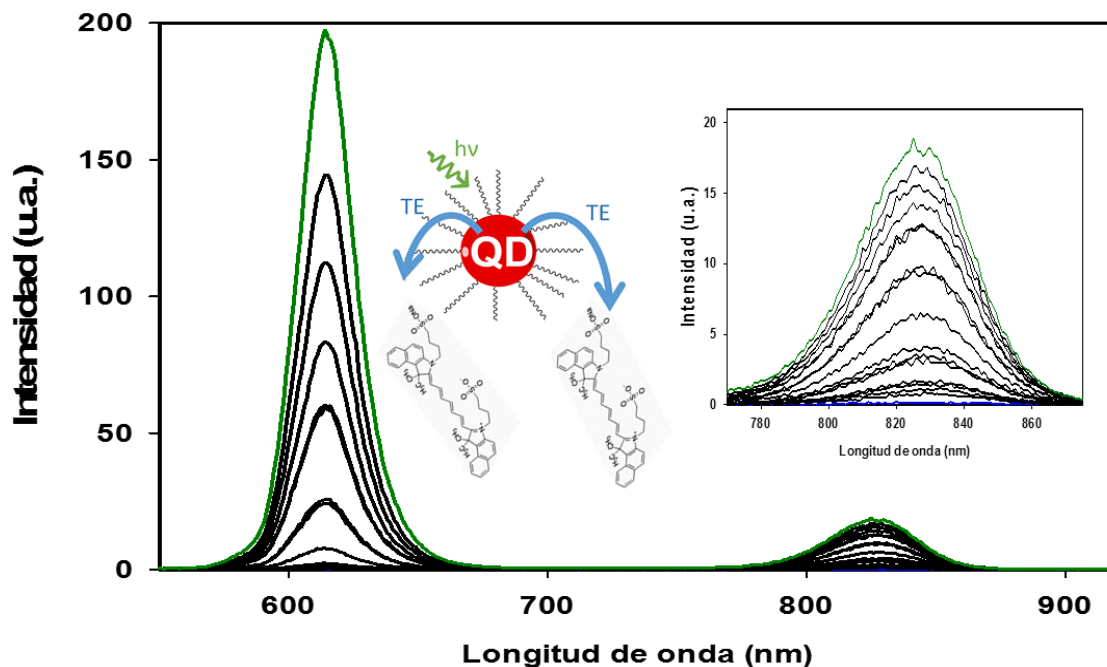


Figura 14. Espectros de emisión ($\lambda_{exc} = 530 \text{ nm}$) del sistema QD/CG a $[QD] > 4.66 \times 10^{-8} \text{ M}$. A medida que la concentración de QD's se incrementa, la intensidad de la banda de emisión de estas nanopartículas en 610 nm aumenta. De igual manera se observa un incremento de la intensidad de la emisión de la CG centrada en 823 nm con la concentración de la CG. El recuadro en la parte derecha de esta figura es una ampliación de la emisión de la CG centrada en 823 nm. El espectro verde corresponde a $[QD] = 4.49 \times 10^{-7} \text{ M}$, concentración en la cual la CG se encuentra completamente desagregada y no se observan más cambios en el espectro de absorción del pigmento

Para demostrar que la emisión de CG estaba siendo causada por transferencia de energía proveniente del QD y no por efectos de desagregación se excitó la solución de CG desagregada previamente con MeOH usando luz de 530 nm (Figura 15). Como se puede observar en el espectro

verde de la Figura 14, no hay emisión de CG en ausencia de QD's excitando a esta longitud de onda (530 nm). A medida que la concentración de QD's en esta solución aumenta se observa un pico cada vez más intenso en 823 nm, el cual corresponde a emisión de la CG debido a transferencia de energía proveniente del QD.

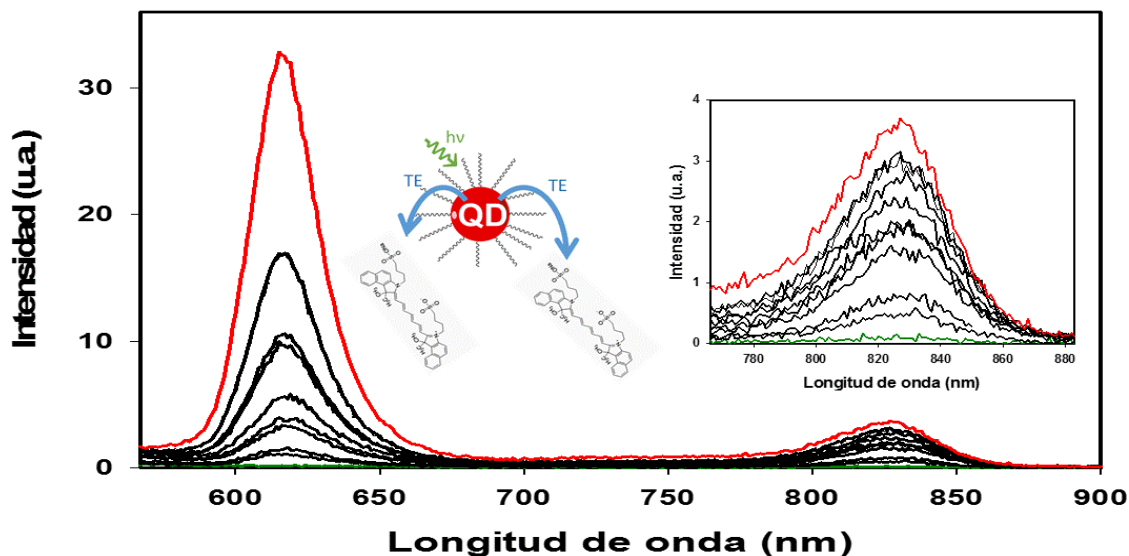


Figura 15. Espectros de emisión de la solución de CG 8.3×10^{-7} M desagregada con MeOH en ausencia y presencia de QD's ($\lambda_{exc} = 530$ nm). Antes de la adición de QD's, no se observa emisión de la CG (espectro verde). A medida que la concentración de QD's se incrementa, la intensidad de la emisión de la CG también lo hace. El espectro rojo corresponde a $[QD] = 3.94 \times 10^{-7}$ M, concentración a la cual no se observan más cambios en el espectro de absorción de la CG. El recuadro en la parte derecha de esta figura es una ampliación de la emisión de la CG centrada en 823 nm.

Una vez demostrada la transferencia de energía se procedió a estudiar la dinámica del estado excitado $F = \pm 1^L$ y a calcular la eficiencia de la transferencia de energía mediante la técnica de conteo de fotones correlacionado en tiempo y fluorescencia estática. Para calcular la eficiencia del proceso por fluorescencia estática, los experimentos se llevaron a cabo inicialmente en la Zona 1, región en la cual es posible detectar y cuantificar la emisión proveniente del QD.

4.4 Espectroscopia resuelta en el tiempo

Las curvas de decaimiento de la excitación de los QD's en ausencia y presencia de CG fueron obtenidas ajustando la intensidad de la señal detectada a un modelo conocido como Tailfit.²⁹ Este modelo permite llevar a cabo ajustes multiexponenciales :

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i} \quad (57)$$

donde A_i es la amplitud del i -ésimo componente en cuentas, τ_i es el tiempo de vida de dicho componente y t es el tiempo. Los parámetros iniciales son estimados usando un método MonteCarlo. En un segundo paso, estos parámetros son optimizados con el algoritmo de iteración Marquardt-Levenberg implementado en el software PicoQuant Fluofit v4.6. El decaimiento del estado excitado de los dos tipos de QD's es reproducido satisfactoriamente usando dos exponenciales. Este decaimiento biexponencial se debe a inhomogeneidades en el tamaño de los QD's y en las constantes no radiativas de la muestra causadas por los diferentes tipos de defectos que pueden servir como centros de recombinación no radiativos. El componente más rápido refleja la emisión originada por la relajación radiativa del electrón excitado al estado basal desde el estado $F = \pm 1^L$, el cual es poblado térmicamente, estando en equilibrio con el estado $F = \pm 2$. El componente lento es originado por ocupación reversible de estados superficiales o estados asociados a defectos.¹⁹

Tabla 3. Tiempos de vida de la excitación de QD₅₆₀ en ausencia y presencia de CG. $\langle \tau \rangle$ corresponde al tiempo de vida promedio de la excitación de QD₅₆₀, E_I % corresponde a la eficiencia de la transferencia de energía calculada con la ecuación 40 mientras que E_τ % corresponde a dicha eficiencia calculada con la ecuación 41.

C_{QD} (10^{-7}) M	C_{CG} (10^{-7}) M	CG/ QD	A1	τ_1 (ns)	A2	τ_2 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	E_I %	E_τ %
3.51	0.00	0.00	0.2766	124.00	0.7244	36.94	61.02	0.00	0.00
3.51	3.99	1.13	0.2554	103.59	0.7446	27.69	47.08	25.04	41.73
3.51	7.97	2.27	0.2618	97.02	0.7382	24.93	43.81	32.51	71.93
3.51	12.00	3.41	0.2455	89.01	0.7545	20.30	37.17	45.05	85.11
3.51	15.90	4.52	0.3128	75.23	0.6872	16.58	34.93	55.11	91.68
1.31	13.80	10.53	0.1976	9.15	0.8024	2.61	3.90	92.93	100
1.06	13.80	13.02	0.2382	7.18	0.7618	2.05	3.20	94.56	100
0.87	13.80	15.84	0.1976	8.17	0.8024	2.22	3.40	94.00	100

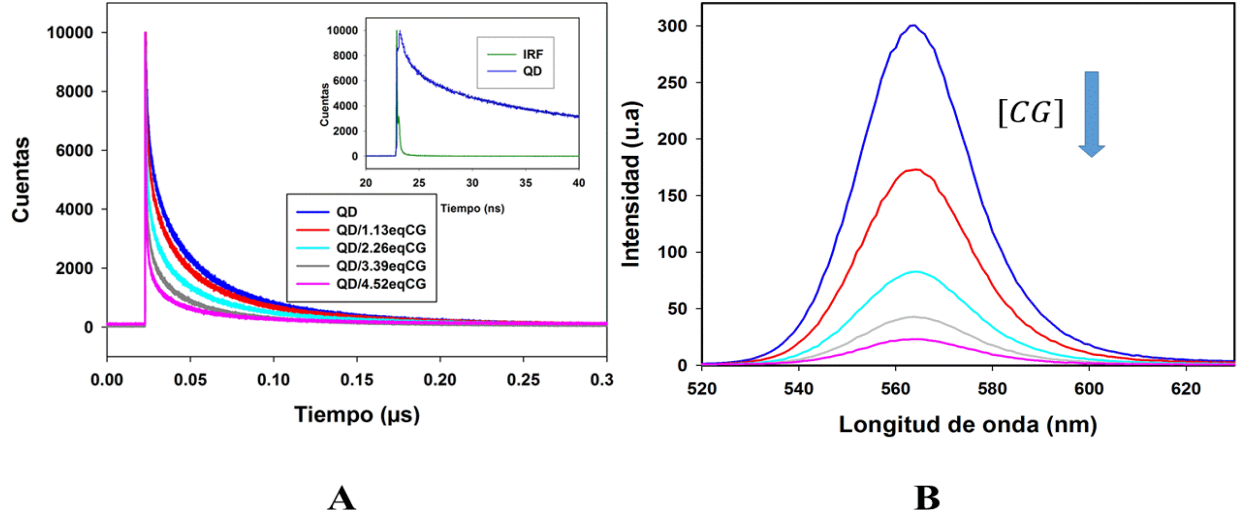


Figura 16. **A)** Curvas de decaimiento de la excitación de QD₅₆₀ (azul) en ausencia y presencia de CG. Los tiempos de decaimiento obtenidos se muestran en la Tabla 3. **B)** Espectros de fluorescencia de QD₅₆₀ obtenidos durante el experimento de conteo de fotones correlacionado en tiempo. La intensidad de la fluorescencia de los QD es afectada en mayor medida que el tiempo de vida de la excitación de los mismos.

Tabla 4. Tiempos de vida de la excitación de QD₆₁₀ en ausencia y presencia de CG. $\langle \tau \rangle$ corresponde al tiempo de vida promedio de la excitación de QD₆₁₀, E_I % corresponde a la eficiencia de la transferencia de energía calculada con la ecuación 40 mientras que E_τ % corresponde a dicha eficiencia calculada con la ecuación 41.

C_{QD} (10^{-7}) M	C_{CG} (10^{-7}) M	CG/ QD	A1	τ_1 (ns)	A2	τ_2 (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	E_I %	E_τ %
2.00	0.00	0.00	0.3243	46.10	0.6757	17.89	27.04	0.00	0.00
2.00	2.00	1.00	0.3384	46.44	0.6615	16.29	26.50	8.94	56.60
2.00	3.84	1.92	0.3285	46.72	0.6715	15.35	25.65	14.19	79.44
2.00	7.10	3.55	0.3491	43.28	0.6509	12.26	23.34	29.29	91.09
2.00	9.77	4.89	0.3246	40.30	0.6754	10.27	20.01	42.62	94.52
0.85	11.30	13.29	0.1955	33.52	0.8045	9.88	14.50	46.37	100
0.56	11.30	20.17	0.1903	28.52	0.8097	7.70	11.66	56.88	100
0.29	11.30	38.96	0.1955	23.41	0.8045	6.29	9.29	64.35	100

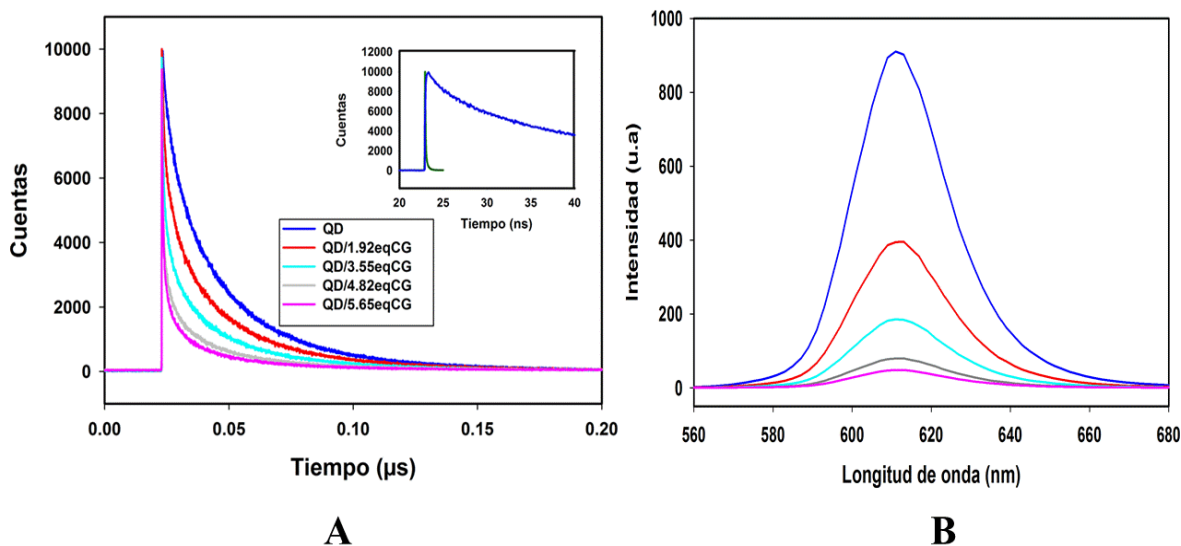


Figura 17. **A)** Curvas de decaimiento de la excitación de QD_{610} (azul) en ausencia y presencia de CG. Los tiempos de decaimiento obtenidos se muestran en la Tabla 4. **B)** Espectros de fluorescencia de QD_{610} obtenidos durante el experimento de conteo de fotones correlacionado en tiempo. La intensidad de la fluorescencia de los QD es afectada en mayor medida que el tiempo de vida de la excitación de los mismos.

El tiempo de vida promedio de los QD's con diámetro de 3.20 nm es 2.26 veces mayor que el tiempo de vida promedio de los QD's con diámetro de 4.75 nm. Esto se debe a que la constante radiativa en los QD's pequeños es menor que en los QD's más grandes, lo cual hace que la emisión sea un proceso menos favorable en los QD's de 3.20 nm y por lo tanto, más lento. De acuerdo a la ecuación 50, la constante radiativa es proporcional al coeficiente de absorptividad molar. El coeficiente de absorptividad molar para la transición de menor energía en los QD's de 4.75 nm ($3.25 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) es mayor al de los QDs de 3.20 nm ($1.84 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), lo cual justifica que la constante radiativa sea más pequeña en los QD's de 3.20 nm y que el tiempo de decaimiento observado sea más lento en estos QD's que para los QD's de 4.75 nm.

En ambos tipos de QD's, el componente rápido es el más afectado por la presencia de la CG. Debido a que este es el componente asociado a la relajación radiativa intrínseca de los QD's y a la falta de información sobre los estados originados por defectos, nos centraremos en el componente más rápido para nuestro análisis. Comparando el efecto de la CG en el componente más rápido, dicho componente se ve más afectado en el caso de los QD's con emisión en 560 nm. La constante radiativa en los QD's de 3.20 nm es menor que la de los QD's de 4.75 nm, lo cual permite que el canal de transferencia de energía pueda competir de manera más eficiente con la emisión radiativa en el caso de los QD's de 3.20 nm.

La teoría de Förster predice que la eficiencia de la transferencia de energía es proporcional al rendimiento cuántico del donador, al traslape entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor e inversamente proporcional al tiempo de vida del estado excitado del donador. De acuerdo a este mecanismo, se esperaría que la eficiencia de la transferencia de energía se vea más favorecida en el caso del sistema $QD_{610} - CG$. Sin embargo, la eficiencia de la

transferencia de energía es muy similar para los dos tipos de QD's empleados y es de 90 % cuando hay 5 moléculas de CG presentes, en promedio, por cada QD. Además, el componente rápido se ve más afectado en los QD's₅₆₀ que en los QD's₆₁₀, lo cual es opuesto a lo predicho a la teoría de Förster ya que el rendimiento cuántico y el traslape espectral entre la emisión del QD y el espectro de absorción de la CG es mayor en el caso de los QD's de 4.75 nm. Desviaciones de la teoría de Förster han sido observadas en otros sistemas QD-pigmento^{27,28}.

De acuerdo a la teoría de Förster, el efecto de la presencia de un aceptor tiene un efecto de la misma magnitud en los tiempos de decaimiento del donador y en la intensidad de la fluorescencia del mismo. Sin embargo, en los dos tipos de QD's empleados la intensidad de la fluorescencia de los QD's se ve afectada de manera más drástica que los tiempos de vida de sus respectivos estados excitados. Es posible detectar emisión de ambas especies de QD's incluso en la presencia de agregados desordenados adsorbidos a la superficie mediante la técnica de TCSPC pero no en el espectro de fluorescencia.

4.5 Participación de estados electrónicos superiores del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ en el proceso de transferencia de energía

Cálculos teóricos han predicho que varios estados excitados dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ pueden transferir energía a un aceptor²¹. Nuestra hipótesis para explicar la diferencia observada entre el abatimiento de la fluorescencia en experimentos tipo continuo (adquiridos en el fluorímetro) y el tiempo de vida del estado excitado de los QD's debido a la presencia de la CG es que los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ están involucrados en el proceso de transferencia de energía. La intensidad de la fluorescencia se ve más afectada que los tiempos de vida debido a que los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ transfieren energía de excitación a la CG mientras la conversión interna en el excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ hacia los estados $F = \pm 1^L$ y $F = \pm 2$, lo cual resulta en una disminución de los estados $F = \pm 1^L$ que son poblados y que pueden emitir o transferir energía. Para demostrar que la población del estado $F = \pm 1^L$ disminuye en presencia de la CG, se midió la intensidad de la curva de decaimiento a $t = 0$ del estado excitado de los QD's con diámetro de 4.75 nm con 0, 1, 2, 3, 4 y 5 equivalentes de CG manteniendo el tiempo de integración constante* (500 s) en el equipo de conteo de fotones correlacionado en tiempo (Figura 18). Se observa un efecto similar al observado con la intensidad de la emisión de la CG en el espectro de fluorescencia, la intensidad de la curva de decaimiento, proporcional a la concentración de QD's en el estado $F = \pm 1^L$, disminuye drásticamente con la presencia de la CG.

*Lapso de tiempo empleado para registrar fotones individuales provenientes de una especie fluorescente.

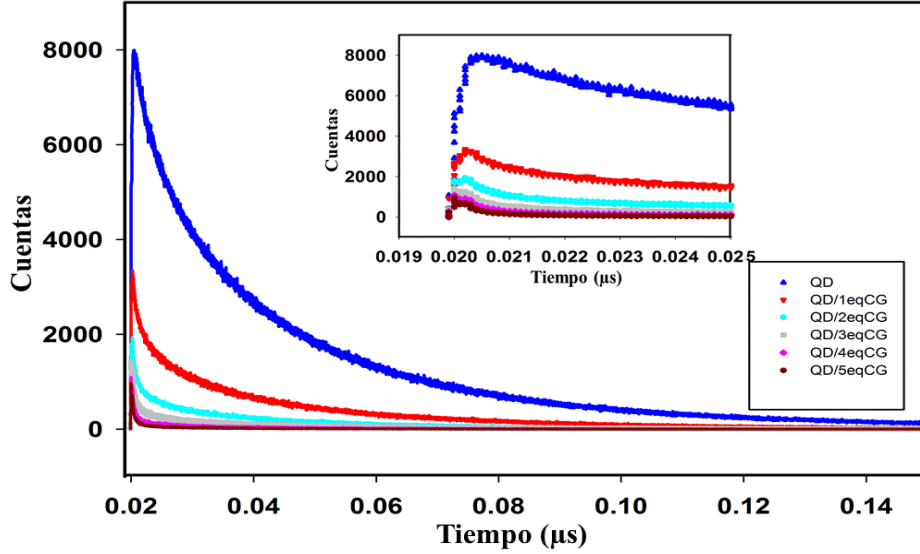


Figura 18. Curvas de decaimiento de QD₆₁₀ (azul) y de conjugados QD/CG obtenidas a tiempo de integración constante (500 segundos). La intensidad de la curva de decaimiento disminuye drásticamente con el incremento de la concentración de CG.

La CG induce la presencia de una canal de desactivación que compite con la conversión interna dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$. La energía de excitación es transferida a la CG desde los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ antes de que la relajación por conversión interna hacia el estado $F = \pm 1^L$ tenga lugar. Por esta razón, el número de estados $F = \pm 1^L$ que son poblados es menor cuando la CG está presente (Figura 19). Los tiempos de vida del estado $F = \pm 1^L$ en los dos tipos de QD's empleados en este estudio son abatidos presencia de la CG (Tablas 3 y 4). Por lo tanto, el estado $F = \pm 1^L$ también está involucrado en el proceso de transferencia de energía. De lo anterior, se puede concluir que el tiempo de vida medido viene dado por aquellos pares QD-CG en los cuales no ocurrió la transferencia de energía desde los estados $F = 0^U, \pm 1^U$ y $\pm 1^L$.

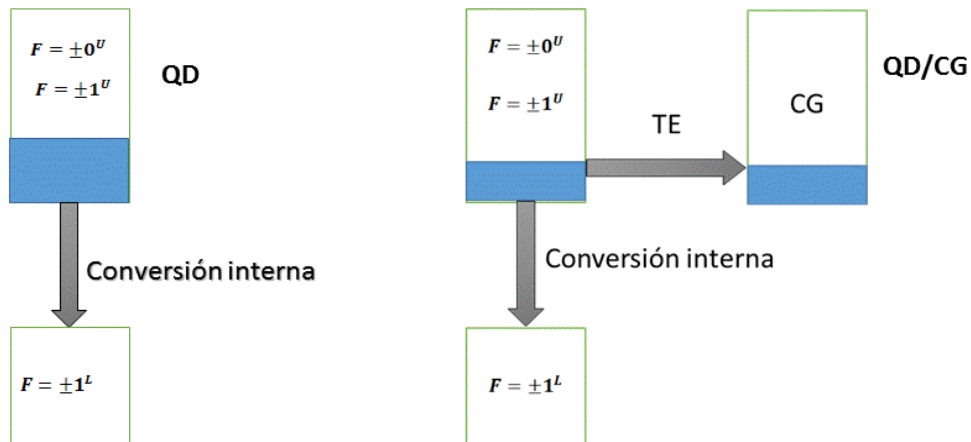


Figura 19. Los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$ transfieren energía a la CG. La cantidad de estados $F = \pm 1^L$ que son poblados es menor cuando la CG está presente.

Como trabajo a futuro se llevarán a cabo experimentos empleando la técnica de suma de frecuencias. Con esta técnica es posible observar procesos que ocurren en una escala de tiempo de femtosegundos, lo cual permitirá medir el tiempo de conversión interna hacia y dentro del excitón $1S_{3/2}(h) - 1S(e)$ y estudiar el efecto de la presencia de la CG en dicho tiempo. Se espera que el tiempo en el cual el estado emisor $F = \pm 1^L$ es poblado disminuya debido a la competencia cinética entre la conversión interna y la transferencia de energía desde los estados $F = 0^U$ y $F = \pm 1^U$. Otro resultado esperado es que la intensidad de la curva de decaimiento a $t = 0$ disminuya debido a la presencia de la CG ya que la cantidad de estados $F = \pm 1^L$ que serán poblados y detectados será menor. Con estos experimentos, se espera corroborar el mecanismo propuesto.

Capítulo 5

Conclusiones

Con base al análisis de los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron QD's de CdSe de dos diferentes tamaños (3.2 y 4.75 nm), los cuales se caracterizaron a través de sus espectros de absorción y fluorescencia.
- Se llevó a cabo la síntesis de conjugados QD-CG. Los QD's inducen la desagregación de las moléculas de CG en solución. Es posible observar la existencia de tres diferentes especies a diferentes proporciones QD/CG: monómeros y dímeros de CG en solución, agregados de CG adsorbidos a la superficie de las nanopartículas y finalmente, monómeros de CG adsorbidos a la superficie de los QD's.
- La absorptividad molar de los monómeros de CG adsorbidos a la superficie de los QD's es menor (72%) que la absorptividad molar de los monómeros de CG en solución.
- Se demostró que existe transferencia de energía de los QD's a las moléculas de CG. Esta transferencia de energía ocurre de manera casi instantánea desde los estados $F = 0^U$, $F = \pm 1^U$ y $F = \pm 1^L$ antes de que este último entre en equilibrio térmico con el estado $F = \pm 2$.
- La eficiencia de la transferencia de energía es superior al 90% cuando hay 5 moléculas de CG por cada QD. Esto sucede con los dos tipos de QD's empleados.
- La transferencia de energía en nuestro sistema no sigue un comportamiento tipo Förster. Ambos tipos de QD's se ven afectados de manera similar por la presencia de la CG.

6. Referencias

1. Christopher M. Lemon, Peter N. Curtin, Rebecca C. Somers, Andrew B. Greytak,, Ryan M. Lanning, Rakesh K. Jain, Mounqi G. Bawendi, and Daniel G. Nocera. Metabolic Tumor Profiling with pH, Oxygen, and Glucose Chemosensors on a Quantum Dot Scaffold. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 1900–1915.
2. Jiong Ma, Ji-Yao Chen, Mopelola Idowu, and Tebello Nyokong. Generation of Singlet Oxygen via the Composites of Water-Soluble Thiol-Capped CdTe Quantum Dots Sulfonated Aluminum Phthalocyanines. *J. Phys. Chem. B, Vol. 112, No. 15, 2008.*
3. Achermann, M.; Petruska, M. A.; Koleske, D. D.; Crawford, M. H.; Klimov, V. I. Nanocrystal-based light-emitting diodes utilizing high-efficiency nonradiative energy transfer for color conversion. *Nano Lett.* 2006, 6, 1396.
4. Coe-Sullivan, S.; Steckel, J. S.; Woo, W.-K.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting- *AdV. Funct. Mater.* 2005, 15, 1117.
5. Montali, A.; Bastiaansen, G.; Smith, P.; Weder, C. Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications *Nature (London)* **1998**, 392, 261.
6. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 145–153.
7. Timothy Jamieson, Raheleh Bakhshi, Daniela Petrova, Rachael Pocock, Mo Imani, Alexander M. Seifalian. Biological applications of quantum dots. *Biomaterials* 28 (2007) 4717–4732.
8. Camilla Lelii, Mounqi G. Bawendi, Paolo Biagini, Po-Yen Chen, Marcello Crucianelli, Julio M. D'Arcy, Francesco De Angelis, Paula T. Hammond and Riccardo Poc. Enhanced photovoltaic performance with co-sensitization of quantum dots and an organic dye in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 18375–18382.*
9. Matsui, M.; Hashimoto, Y.; Funabiki, K.; Jin, J.-Y.; Yoshida, T.; Minoura, H. Application of near-infrared absorbing heptamethine cyanine dyes as sensitizers for zinc oxide solar cell. *Synth. Met.* 2005, 148, 147–153.
10. Requena, A.; Zuñiga, J. Espectroscopia. Pearson Prentice Hall: Madrid, 2004.

11. Parson, W. W. Modern Optical Spectroscopy: With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry. Springer, 2007.
12. Lacowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third ed.; Springer. New York, 2006.
13. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys* 1953, 21, 836-850.
14. Saini, S. Singh, H.; Bagchi, B. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) in chemistry and biology: Non-Förster distance dependence of the FRET rate. *J Chem Sci* 2006, 118, 23-35.
15. Robert J. Silbey, Robert A. Alberty, Mounji G. Bawendi. Physical Chemistry. Wiley, 2005.
16. Klimov I. Victor. Nanocrystal Quantum Dots. CRC Press, 2010.
17. Wang. H.; Mello C.; Meijerink A; Glasbeek M. Ultrafast Exciton Dynamics in CdSe Quantum Dots Studied from Bleaching Recovery and Fluorescence Transients. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 733-737.
18. Hannah D.; Dunn N.; Ithurria S.; Talapin D.; Chen L.; Pelton M.; Schatz G.; Schaller R. Observation of Size-Dependent Thermalization in CdSe Nanocrystals Using Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177403
19. Gong. K.; Zeng. Y.; Kelley D.; Extinction Coefficients, Oscillator Strengths, and Radiative Lifetimes of CdSe, CdTe, and CdTe/CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 20268-20279.
20. O'Connor, D. Time-correlated single photon counting. Elsevier Science: 1984
21. Tamura H.; Mallet J.; Oheim M.; Burghardt I. Ab Initio Study of Excitation Energy Transfer between Quantum Dots and Dye Molecules. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (18), pp 7548–7552.
22. Qu L.; Peng X. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 124, No. 9, 2002.

23. McArthur E.; Godbe J.; Tice D.; Weiss. E. A Study of the Binding of Cyanine Dyes to Colloidal Quantum Dots Using Spectral Signatures of Dye Aggregation. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 6136–6142
24. Jasieniak J.; Smith L.; Van Embden J.; Mulvaney P.; Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 19468–19474.
25. Berlepsch, H. V.; Bottcher, C. Cryo-transmission electron microscopy reveals mesoscopic H- and J-aggregates of near infrared cyanine dyes. *J. Photochem. Photobiol. A* 2010, 214, 16–21.
26. Dekhtyar, M. L.; Rozenbaum, V. M. Davydov splitting in the electronic spectrum of polymethine dye aggregates. *J. Struct. Chem.* 1995, 36, 167–170.
27. Dayal S., Burda C. Surface Effects on Quantum Dot-Based Energy Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7977-7981.
28. Shivkumar M., Adarsh K, Inamdar S. Quantum dot based FRET to cresyl violet: Role of surface effects. *Journal of Luminescence* 143 (2013) 680–686.
29. FluoFit. Global Fluorescence Decay Data Analysis Software. User's Manual and Technical Data. Version 4.2. PicoQuant.