



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA LEY DE LA BRECHA
ENERGÉTICA ENTRE ESTADOS ELECTRÓNICOS SUPERIORES EN
COMPUESTOS POLIMETÍNICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

MARIO GONZÁLEZ GUTIÉRREZ



AÑO 2017

CIUDAD UNIVERITARIA, CDMX



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

VOCAL: Profesor: CARLOS AMADOR BEDOLLA

SECRETARIO: Profesor: JORGE PEÓN PERALTA

1er. SUPLENTE: Profesor: GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ

2° SUPLENTE: Profesor: JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA LÁSER, INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:
DR. JORGE PEÓN PERALTA

SUPERVISOR TÉCNICO:
M. en C. LUIS GUTIÉRREZ ARZALUZ

SUSTENTANTE (S):
MARIO GONZÁLEZ GUTIÉRREZ

A Jorge, a mi colega y a mi tío Memo.

“EVERY ONE OF US HAS TWO ENDS... ONE TO SIT ON...

AND THE OTHER TO THINK WITH...

YOUR SUCCESS DEPENDS UPON WHICH END YOU USE THE MOST...

IT’S A CASE OF HEADS YOU WIN TAILS YOU LOSE”

--UNKNOWN

AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por el apoyo de financiamiento a los proyectos:

Ciencia Básica: 220392

Fronteras de la Ciencia: 179

Ayudante SIN III: 13299

A DGTIC UNAM por el proyecto: SC16-1-IR-38

RESUMEN

En el grupo de investigación del Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química, UNAM, estamos interesados en el potencial tecnológico de sistemas químicos con base en la dinámica de sus Estados Electrónicos Excitados (EEE). Este potencial depende en gran medida de los tiempos de vida de los estados excitados superiores que, en general, son del orden de 10^{-14} s. Esto se debe a que los EEE superiores de sistemas químicos orgánicos se desactivan mediante un mecanismo no radiativo conocido como Conversión Interna (CI) cuya constante cinética (k_{CI}) es del orden de 10^{14} s⁻¹. Para poder aprovechar la energía presente en estos estados electrónicos, en específico del estado S_2 , es necesario encontrar sistemas químicos con constantes de desactivación por CI con, por lo menos, dos órdenes de magnitud menores para que otros mecanismos de desactivación puedan competir con éste.

Por tal motivo, en nuestro grupo se han estudiado compuestos polimetínicos conocidos como cianinas. Éstas cuentan con una cadena de número impar de carbonos —delimitada por grupos terminales que contienen nitrógeno— a la que corresponde una estructura electrónica definida por un número impar de orbitales p_z y un número par de electrones π . Esto les confiere, a algunas de éstas, características espectroscópicas únicas relacionadas con la diferencia de energía —en adelante Brecha Energética— entre sus EEE superiores (S_n , $n > 1$) y el primer estado excitado (S_1). Lo que implica constantes cinéticas de CI pequeñas ($k_{CI} < 10^{14}$ s⁻¹) para la transición $S_2 \rightarrow S_1$, por lo tanto, un tiempo de vida para el estado S_2 atípicamente largo y, en consecuencia, la posibilidad de aprovechar la energía de este estado a través de un canal alternativo de desactivación, en otras palabras, poseen **Potencial**

Tecnológico. Por lo tanto, es importante generar modelos computacionales capaces de predecir este tipo de propiedades con el fin de reducir tiempo y costos de experimentación.

Se ha encontrado un conjunto de cianinas que siguen la llamada **Ley de la Brecha Energética** a partir de modificaciones estructurales como, por ejemplo, el aumento del tamaño en su cadena polimetínica. Esta ley relaciona la constante de conversión interna, k_{CI} , con la Brecha Energética entre los estados electrónicos excitados involucrados en dicho proceso. Además, a través del formalismo matemático de Englman-Jortner, nos ofrece una primera aproximación en la predicción de nuevas cianinas con potencial tecnológico.

Como consecuencia, se propusieron dos protocolos computacionales para predecir los valores de constantes de conversión interna en moléculas cianinas, los cuales se validaron mediante la comparación con estudios experimentales realizados con 9 cianinas en disolución en etanol. La alternativa más prometedora para el cálculo de k_{CI} , evaluada en este trabajo, tiene un valor promedio de error en la predicción de la Brecha Energética de 7.93 % y la progresión de éste —al utilizar el formalismo de Englman-Jortner— coincide con el error experimental de 10 %. Las constantes k_{CI} que se calcularon son del orden de $10^{10-12} \text{ s}^{-1}$ a diferencia de las constantes obtenidas experimentalmente del orden de $10^{11-13} \text{ s}^{-1}$.

La diferencia de energías de absorción resultó ser la mejor aproximación para calcular la Brecha Energética entre los EEE S_1 y S_2 de las cianinas estudiadas. Con base en estos resultados se definió, además,

un criterio de aceptación para aceptar o descartar el potencial tecnológico de una cianina a partir del concepto de rendimiento cuántico de un posible canal de aprovechamiento de la energía del estado S_2 .

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

- 2QC** Grupo de moléculas cianinas con grupo terminal quinolil unido al puente polimetínico en la posición 2 respecto del nitrógeno.
- 2QC3** Cianina del grupo 2QC con 3 átomos de carbono en el puente polimetínico.
- 2QC5** Cianina del grupo 2QC con 5 átomos de carbono en el puente polimetínico.
- 4QC** Grupo de moléculas cianinas con grupo terminal quinolil unido al puente polimetínico en la posición 4 respecto del nitrógeno.
- 4QC3** Cianina del grupo 4QC con 3 átomos de carbono en el puente polimetínico.
- 4QC5** Cianina del grupo 4QC con 5 átomos de carbono en el puente polimetínico.
- BEM** *Boundary Element Method*. Método de elemento de frontera, es un método de integración numérica.
- CES** Cruce Entre Sistemas.
- CI** Conversión Interna.
- CI-TC7** Cianina del grupo TC con 7 átomos de carbono en el puente polimetínico funcionalizado con un átomo de Cloro en la posición central y un grupo propilo que cierra un ciclo.
- DFT** *Density Functional Theory*. Teoría de los funcionales de la densidad.
- $E_{S_2} - E_{S_1}$ Diferencia de energía entre estados electrónicos S_2 y S_1 .
- EEE** Estados Electrónicos Excitados.

- EPI** Estado Polimetínico Ideal.
- F_R** *Reaction Field*. Campo de reacción.
- HOMO** *Highest-energy Occupied Molecular Orbital*. Orbital molecular ocupado de mayor energía.
- $h\nu$** Fotón.
- IEFPCM** *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model*. Modelo de medio continuo polarizable con formalismo de ecuaciones integrales, es un método de integración analítico.
- IR** Infrarrojo. Zona del espectro electromagnético que comprende longitudes de onda entre 780 nm y 1 μm .
- IR780** Cianina con 7 átomos de carbono en el puente polimetínico funcionalizado con un átomo de Cloro en la posición central y un grupo propilo que cierra un ciclo. La clave de esta representa la longitud de onda electromagnética a la cual se encuentra su máximo de absorción ($\lambda = 780 \text{ nm}$, Infrarrojo cercano).
- k_{CES}** Constante cinética de cruce entre sistemas.
- k_{CI}** Constante cinética de conversión interna.
- k_{Fluor}** Constante cinética de fluorescencia.
- k_{Fosf}** Constante cinética de fosforescencia.
- k_{RV}** Constante cinética de relajación vibracional.
- LUMO** *Lowest-energy Unoccupied Molecular Orbital*. Molecular orbital desocupado de más baja energía.
- PCM** *Polarizable Continuum Model*. Modelo de medio continuo polarizable.

RV	Relajación vibracional.
S₀	Estado electrónico singulete basal.
S₁	Primer estado electrónico excitado singulete.
S₂	Segundo estado electrónico excitado singulete.
SEP	Superficie de energía potencial.
SS	<i>Specific State.</i> Estado Específico.
T₁	Primer estado electrónico excitado triplete.
TC	Grupo de moléculas cianinas con grupo terminal benzotiazolil.
TC3	Cianina del grupo TC con 3 átomos de carbono en el puente polimetínico.
TC5	Cianina del grupo TC con 5 átomos de carbono en el puente polimetínico.
TC7	Cianina del grupo TC con 7 átomos de carbono en el puente polimetínico.
TDDFT	<i>Time-dependent Density Functional Theory.</i> Teoría de los funcionales de la densidad dependiente del tiempo.
UV	Ultravioleta. Zona del espectro electromagnético que comprende longitudes de onda entre 100 nm y 360 nm.
<i>v</i>	Nivel vibracional.
ϵ	Coeficiente de absortividad molar.
μ	Momento dipolar.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	9
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos particulares	14
3. ANTECEDENTES	17
3.1. Generalidades sobre fotoquímica	18
3.1.1. Procesos radiativos de relajación de estados electrónicos excitados	22
3.1.2. Procesos no radiativos de relajación de estados electrónicos excitados	23
3.1.3. Principio de Franck-Condon	25
3.2. El objeto de estudio	31
3.3. Modelos computacionales	38
3.3.1. Modelo de Medio Continuo Polarizable	41
3.3.2. Corrección de Estado Específico	43
4. METODOLOGÍA	46
4.1. Detalles computacionales	46
4.2. Protocolos de cálculo	47
5. RESULTADOS	57
5.1. Protocolo directo	57
5.2. Protocolo indirecto	60
5.3. Ley de la Brecha Energética	64

6.	CONCLUSIONES	71
7.	REFERENCIAS	73
	ANEXO	76

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la dinámica de los estados electrónicos excitados (EEE) de diversos sistemas químicos ha dado pie al desarrollo de aplicaciones tecnológicas que aprovechan los fenómenos de interacción de la luz con la materia.¹

De acuerdo a la ley de distribución de Boltzmann, las moléculas se encuentran en su estado electrónico de mínima energía a temperatura ambiente —aunque esto no necesariamente es cierto para la distribución de las demás variables que definen la energía total de una molécula, como niveles vibracionales, rotacionales, etc.—. El estado electrónico basal está determinado por una configuración electrónica definida de acuerdo a la estructura de las moléculas. Sin embargo, a partir de perturbaciones en el equilibrio térmico de éstas ocasionadas, por ejemplo, por la interacción con radiación electromagnética, es posible acceder a estados de mayor energía con diferente configuración electrónica, conocidos como Estados Electrónicos Excitados (EEE).²

Cuando un compuesto químico es promovido a cualquiera de sus estados electrónicos excitados, intervienen diferentes mecanismos de decaimiento, los cuales entran en competencia para llevar a la molécula de regreso a su estado de más baja energía. Esta competencia cinética es la responsable, en muchos casos, de que la energía asociada a los estados excitados superiores no sea aprovechada y, por lo tanto, que éstos no tengan utilidad práctica.³ (Ver figura 1.1)

Uno de los mecanismos de decaimiento de los EEE es la conversión interna (CI). En general, para la transición $S_2 \rightarrow S_1$ (*vide infra*), la constante cinética de desactivación por conversión interna (k_{CI}) es muy grande, del orden de 10^{14} s^{-1} lo cual implicaría que el tiempo de vida de un estado S_2 sea de aproximadamente 10 fs.²⁻³ Para aprovechar la energía de un estado electrónico excitado superior, como el S_2 , es deseable que dicha constante sea de 2 o 3 órdenes de magnitud menor. Así el canal alternativo (A) que aprovecharía la energía de dicho estado —ya sea por mecanismos fotoquímicos o fotofísicos como transferencia de energía— puede entrar en competencia con CI, pues su constante cinética (k_A) sería comparable a k_{CI} y en consecuencia tendría potencial tecnológico. A su vez, k_{CI} depende de la diferencia de energía entre los estados electrónicos excitados involucrados, es decir, $\Delta E_{S_2-S_1} = E_{S_2} - E_{S_1}$.¹ Cabe hacer mención que el estado S_1 tiene una constante de CI, k_{CI} ($S_1 \rightarrow S_0$), generalmente más pequeña, por lo que su tiempo de vida es usualmente mayor.

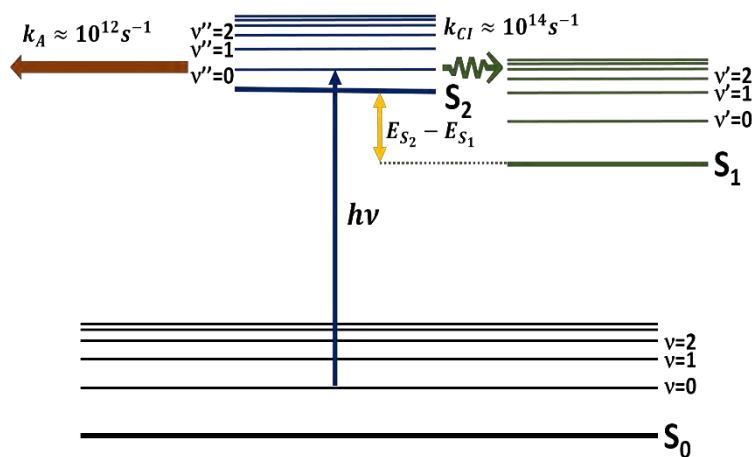


Figura 1.1 Diagrama de Jablonski simplificado (cf. Antecedentes) enfatizando el proceso de conversión interna (k_{CI}) y un posible canal de uso de energía (k_A). Los símbolos S_0 , S_1 y S_2 corresponden a estados electrónicos, mientras que v , v' y v'' a los niveles vibracionales de cada estado electrónico, respectivamente. $E_{S_2} - E_{S_1}$ es la diferencia de energía entre el estado S_2 y S_1 .

El diseño de sistemas adecuados con potencial aplicación tecnológica debe tomar en cuenta el tiempo de desactivación de sus estados excitados superiores como S_2 , es decir, si cualquiera de estos estados tiene un tiempo de vida suficientemente largo —una constante cinética de conversión interna pequeña ($k_{CI} < 10^{14} \text{ s}^{-1}$)— su energía puede utilizarse para alguna aplicación específica. Por lo tanto, es importante generar modelos computacionales capaces de predecir este tipo de propiedades con el fin de reducir tiempo y costos de experimentación. Es decir, se evita la experimentación con un sistema químico a la vez; como estos ensayos se realizan bajo condiciones muy específicas, es preferible un procedimiento computacional que permita una elección justificada sobre algunos compuestos en particular, así se evita un innecesario gasto de tiempo y recursos al realizar experimentos sobre sistemas escogidos heurísticamente.

En el grupo de Espectroscopía Láser del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, estamos interesados en la aplicación tecnológica de sistemas químicos con estados electrónicos excitados superiores (como S_2) con tiempo de vida largo. Por ende, estos sistemas deben satisfacer, entre otros requisitos, el de poseer una constante cinética de desactivación por conversión interna $S_2 \rightarrow S_1$ baja.

Es sabido que existen moléculas orgánicas polimetínicas llamadas cianinas que cuentan con una constante de conversión interna de estados superiores atípicamente baja; además, estudios recientes en el Laboratorio de Espectroscopía Láser¹ han demostrado que algunas de ellas cumplen con un formalismo matemático conocido como Ley de la Brecha Energética entre estados electrónicos excitados, el cual, muestra que la constante cinética de conversión interna (k_{CI}) depende de la

diferencia en energía entre estados electrónicos excitados ($E_{S_2} - E_{S_1}$), esto es, a mayor diferencia de energía, menor constante de conversión interna (cf. Antecedentes).²

Las moléculas polimetínicas tipo cianina son compuestos orgánicos altamente insaturados que poseen dos grupos terminales generalmente aminoaromáticos o aminoalifáticos conectados por una estructura de enlaces dobles conjugados, a través de la cual, se estabiliza una carga neta positiva por deslocalización electrónica.⁴ El subconjunto del espacio químico al que pertenecen este tipo de moléculas es prácticamente infinito, por lo que estudiar cada una de ellas de manera experimental resulta imposible. Por tal motivo, es imprescindible el uso de métodos computacionales para predecir las propiedades de un conjunto finito de éstas y con ello agilizar su estudio a través de procesos de eliminación.

La ley de la Brecha Energética nos ofrece una primera aproximación en la predicción de un sistema cianina con una diferencia de energía entre sus estados excitados S_2 y S_1 tal que resulte en una constante de conversión interna k_{CI} lo suficientemente baja para que el estado excitado S_2 tenga potencial tecnológico, entendido éste como la posibilidad de aprovechar la energía de este estado electrónico debido a su tiempo de vida largo.

Ahora bien, los doctores Gabriel Cuevas y Fernando Cortés, investigadores del Instituto de Química y autores de, entre otras obras, *Introducción a la Química Computacional*, sostienen que:

“Cuando un modelo es capaz de reproducir los resultados conocidos, entonces se le puede emplear para predecir propiedades de otros sistemas”.⁵

Por lo tanto, la búsqueda de un protocolo *in silico* que sea capaz, en principio, de reproducir los resultados experimentales de la brecha energética entre los estados electrónicos excitados de una serie de compuestos cianinas, aportará entonces la correspondiente metodología con el *suficiente* poder predictivo para estudiar diferentes compuestos tipo cianina en aras de agilizar la posible aplicación tecnológica de las mismas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de dos protocolos computacionales para reproducir los datos experimentales de las energías relativas de los estados electrónicos excitados (EEE) S_1 y S_2 en moléculas tipo cianina, obtenidos éstos por el grupo de investigación del Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química.

Con esto se podrá verificar el potencial tecnológico —la posibilidad de aprovechar la energía del estado electrónico excitado singulete S_2 debido a su tiempo de vida relativamente largo consecuencia de una constante cinética de conversión interna k_{CI} suficientemente baja— de moléculas cianinas a partir de la *Ley de la Brecha Energética* que relaciona la constante k_{CI} con la diferencia de energía entre los estados electrónicos S_1 y S_2 ($\Delta E_{S_2-S_1}$). Lo anterior con el fin de aprovechar al protocolo de cálculo con mejor desempeño en la predicción de la brecha energética para otras cianinas.

2.2 Objetivos particulares

1. Calcular las conformaciones de mínima energía para 9 moléculas tipo cianina con variaciones en la longitud de la cadena polimetínica y los grupos aminoaromáticos terminales usando Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) y un

modelo de solvatación de Continuo Polarizable (PCM, por sus siglas en inglés).

2. Calcular las energías de transición vertical para los estados excitados singuletes S_1 y S_2 de las moléculas antes mencionadas empleando Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT, por sus siglas en inglés) y el mismo modelo de solvatación.
3. Calcular la Brecha Energética entre los estados excitados S_2 y S_1 ($\Delta E_{S_2-S_1} = E_{S_2} - E_{S_1}$) de las cianinas estudiadas con base en los datos obtenidos.
4. Comprobar la precisión de los datos obtenidos *in silico* calculando el sesgo de éstos con respecto a los datos experimentales para seleccionar, de entre dos metodologías, aquella con el protocolo que tenga el mejor desempeño para calcular $\Delta E_{S_2-S_1}$. Aplicar un algoritmo de ajuste o corrección de ser necesario.
5. Calcular, con base en el formalismo matemático de Englman-Jortner, la constante cinética de Conversión Interna (k_{CI}) para la transición $S_2 \xrightarrow{h\nu} S_1$ de cada una de las cianinas estudiadas a partir de los valores calculados —por el protocolo con mejor desempeño— de la Brecha Energética entre sus estados excitados ($E_{S_2} - E_{S_1}$).

6. Comprobar que los datos calculados siguen la **Ley de la Brecha Energética** mediante la gráfica correspondiente $\log k_{CI}$ vs $\Delta E_{S_2-S_1}$ al comparar su coeficiente de determinación con aquel de la gráfica obtenida con los datos experimentales correspondientes.

7. Definir un criterio de aceptación que permita evaluar el potencial tecnológico de otras cianinas con base en el cálculo de su $\Delta E_{S_2-S_1}$.

3. ANTECEDENTES

En este capítulo se exponen brevemente los conceptos que fungen como auxiliares en la construcción del argumento principal de la presente investigación. Se empieza con la descripción de los fenómenos involucrados en la dinámica de los estados electrónicos excitados (cf. 3.1 Generalidades de fotoquímica). Dentro de este apartado cabe destacar la exposición del proceso más relevante en este trabajo que es el de *Conversión Interna*, su descripción mecánico-cuántica y cómo se relaciona con la Ley de la Brecha Energética (cf. 3.1.3 Principio de Franck-Condon).

Se describe luego el objeto de estudio, es decir, qué son las cianinas y cuáles son las protagonistas de esta investigación; se presentan, por tanto, los datos espectroscópicos más importantes a partir de los cuales se realizan los cálculos correspondientes. (cf. 3.2 El objeto de estudio).

Por último, se mencionan los modelos computacionales que se tomaron en cuenta para el cálculo de las energías relativas de los EEE S_2 y S_1 de las cianinas estudiadas. Esta sección incluye una breve descripción del nivel de teoría, el modelo de solvatación y la denominada corrección de Estado Específico (SS, por sus siglas en inglés) utilizadas en los protocolos de cálculo propuestos (cf. 3.3 Modelos computacionales).

3.1 Generalidades sobre fotoquímica

La fotoquímica es la rama de la química dedicada al estudio de la interacción de la luz —de las regiones ultravioleta (UV) y visible del espectro electromagnético— con la materia. Los fenómenos involucrados en este tipo de interacción incluyen la promoción de un sistema químico a un estado electrónico de mayor energía con respecto a su estado basal cuando éste absorbe, por lo menos, un fotón y los diferentes mecanismos de relajación del sistema. En consecuencia, el objeto de estudio de la fotoquímica son los estados electrónicos excitados (EEE) y la dinámica de sus procesos de decaimiento.³

La figura 3.1 muestra un diagrama de Jablonski, el cual ilustra los procesos fotofísicos involucrados en la dinámica de relajación de los EEE.

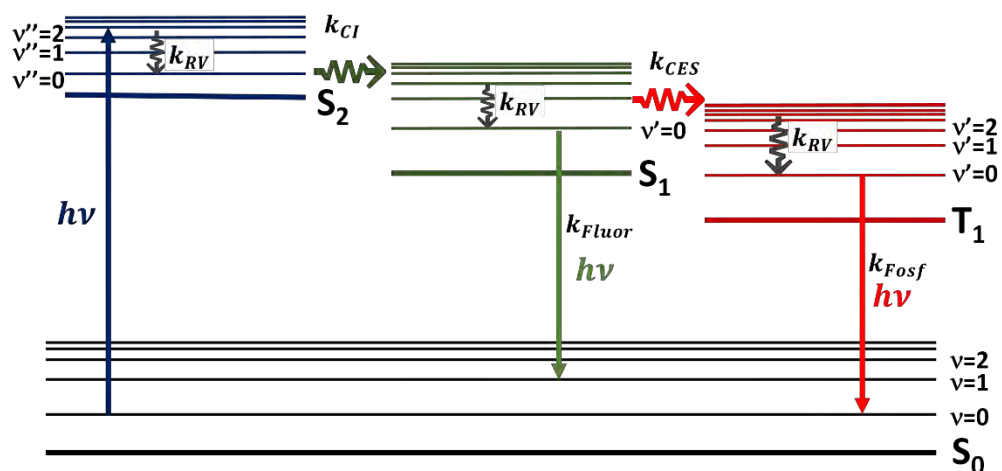


Figura 3.1 Diagrama de Jablonski, representa la dinámica de relajación de los estados electrónicos excitados (EEE); S_0 , S_1 , S_2 y T_1 son los estados electrónicos, siendo el estado S_0 el estado basal. Cada uno de éstos contiene una serie de niveles vibracionales (v). Los procesos de desactivación se representan con k_i , la constante cinética de cada proceso i . $h\nu$ representa un fotón.

En el diagrama, la superficie de energía potencial de cada uno de los estados electrónicos S_0 , S_1 , S_2 y T_1 queda representada como una línea gruesa; mientras que los niveles vibracionales, contenidos en cada uno de estos estados, aparecen como líneas delgadas. La nomenclatura de tipo enumerativo² —utilizada en el diagrama— muestra cada estado electrónico con la letra que representa su multiplicidad de espín debido a su correspondiente configuración electrónica. Los niveles vibracionales se denotan con la letra v . Las flechas rectas representan transiciones verticales y se utilizan para denotar los procesos de absorción (Figura 3.1 flecha azul) y emisión de fotón —*i.e.* procesos radiativos como la fluorescencia o la fosforescencia— (Figura 3.1 flechas verde y roja). Por otro lado, las flechas onduladas representan procesos no radiativos (no hay emisión de fotón).

Para que una molécula consiga la configuración electrónica de un estado excitado, debe cumplir con ciertas condiciones conocidas como **Reglas de Selección**²; por ejemplo, si el fotón absorbido tiene la misma energía que la diferencia de energía entre el estado basal de la molécula y el estado excitado destino, se cumple la **Condición de Resonancia de Bohr**³. Otros ejemplos de Reglas de Selección son la regla de espín, el principio de Franck-Condon (*vide infra*), reglas de simetría, etc.²⁻³; éstas definen si una transición es **permitida** o no, es decir, si existe una mayor o menor probabilidad de que se lleve a cabo ésta siendo el resultado un mayor o menor coeficiente de absortividad molar, ϵ .¹

La regla de selección con mayor restricción para transiciones radiativas es la **Regla de Espín**, que establece que una transición es permitida cuando la multiplicidad de espín de la configuración electrónica del estado final es la misma que la del estado inicial. Como el estado basal

de moléculas de capa cerrada tiene configuración de singulete, los estados electrónicos superiores de éstas, alcanzados mediante una transición vertical, son singuletes².

Una molécula alcanza su estado electrónico excitado, por ejemplo, promoviendo un electrón de un orbital HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía, por sus siglas en inglés) a un orbital LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía, por sus siglas en inglés) en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-18} s; mientras que la relajación de la molécula por parte de los núcleos atómicos que la componen ocurre en otra escala de tiempo ($\sim 10^{-12}$ s).² Por lo tanto, la configuración **geométrica** de la molécula en su estado inicial es la misma que la del estado final. Este razonamiento es parte del **Principio de Franck-Condon** y será explicado más adelante con mayor detalle.

Es importante destacar que todos los procesos ilustrados en la figura 3.1 tienen, en principio, la misma posibilidad de ocurrir. Esto significa que, una vez que se ha alcanzado un estado electrónico excitado, el sistema químico es capaz de disipar el exceso de energía a través de cualquiera de estos procesos. Al final, la diferencia que se observa en la distribución de población de moléculas siguiendo los diferentes caminos de desactivación depende de la constante cinética de cada proceso.

Una forma de cuantificar ésto, es a través del **Rendimiento Cuántico²** (Φ_i) que se define como el cociente entre el número de moléculas n_A siguiendo un proceso i dividido por el número de fotones absorbidos $n_{h\nu}$:

$$\Phi_i = \frac{n_A}{n_{hv}}. \quad (1)$$

Por otro lado, en sistemas que cumplen la *Ley de Stark-Einstein*, es decir, aquellos que sólo absorben un cuanto de luz por molécula³, se puede expresar el cociente anterior con base en el número de moléculas en un estado excitado ya que será proporcional al número de fotones absorbidos. Este cociente se conoce como *Eficiencia* (η_i) y está definido con base en la población de moléculas en el estado precursor al proceso i . Es decir, es el número de moléculas que siguen un proceso específico i (n_i) entre el número de moléculas que se encuentran en el estado precursor A^* .²

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_{A^*}}. \quad (2)$$

Esta expresión se puede reescribir tomando en cuenta las constantes cinéticas de los procesos involucrados y, en consecuencia, se puede interpretar como la probabilidad de que cualquier molécula genere el producto definido por el proceso i , esto es,

$$\eta_i = \frac{k_i}{k_i + \sum_j k_j}. \quad (3)$$

Ahora bien, la eficiencia se puede relacionar con el rendimiento cuántico a través de la última expresión y se puede demostrar que:

$$\Phi_i = \frac{k_i}{k_i + \sum_j k_j} \quad (4)$$

3.1.1 Procesos radiativos de relajación de estados electrónicos excitados

Los procesos radiativos de desactivación de estados electrónicos excitados son aquellos que se distinguen por la emisión de un fotón.¹⁻³ (Figura 3.1) Éstos se dividen en:

- a) Fluorescencia. Se refiere a la emisión de un fotón desde un estado electrónico excitado, generalmente del estado singulete de menor energía (S_1), conocido como *Estado fluorescente*. Como el estado inicial tiene la misma multiplicidad que el estado final (S_0) se trata de un proceso en el que no cambia la multiplicidad de espín. Tiene constantes cinéticas (k_{Fluor}) del orden de 10^9 a 10^8 s⁻¹, lo que corresponde a intervalos de tiempo de entre 10^{-8} y 10^{-9} s. Se puede calcular el rendimiento cuántico de la fluorescencia a través de la expresión:

$$\Phi_{Fluor} = \frac{k_{Fluor}}{k_{Fluor} + k_{CES} + k_{CI}}$$

- b) Fosforescencia. Es un proceso de decaimiento del estado electrónico excitado T_1 al estado basal (S_0). En este caso se produce un cambio en la multiplicidad de espín de las configuraciones electrónicas de los estados involucrados. A

diferencia de la fluorescencia, este proceso tiene constantes cinéticas (k_{Fosf}) varios órdenes de magnitud menores que las de fluorescencia, 10^6 a 10^{-1} s $^{-1}$, por lo que ocurre en tiempos mucho mayores, 10^1 a 10^{-6} s.

3.1.2 Procesos no radiativos de relajación de estados electrónicos excitados

Son aquellos procesos de desactivación en los que no interviene la emisión de un fotón.¹⁻³ Entre ellos se encuentran:

- a) Conversión Interna (CI). Es un proceso de transición isoenergética —con respecto a los niveles vibracionales de cada estado electrónico— entre estados con la misma multiplicidad de espín, depende del acoplamiento entre estados electrónicos (*vide infra*). Las constantes cinéticas más grandes para este proceso son aquellas que involucran EEE superiores S_n , $n > 1$ como $S_n \xrightarrow{CI} S_1$ o $T_n \xrightarrow{CI} T_1$. En estos casos, la constante cinética de conversión interna (k_{CI}) es del orden de 10^{14} s $^{-1}$, es decir, ocurre en intervalos de tiempo de decenas de femtosegundos (10^{-14} s). Cabe señalar que, debido a la velocidad en que ocurre este fenómeno, la emisión de un fotón a través de fluorescencia o fosforescencia ocurre casi siempre desde el estado electrónico excitado de menor energía, es decir desde S_1 o T_1 , respectivamente. Este enunciado es conocido como la **Regla de Kasha**.⁶

El enunciado anterior implica que los EEE superiores (S_n , $n > 1$) tienen tiempos de vida muy cortos y al mismo tiempo nulo potencial tecnológico, es decir, no es posible aprovechar la energía disponible de estos estados si el sistema químico sigue la regla de Kasha. En consecuencia, sistemas químicos con constantes de conversión interna k_{CI} para la transición $S_2 \rightsquigarrow S_1$ con, por lo menos, dos órdenes de magnitud menor tienen estados electrónicos S_2 con un tiempo de vida atípicamente largo y su energía podría ser aprovechada, en principio, a través de un canal alternativo de desactivación. El rendimiento cuántico de conversión interna es:

$$\Phi_{CI} = \frac{k_{CI}}{k_{Fluor} + k_{CES} + k_{CI}}$$

- b) Cruce entre Sistemas (CES). Es un proceso que involucra EEE de diferente multiplicidad de espín ($S_n \rightsquigarrow T_n$), por lo que tiene, para la gran mayoría de los casos, constantes cinéticas (k_{CES}) varios órdenes de magnitud menores que la conversión interna desde estados excitados superiores, 10^6 a 10^{10} s^{-1} , por lo que ocurre en intervalos de tiempo del orden de 10^{-6} a 10^{-10} s .⁷ El rendimiento cuántico de este proceso se expresa como:

$$\Phi_{CES} = \frac{k_{CES}}{k_{Fluor} + k_{CES} + k_{CI}}$$

Cabe señalar, que La expresión para calcular el rendimiento cuántico de la fosforescencia considera los procesos no radiativos descritos anteriormente y se escribe como:

$$\Phi_{Fosf} = \frac{k_{Fosf}}{k_{CES} + k_{Fosf}} \times \frac{k_{CES}}{k_{Fluor} + k_{CES} + k_{CI}}$$

- c) Relajación Vibracional (RV). Se trata de un proceso de relajación dentro de un estado electrónico que se encuentra vibracionalmente excitado, esto es, involucra niveles vibracionales. Este fenómeno puede ocurrir en disolución y resulta de colisiones con las moléculas del disolvente, por tal motivo, es un proceso bimolecular y su constante cinética (k_{RV}) tiene magnitud del orden de 10^{13} a 10^{10} s⁻¹, con intervalos de tiempo de 10^{-10} s a 10^{-13} s. Cabe señalar que, al considerar el disolvente en exceso, su concentración se mantiene constante y entonces la k_{RV} representa un proceso de pseudo primer orden.

3.1.3 Principio de Franck-Condon

Desde el punto de vista mecánico-cuántico, el *Principio de Franck-Condon* describe cómo ocurre una transición hacia un estado excitado con base en las funciones de onda que representan a cada uno de los estados electrónicos involucrados en ésta.

Tomando en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda total que describe un estado estacionario se puede escribir como:

$$\Psi_{j,v}(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \Psi_j^{\mathbf{Q}}(\mathbf{q})\chi_v^j(\mathbf{Q}). \quad (5)$$

Donde j caracteriza un estado electrónico; mientras que v , un nivel vibracional de dicho estado. \mathbf{q} y \mathbf{Q} , son las coordenadas internas de todos los electrones y núcleos atómicos, respectivamente. $\Psi_j^{\mathbf{Q}}(\mathbf{q})$ es la función de onda electrónica, es decir, una *eigenfunción* del hamiltoniano electrónico definido a partir de una geometría particular \mathbf{Q} . Por último, $\chi_v^j(\mathbf{Q})$ es la función de onda vibracional, *i.e.*, una *eigenfunción* del hamiltoniano vibracional $\hat{H}_{vib}(j, \mathbf{Q})$. Éste está definido para cualquier estado electrónico j -ésimo como un operador que contiene la energía potencial del movimiento de los núcleos atómicos (*i.e.* la suma de las energías de repulsión de los núcleos atómicos y de los electrones).²

Como se mencionó anteriormente, hay una diferencia de escalas de tiempo entre los eventos electrónicos y los eventos nucleares; en otras palabras, el movimiento de los electrones ocurre con una frecuencia típica de $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, mucho más rápido que un evento vibracional $3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Esto implica que un vector de la componente de campo eléctrico de la luz con la frecuencia apropiada para promover una excitación electrónica oscila demasiado rápido como para que los núcleos puedan seguirlo; por lo tanto, la función de onda para el movimiento nuclear ($\chi_v^j(\mathbf{Q})$) es prácticamente la misma inmediatamente después de la transición electrónica.

Las transiciones electrónicas generalmente ocurren desde el nivel vibracional ν de más baja energía en el estado electrónico basal a cualquier estado ν' en el estado electrónico excitado destino. Se puede definir $\langle \chi_{\nu'}^f | \chi_{\nu}^0 \rangle$ como la integral de traslape entre las funciones de onda vibracionales del estado basal (χ_{ν}^0) y del estado excitado f -ésimo ($\chi_{\nu'}^f$). Es evidente que el nivel vibracional del estado excitado cuya función de onda $\chi_{\nu'}^f$ sea lo más similar a la función de onda χ_{ν}^0 del estado electrónico basal ($\lim_{Q' \rightarrow Q} \chi_{\nu'}^f(Q') = \chi_{\nu}^f(Q)$) produce un traslape mayor y en consecuencia una transición más intensa. Se dice de ésta que es una transición *permitida* y se conoce como *transición de Franck-Condon*.⁸

De forma general, durante una transición vertical se tienen dos posibles situaciones que cabe aclarar con base en el principio de Franck-Condon. En el caso ideal, el potencial que gobierna el movimiento nuclear para los estados inicial (Ψ_0) y final (Ψ_f) es similar, es decir, sus superficies de energía potencial (SEP) cuentan con un mínimo en la misma geometría de equilibrio ($Q' = Q$), por lo que los operadores $\hat{H}_{vib}(j, Q)$, para ambos estados, son idénticos; siendo así, las transiciones observadas serán aquellas que cumplan $\langle \chi_{\nu'}^f | \chi_{\nu}^0 \rangle = \delta_{\nu'\nu}$; es decir, transiciones $\nu \rightarrow \nu$. En otras palabras, si se parte del estado $S_0, \nu=0$; se alcanzará con mayor probabilidad la configuración $S_1, \nu'=0$, pero si se parte del estado $S_0, \nu=1$; entonces el EEE destino será $S_0, \nu'=1$ y así sucesivamente donde $\nu' = \nu$. El caso más común es aquel en que los potenciales y geometrías de equilibrio entre los estados involucrados en una transición difieren entre sí.² El cuadrado de las integrales de traslape ($|\langle \chi_{\nu'}^f | \chi_{\nu}^0 \rangle|^2$) es conocido como *Factor de Franck-Condon*^{2-3, 8} y es una medida del grado de traslape entre las funciones involucradas, toma valores entre 0 y 1.

Más arriba se comentó que el proceso de Conversión Interna (CI) depende del acoplamiento entre dos estados electrónicos. Éste también se puede entender con base en el principio de Franck-Condon.

En la Conversión Interna, la transición ocurre entre dos estados electrónicos donde, tomando en cuenta los niveles vibracionales involucrados, el proceso es isoenergético. Así, considerando los casos expuestos para la transición vertical, se puede comprender que hay para CI, en general, tres situaciones que resultan en un determinado grado de traslape ($\langle \chi_v^f | \chi_{v'}^i \rangle$) entre las funciones de onda $\chi_{v'}^i$ del estado inicial con la función de onda χ_v^f del estado final.³ (Figura 3.2)

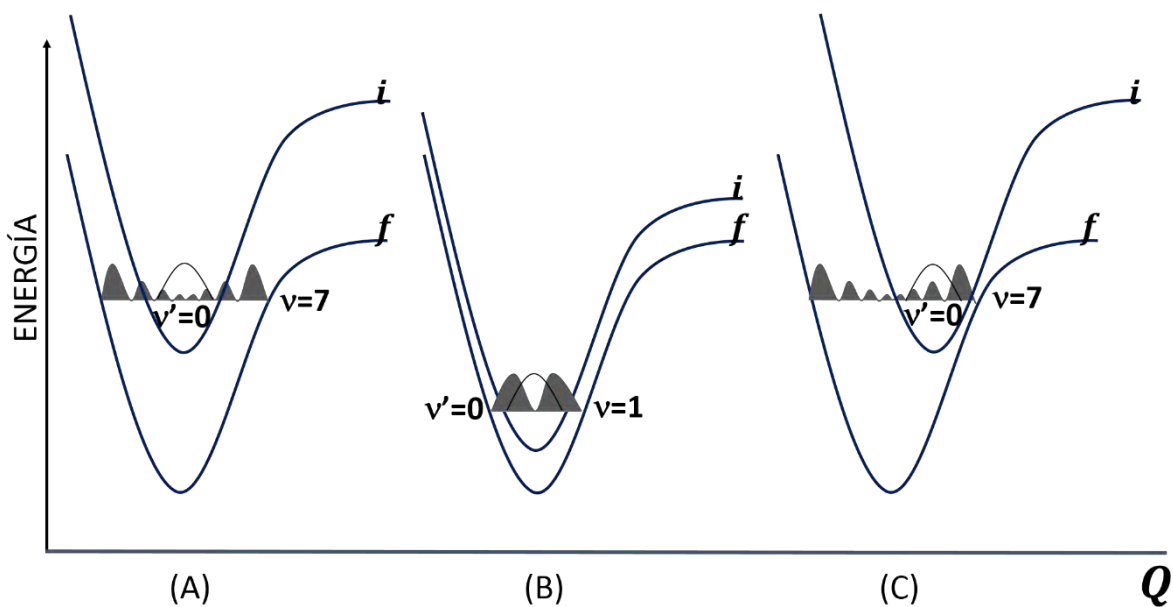


Figura 3.2 Ejemplo de acoplamiento de estados vibracionales para dos superficies de energía potencial ideales. A la izquierda se tiene el caso en que $Q' = Q$, pero la diferencia de energía $\Delta E_{\psi_f - \psi_i}$ es grande, por lo que $|\langle \chi_{v=7}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2$ es pequeña (A). (B) Es el caso en que $Q' = Q$, $\Delta E_{\psi_f - \psi_i}$ es pequeño y por tanto $|\langle \chi_{v=1}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2 \sim 1$. (C) Se tiene $Q' \neq Q$, $\Delta E_{\psi_f - \psi_i}$ grande y, por lo tanto, $|\langle \chi_{v=7}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2$ grande.

En el ejemplo de la figura 3.2, se observan tres posibles casos para la conversión interna. En primer lugar, se tiene una transición entre dos estados con una misma geometría de equilibrio ($\mathbf{Q}' = \mathbf{Q}$). Sin embargo, la diferencia en energía entre éstos ($\Delta E_{\Psi_f - \Psi_i}$) es muy grande, por lo que su respectivo factor de Franck-Condon ($|\langle \chi_{v=7}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2$) es pequeño (Figura 3.2 A). Esto implica que, el estado superior tendrá un tiempo de vida más largo, es decir, al verse reducida la capacidad del sistema a relajarse por conversión interna, la constante cinética respectiva es baja con respecto a los sistemas que siguen la regla de Kasha.

En cambio, en el caso mostrado en la figura 3.2 B, no sólo existe la condición de la misma geometría de equilibrio para ambos estados excitados, además, la diferencia de energía entre éstos es pequeña, por lo que su factor de Franck-Condon es cercano a 1 ($|\langle \chi_{v=1}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2 \sim 1$). Este sería un caso típico de un sistema que cumple con la regla de Kasha, donde $k_{CI} \approx 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

Por último, se observa también el caso en que la diferencia de energía entre estados electrónicos ($\Delta E_{\Psi_f - \Psi_i}$) es grande, lo mismo que su factor de Franck Condon ($|\langle \chi_{v=7}^f | \chi_{v'=0}^i \rangle|^2$) a pesar de que la geometría de equilibrio de ambos estados difiere entre sí ($\mathbf{Q}' \neq \mathbf{Q}$). \mathbf{Q}' coincide, en el ejemplo, con una configuración tal que el cuadrado de la función de onda vibracional $\chi_{v=7}^f$ se traslapa de manera óptima con el cuadrado de la función de onda vibracional correspondiente al estado excitado inicial ($\chi_{v'=0}^i$) (Figura 3.2 C). También este caso pertenece a un sistema que cumple con la regla de Kasha debido a la configuración estructural (\mathbf{Q}) entre ambos estados electrónicos.

Estos ejemplos ponen de manifiesto que, además de la variable geométrica Q —que tiene que ver con el mínimo en la superficie de energía potencial de un estado electrónico—, la diferencia en energía entre los estados electrónicos es una variable importante a considerar en la constante cinética de Conversión Interna.

De hecho, existe un formalismo matemático que muestra la relación intrínseca entre la diferencia de energía de los estados electrónicos ($\Delta E_{\Psi_i-\Psi_j}$) y la constante de conversión interna (k_{CI}). Éste fue desarrollado por Englman y Jortner⁹ y se escribe como:

$$k_{CI} = \frac{2V_{ij}^2\sqrt{2\pi}}{\hbar\sqrt{\hbar\omega_j\Delta E_{S_jS_i}}} e^{-\gamma\Delta E_{S_jS_i}/\hbar\omega_j}. \quad (6)$$

La ecuación (6) es conocida como la **Ley de la Brecha Energética** y establece que a mayor diferencia de energía entre los EEE involucrados, menor será la constante de conversión interna. De donde $\Delta E_{S_jS_i}$ es la diferencia de energía entre dos estados singuletes S_i y S_j . γ contiene información estructural (Q) respecto del desplazamiento relativo entre las dos superficies de energía potencial de los estados electrónicos involucrados en la transición. V_{ij} es el elemento matricial del acoplamiento vibrónico entre los estados S_i y S_j . Por último, $\hbar\omega_j$ incluye la frecuencia de los modos aceptores del estado final, es decir, de los modos vibracionales v de χ_v^j .^{1, 9}

Este formalismo nos presenta una primera variable a considerar en la búsqueda de sistemas químicos que no cumplen con la regla de Kasha,

es decir, aquellos que poseen EEE superiores de tiempos de vida largos debido a su k_{CI} . Así mismo, en la presente investigación, nos ofrece una primera aproximación en la predicción de sistemas químicos, como las cianinas, que posean constantes de conversión interna para la transición $S_2 \rightarrow S_1$ cuyos órdenes de magnitud sean adecuados para que el estado S_2 tenga tiempo de vida suficientemente largo y su energía pueda ser aprovechada.

3.2 El objeto de estudio

Las moléculas cianinas son un conjunto de compuestos orgánicos pertenecientes al grupo de moléculas poliinsaturadas. *Grosso modo*, consisten en dos centros con nitrógeno (grupos terminales) unidos entre sí mediante una cadena de enlaces dobles conjugados conocida como puente polimetínico con número impar de carbonos.⁴ La estructura electrónica de este puente corresponde a un número impar de orbitales p_z y un número par de electrones π asociados a estos.¹ Los centros nitrogenados pueden ser alifáticos o aromáticos, ver figura 3.3.

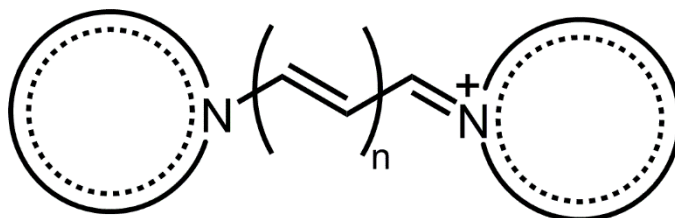


Figura 3.3 Estructura general de las moléculas cianinas, los círculos a cada lado representan grupos funcionales alifáticos o aromáticos, n representa la posible adición de dos carbonos para hacer crecer la cadena polimetínica, resultando siempre en un número impar de carbonos.

El puente polimetínico es una característica fundamental que ha sido estudiado como sistema *push-pull* y que forma la base de los sistemas que contienen la unidad conocida como *Estreptopolimetínica*. Los sistemas polimetínicos se clasifican de acuerdo a la carga neta del sistema, la cual se estabiliza gracias a la deslocalización electrónica del puente polimetínico. Estos se dividen en cationes estreptopolimetínicos (cianinas y hemicianinas), aniones estreptopolimetínicos (oxonoles) y moléculas estreptopolimetínicas neutras (merocianinas).⁴

En esta investigación, se estudiaron cuatro series de moléculas cianinas con variaciones estructurales de grupos terminales y longitud de la cadena polimetínica. En las figuras 3.4 a 3.6 se muestran las estructuras generales de las cianinas estudiadas; cada una de estas series recibe una clave de acuerdo a la posición de unión del puente polimetínico con respecto al grupo terminal, o tipo de grupo terminal.

Así, las cianinas con clave 2QC (2QC3 y 2QC5) son aquellas que tienen el grupo terminal quinolil unido al puente polimetínico en la posición 2 con respecto al nitrógeno (figura 3.4) mientras que las cianinas 4QC (4QC3 y 4QC5) lo tienen unido en la posición 4 (figura 3.5). Las cianinas con clave TC (TC3, TC5 y TC7) son las que presentan como grupo terminal al benzotiazolil, aquí por simplicidad se utiliza la letra T como apelativo por la presencia de azufre en dicho grupo terminal (figura 3.6). En cada una de las estructuras se observa la letra n, la cual representa el número de repeticiones de unidades de dos carbonos en el puente polimetínico.

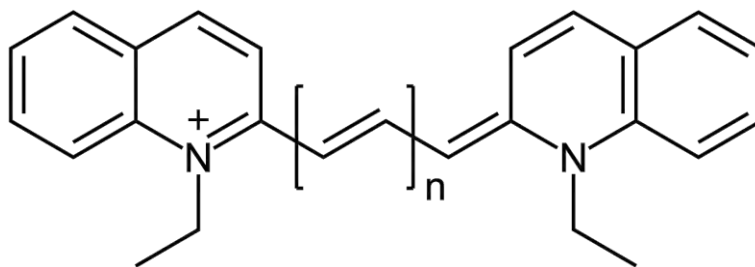


Figura 3.4 Estructura general de la serie de cianinas 2QC, n puede tomar los valores 1 y 2; siendo 2QC3 y 2QC5 las cianinas resultantes.

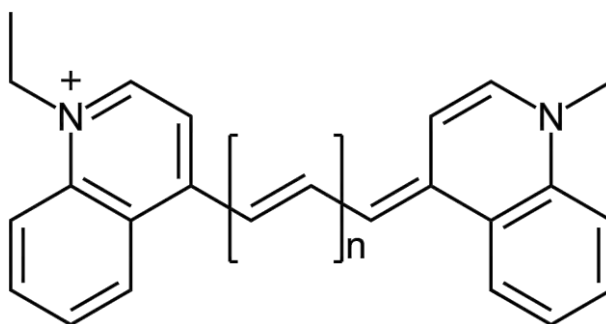


Figura 3.5 Estructura general de la serie de cianinas 4QC, n puede tomar los valores 1 y 2; siendo 4QC3 y 4QC5 las cianinas resultantes.

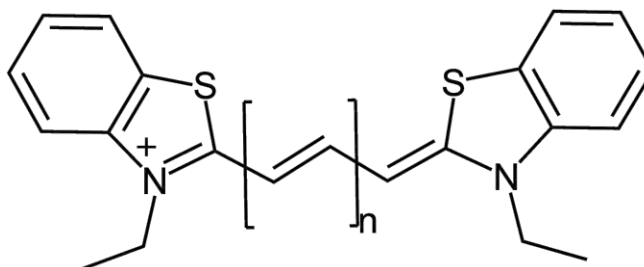


Figura 3.6 Estructura general de la serie de cianinas TC, n puede tomar los valores 1, 2 y 3; siendo TC3, TC5 y TC7 las cianinas resultantes.

Por último, las cianinas Cl-TC7 (figura 3.7) e IR780 (figura 3.8); para la primera, la clave indica la halogenación de la cianina TC7. Se aprecia, además, la adición de un grupo propilo que cierra un ciclo a la mitad de la cianina, esto le confiere rigidez estructural; por otro lado, la clave IR780 representa el máximo de absorción de esta cianina, el cual

corresponde a una longitud de onda de 780 nm, es decir, del infrarrojo (IR) cercano en el espectro electromagnético. El número al final de cada clave indica el número de carbonos en su cadena polimetínica, a excepción de la IR780.

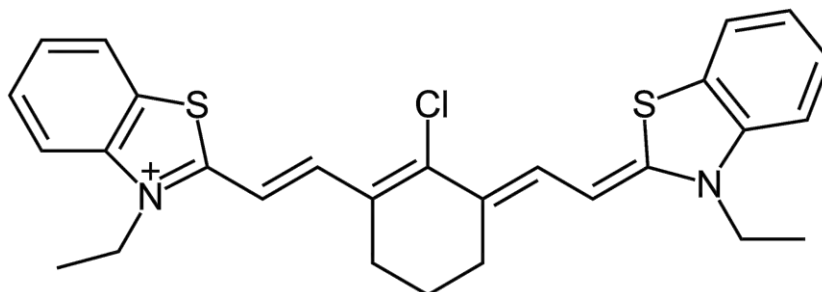


Figura 3.7 Estructura de la cianina con clave CI-TC7.

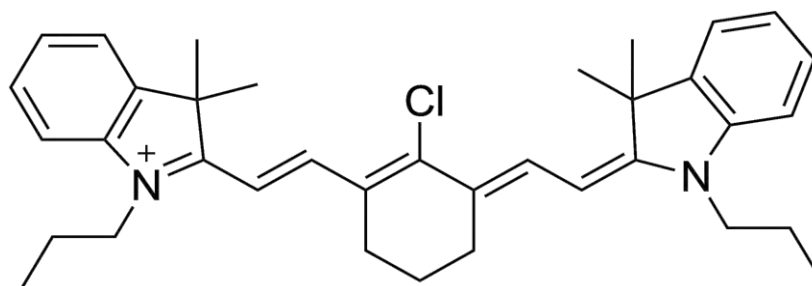


Figura 3.8 Estructura de la cianina con clave IR780.

En general, debido a su estructura electrónica, las moléculas cianinas presentan dos estructuras resonantes degeneradas con la carga positiva en sendos nitrógenos de los grupos terminales.^{1, 4, 10} Debido a esto, las cianinas adquieren características espectrales únicas mientras que el puente polimetínico adopta una estructura no alternada con una longitud promedio de 1.5 unidades de longitud de enlace entre cada carbono.¹¹ Esta configuración se conoce como Estado Polimetínico Ideal (EPI) y se caracteriza por presentar altos coeficientes de absorción

molar, ϵ , para la transición $S_0 \rightarrow S_1$; y bandas de absorción localizadas en regiones diferenciadas del espectro electromagnético (UV-Vis)^{1, 4, 11}

La figura 3.9 muestra, a manera de ejemplo, el espectro de absorción de la cianina 4QC3, la imagen incluye un diagrama de Jablonski simple para mostrar la correspondencia de cada uno de los máximos de absorción con cada uno de sus estados excitados.

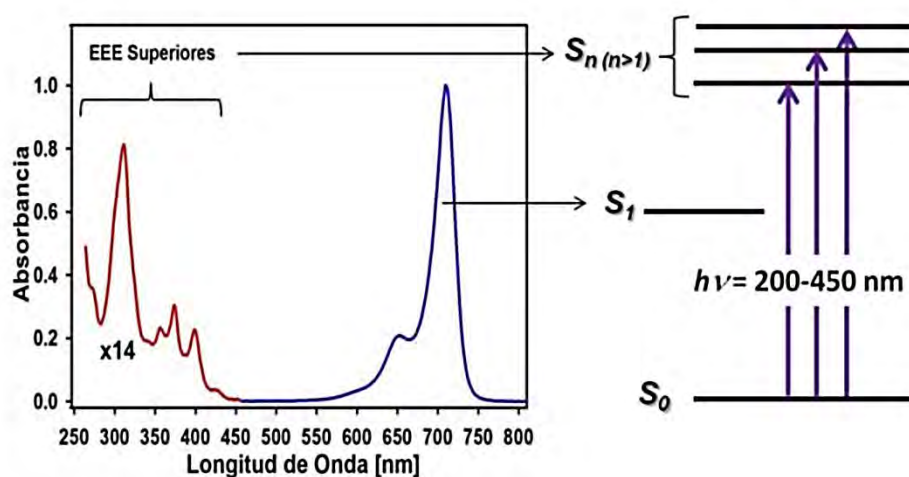


Figura 3.9 Espectro de absorción en etanol para la cianina simétrica 4QC3. La banda del primer estado excitado S_1 se muestra en azul, mientras que el conjunto de bandas correspondientes a los estados electrónicos excitados (EEE) superiores, S_n , se muestran en rojo. Tomado de ref. 1 con permiso del autor.

Podemos observar en dicha figura la localización de los diferentes estados electrónicos excitados; por un lado, la transición correspondiente al estado S_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) en la región del IR cercano, con un máximo reportado en 712 nm, la cual cuenta con un coeficiente de absortividad molar, ϵ , de $258 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, *i.e.*, la transición es altamente permitida según las Reglas de Selección. La estrechez de dicha banda está asociada, entre otros factores, con el parámetro Q de las funciones de onda

vibracionales que describen cada uno de los estados involucrados en la transición; indica que las distancias internucleares de equilibrio del estado S_1 son aproximadamente iguales que las del estado S_0 ($\chi_{v'}^{S_1}(\mathbf{Q}') \approx \chi_{v=0}^{S_0}(\mathbf{Q})$). En específico, implica cambios pequeños en las longitudes de enlace de la cianina después de la excitación, es decir, se trata de una cianina plana.¹

11-12

Por otro lado, se observa que el conjunto de bandas asociadas a los estados electrónicos superiores se encuentra en la región de 300-450 nm; lo cual demuestra la localización diferenciada de las bandas espectrales, fenómeno asociado a una diferencia de energía importante entre los estados S_1 y S_n , $n > 1$. Cabe mencionar, que las transiciones a los estados electrónicos superiores tienen coeficientes de absorptividad molar menores, aspecto que se observa en la figura 3.9 en que se ha aumentado 14 veces el tamaño de dichas bandas.

Estudios recientes realizados en el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química de la UNAM¹ mostraron que la diferencia de energía entre los estados excitados de las moléculas cianinas es el factor más relevante que determina la dinámica de los mismos en estos compuestos polimetínicos. Es decir, tomando en cuenta el formalismo de Englman-Jortner —ecuación (6)—, una mayor diferencia de energía entre los estados S_2 y S_1 implica una menor constante k_{CI} para la transición $S_2 \rightarrow S_1$, en consecuencia, el tiempo de vida del estado S_2 será mayor y, por lo tanto, su energía se podría aprovechar a través de un canal de desactivación alternativo.

Es importante mencionar que este EPI se mantiene en cianinas con puentes polimetínicos relativamente cortos (de hasta 9-13 carbonos).¹¹ Esto significa que al aumentar la cadena polimetínica, el máximo de la banda de absorción para la transición $S_0 \rightarrow S_1$ sufrirá un desplazamiento batrocromico (~ 100 nm por cada 2 átomos de carbono adicionados)^{1, 11} hasta que eventualmente pierda su estrechez característica relacionada con la **planaridad** de la cianina, producto de las estructuras resonantes degeneradas.

Las cianinas estudiadas en esta investigación cumplen con las características mencionadas anteriormente para el EPI, por lo que se trata de cianinas planas; además, se ha demostrado que cumplen con la Ley de la Brecha Energética¹² de acuerdo con el formalismo de Englman y Jortner.

La tabla 3.1 reúne los datos espectroscópicos experimentales de absorción y emisión de las cianinas mencionadas en disolución etanólica. Estos servirán para comparar los resultados obtenidos *in silico* con cada uno de los protocolos computacionales utilizados en esta investigación (*vide infra*). Los datos fueron obtenidos en el laboratorio de Espectroscopía Láser del Instituto de Química.

Cabe señalar que los datos correspondientes a la absorción del estado S_2 son aproximados; como se explicó anteriormente, los valores de las absortividades molares para cada estado excitado superior son mucho menores que para el primer estado singulete, por lo que es difícil distinguir cuál señal corresponde al **máximo** de absorción para S_2 (ver figura 3.9). De tal forma que la asignación de estos valores se realizó a

partir de una evaluación de primeras y segundas derivadas de los datos experimentales.

CIANINA	$\lambda_{\max} S_1$ [nm]	$\bar{\nu}_{\max} S_1$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\max} S_2$ [nm]	$\bar{\nu}_{\max} S_2$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{fluo}} S_1$ [nm]	$\bar{\nu}_{\text{fluo}} S_1$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{fluo}} S_2$ [nm]	$\bar{\nu}_{\text{fluo}} S_2$ [cm ⁻¹]
2QC3	606	16502	402	24874	670	14929	468	21374
2QC5	715	13986	442	22624	730	13703	495	20204
4QC3	712	14045	394	25380	719	13913	460	21739
4QC5	821	12180	437	22885	830	12050	523	19121
TC3	562	17794	299	33390	570	17543	407	24570
TC5	655	15267	343	29155	672	14881	429	23310
TC7	766	13055	418	23922	783	12776	494	20243
CI-TC7	798	12531	430	23255	820	12195	515	19418
IR780	780	12821	435	22988	790	12663	525	19048

Tabla 3.1 Colección de datos espectroscópicos de las cianinas estudiadas. $\lambda_{\max} S_1$ y $\lambda_{\max} S_2$ son las longitudes de onda del máximo de absorción de las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$, respectivamente; mientras que $\lambda_{\text{fluo}} S_1$ y $\lambda_{\text{fluo}} S_2$ son las longitudes de onda de las emisiones desde los estados S_1 y S_2 , respectivamente. Así mismo, $\bar{\nu}_{\max} S_1$, $\bar{\nu}_{\max} S_2$, $\bar{\nu}_{\text{fluo}} S_1$ y $\bar{\nu}_{\text{fluo}} S_2$ son los correspondientes datos en unidades de número de onda. Para los detalles experimentales consultar ref. 1.

3.3 Modelos computacionales

Como se especificó anteriormente, el objetivo principal de esta investigación es evaluar la capacidad de dos protocolos computacionales para reproducir los datos experimentales de las energías relativas de los EEE S_1 y S_2 en moléculas tipo cianina (tabla 3.1); con base en estos datos calcular las constantes cinéticas de conversión interna k_{CI} para la transición $S_2 \xrightarrow{w} S_1$ utilizando el formalismo de Englman-Jortner. Para ello es necesario considerar las características mencionadas en los apartados anteriores y, con base en éstas, escoger un nivel de teoría tal que pueda optimizar la dicotomía entre costo de recursos computacionales y precisión de los resultados; el decir, el sesgo mínimo posible de los datos obtenidos *in silico* con respecto a los datos experimentales.

El nivel de teoría^{5,13} en cualquier protocolo computacional consiste en un modelo teórico a partir del cual se obtiene la mejor aproximación a la resolución de la ecuación de Schrödinger, el conjunto de funciones de base para resolverla y los modelos de solvatación utilizados en caso de simular efectos del disolvente.

Gracias a los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham¹⁴ fue posible el desarrollo de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), la cual afirma que cualquier propiedad de un sistema multielectrónico está contenida en la densidad electrónica total del estado basal del sistema¹⁵. Con base en esta premisa radical, ha sido posible el desarrollo de algoritmos capaces de reducir el escalamiento del costo computacional con respecto a los métodos post-Hartree-Fock⁵ y por ende se ha vuelto una herramienta básica en los grupos de investigación.¹⁵

Sin embargo, esta premisa básica no asegura por sí misma que sea posible el uso de DFT para el cálculo de la energía de los EEE y con ello el cálculo posterior de la Brecha Energética. No obstante, en 1984 se logró desarrollar la Teoría de Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) a partir del teorema de Runge y Gross¹⁶, el cual considera también la variable temporal dentro del funcional de la densidad desarrollado por Hohenberg y Kohn. A diferencia de los métodos de DFT, no se puede aplicar el principio variacional basado en la energía total en los sistemas dependientes del tiempo dado que la energía total no es una cantidad conservativa. Por lo tanto, se aplica una cantidad análoga, la acción mecánica cuántica.¹⁷ Además, las energías de excitación se pueden obtener conociendo la manera en que el sistema responde a pequeñas perturbaciones dependientes del tiempo.¹⁷⁻¹⁸

Entonces, atendiendo al escalamiento del costo computacional impuesto por DFT y TDDFT se ha decidido que los cálculos se realizaran con base en estas teorías, aplicando DFT para la optimización del estado basal de cada cianina (7) y TDDFT para simular el proceso de la transición vertical (8). De hecho, TDDFT representa el mejor compromiso entre precisión y costo computacional para describir el comportamiento de EEE en moléculas de tamaño mediano a grande.¹⁹

Ahora bien, debido al tamaño de las moléculas cianinas estudiadas (Figuras 3.4 a 3.8) es necesario el uso de un conjunto de funciones de base lo suficientemente grandes para conseguir la mejor representación posible de los orbitales de éstas. Se utilizan funciones de base desarrolladas por Pople, es decir, a partir de funciones gaussianas. La descripción del nivel de teoría, según la nomenclatura de Pople es:

DFT/CAM-B3LYP/6-311G+(d)/PCM(etanol). (7)

TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G+(d)/PCM(etanol). (8)

Como se puede observar, se utiliza un conjunto de funciones tanto polarizadas como difusas. Al aumentar el momento angular de los orbitales involucrados, así como su tamaño, es posible una mejor descripción de los estados excitados del sistema en estudio.

El funcional utilizado es el CAM-B3LYP, el cual incorpora una corrección de las interacciones de largo alcance a las cualidades

energéticas del funcional híbrido B3LYP.²⁰ El *Método de Atenuación Coulómbica* (CAM, por sus siglas en inglés) implementa dos términos parametrizados para interacciones de corto y largo alcance mejorando los resultados de estas últimas. Esto mejora considerablemente su desempeño en el cálculo de propiedades de estados excitados que no consiguen los funcionales de intercambio de DFT.²⁰⁻²¹

3.3.1 Modelo de Medio Continuo Polarizable

Los datos experimentales que se pretenden reproducir a partir de los protocolos computacionales propuestos fueron obtenidos de ensayos en disolución con etanol; por lo tanto, para tomar en cuenta los efectos del disolvente se utiliza el modelo de continuo polarizable (PCM, por sus siglas en inglés). En general los modelos de medio continuo polarizable calculan el potencial de interacción entre un soluto y un disolvente —modelado como un medio continuo dieléctrico— a partir de un proceso autoconsistente.²² El modelo físico es simple, la distribución de carga del soluto polariza al medio continuo dieléctrico, el cual polariza a su vez a la distribución de carga del soluto.²²

Un elemento importante dentro de los modelos PCM es la definición de la *cavidad* del soluto, ésta es una región que envuelve al soluto y crea una superficie a partir de la cual se genera el potencial de interacción entre éste y el medio continuo polarizable del disolvente a través de un vector de polarización (Figura 3.10).

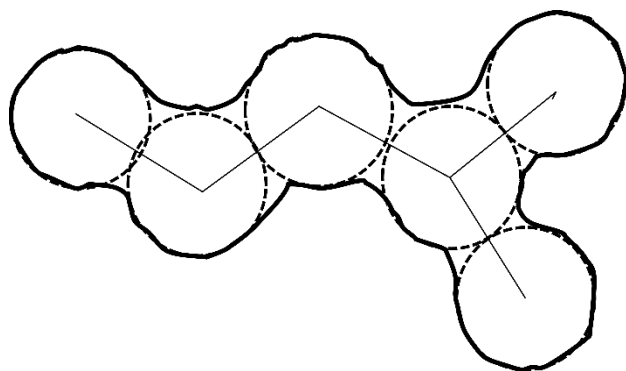


Figura 3.10 Representación bidimensional de la cavidad de un soluto. El soluto se encuentra en el centro de la cavidad. Cada círculo encierra a cada uno de los átomos que forman parte de éste y tienen un radio equivalente a su radio de Van der Waals. La línea gruesa que envuelve al arreglo de círculos es llamada Superficie de Acceso del Disolvente.

El modelo de la cavidad fue propuesto por Onsager quien consideraba al soluto como un dipolo puntual cuya cavidad era una esfera.²³ Hoy en día, la comunidad internacional de químicos computacionales acepta que la mejor representación de la cavidad se obtiene a partir de los radios de Van der Waals de cada átomo componente del sistema químico en estudio.²⁴

En la actualidad, y en particular en el programa Gaussian 09®, se ha añadido el código para el algoritmo conocido como Formalismo de Ecuaciones Integrales (IEFPCM, por sus siglas en inglés).¹³ A diferencia de los métodos PCM previamente desarrollados, el procedimiento iterativo de cálculo se resuelve a partir de ecuaciones integrales con base en funciones de Green, que son funciones integrables de forma analítica. El método anterior involucraba integraciones numéricas, siendo el *Modelo de Elemento de Frontera* (BEM) el más utilizado.²²

3.3.2 Corrección de Estado Específico

La transición vertical (absorción de un fotón) es un fenómeno en el que hay un cambio repentino de la distribución de carga del soluto, lo que a su vez genera un cambio repentino en el momento dipolar, μ , de éste, por lo que se requiere un análisis específico en la presencia de un medio polarizable.

Una molécula con momento dipolar μ genera un campo dipolar (figura 3.11 A); al momento de la solvatación, las moléculas del disolvente se alinean paralelamente a dicho campo (figura 3.11 B). Si se pudiera mantener estática la configuración al equilibrio de la molécula solvatada en su estado basal con las moléculas del disolvente alineadas al campo dipolar y se retirara la molécula de la *esfera* de solvatación correspondiente, obtendríamos un momento dipolar neto debido a la contribución de cada uno de los momentos dipolares (inducidos o permanentes) de las moléculas del disolvente, el cual, estaría orientado en el sentido opuesto que el momento dipolar μ . Este momento genera un campo al que se le conoce como *Campo reactivo*, F_R .² (Figura 3.11 C)

Debido a la diferencia de escalas de tiempo entre el proceso de absorción de un fotón por la molécula ($\sim 10^{-18}$ s) y el tiempo que requiere la disipación de energía del sistema a través de vibración o rotación ($\sim 10^{-12}$ a $\sim 10^{-10}$ s) al momento de la excitación de una molécula se induce un momento dipolar μ^* , el cual interactúa de manera inmediata con F_R (campo reactivo)^{2, 4}, sin embargo, las moléculas del disolvente no pueden reorientarse en la misma escala de tiempo, esto es, la posición de los núcleos de la entidad absorbente —molécula soluto y las moléculas del

disolvente en contacto con ésta— se mantiene durante la transición electrónica, por lo que pierde el estado de equilibrio.

La corrección de Estado Específico implica tomar en cuenta esta asimetría energética al momento de la transición vertical, de lo contrario, las energías de éstas serían subestimadas.^{25,26} En los modelos PCM este problema se resuelve con una partición del vector de polarización en dos partes²², una parte contiene la respuesta del disolvente que siempre sigue la dinámica del proceso ($\vec{P}_{rápido}$); mientras que la otra, se refiere al término restante inercial (\vec{P}_{lento}).

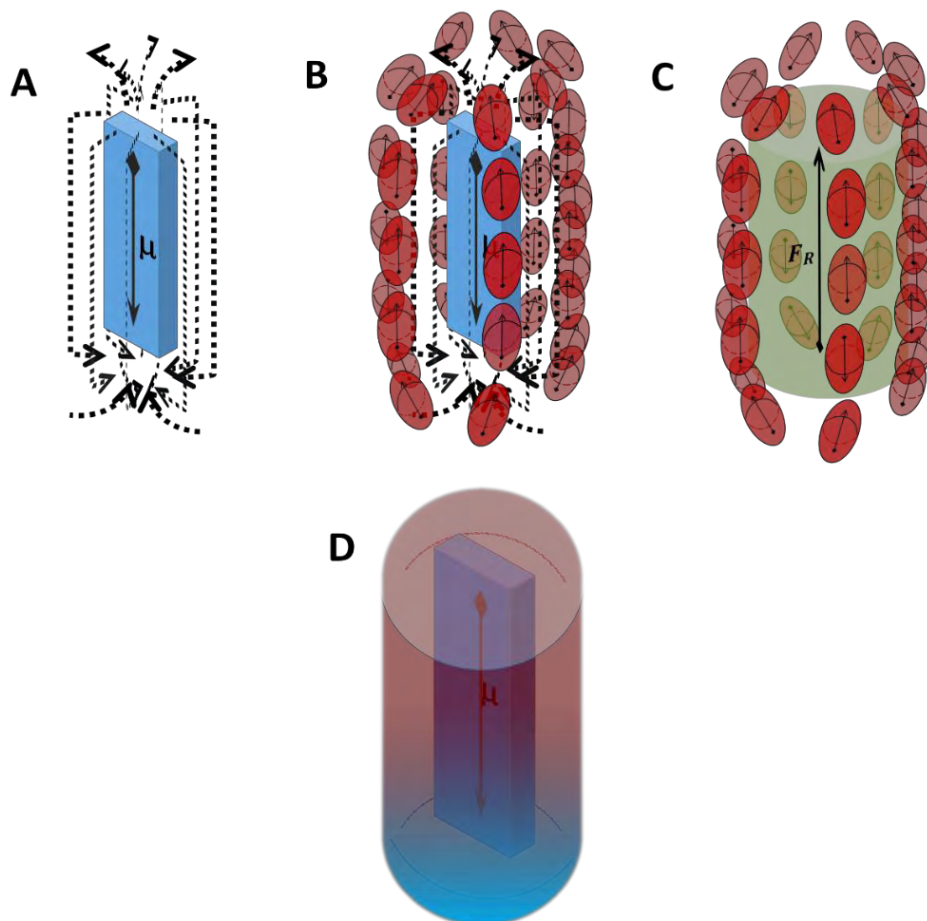


Figura 3.11 Modelo de solvatación. Molécula con momento dipolar μ y campo dipolar μ (A). Moléculas del disolvente alineadas paralelamente al campo dipolar impuesto por μ (B). Visualización del campo reactivo (C). Representación del modelo PCM (D).

Esta partición implica un estado de no equilibrio entre el componente del vector de polarización que depende de la interacción directa con el soluto cuyos grados de libertad estarían relacionados con el movimiento de los núcleos atómicos del disolvente (\vec{P}_{lento}) con respecto a aquella que depende de la interacción *instantánea* entre el dieléctrico y el momento dipolar del soluto modificado por la excitación ($\vec{P}_{rápido}$).²² Cabe señalar que en la situación de no equilibrio, los grados de libertad *rápidos* del disolvente dependen de la constante dieléctrica a la frecuencia óptica relacionada con el cuadrado del índice de refracción del disolvente ($\epsilon_{opt} = n^2$).²⁷

Con base en éste enfoque, las energías de excitación se pueden calcular mediante el método de *Estado Específico* (SS, por sus siglas en inglés), el cual resuelve la ecuación de Schrödinger para un estado electrónico de interés y postula que las energías de transición son proporcionales a diferencias en los valores de la energía libre de solvatación²² asociada con el cambio en la densidad electrónica del soluto seguida de la absorción de un fotón, es decir, depende explícitamente de la densidad electrónica de cada EEE.¹⁹ Como consecuencia, este enfoque iterativo requiere que se resuelva un hamiltoniano diferente por cada EEE a *contrario sensu* del enfoque de respuesta lineal (RL) en el que se puede obtener las energías de todos los EEE en una sola *corrida* de cálculo.²²

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describirán los protocolos computacionales utilizados para el cálculo de la Brecha Energética en las cianinas mencionadas. Primeramente, se menciona la plataforma utilizada para realizar dichos cálculos y luego se describen cada uno de los pasos a seguir. En éste último apartado se hace énfasis en la diferencia entre las dos metodologías comparadas en esta investigación.

4.1 Detalles computacionales

Los cálculos se realizaron con la paquetería de Gaussian 09[®]. El cálculo de las propiedades del estado basal de las moléculas estudiadas se realizó dentro del marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Por otro lado, se utilizó la Teoría de los Funcionales de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés) para los estados electrónicos excitados (EEE). Para llevar a cabo ambos cálculos, se consideró al funcional híbrido con corrección de largo alcance CAM-B3LYP²⁰ y un conjunto de base de Pople descrito como 6-311G+(d).

Se modelaron condiciones de disolución en etanol a través del Modelo de Continuo Polarizable (PCM por sus siglas en inglés) y se utilizó la corrección de estado específico^{19, 22, 27} (SS) para tomar en cuenta efectos del disolvente en las energías de excitación y emisión.

4.2 Protocolos de cálculo

Se realizaron estudios computacionales sobre los cuatro conjuntos de cianinas mencionadas (figuras 3.4 a 3.8), cada una de los cuales muestra variables estructurales como la longitud de la cadena polimetínica, grupos terminales aminoaromáticos diferentes y la funcionalización de las cadenas polimetínicas.

Se propusieron dos protocolos para calcular la Brecha Energética entre los estados excitados S_2 y S_1 ($\Delta E_{S_2-S_1}$) de las moléculas mencionadas. Estos protocolos se concibieron a partir de un modelo para el ciclo de excitación y emisión de una molécula cianina (Figura 4.1). El llamado **protocolo indirecto** de cálculo toma en cuenta un ciclo completo de excitación ($S_0 \rightarrow S_n$, $n = 1, 2$) y emisión ($S_n \rightarrow S_0$) de las moléculas, y la Brecha Energética es resultado de la diferencia entre los valores en energía de las correspondientes transiciones desde el estado basal al estado excitado y viceversa. Mientras que el **protocolo directo** está basado en un proceso de desactivación análogo a la emisión desde el estado electrónico S_2 al estado S_1 (*vide infra*).

Se considera que el único canal de desactivación es la fluorescencia, aunque en el fenómeno real pueden ocurrir diversos procesos de desactivación, sólo interesa el cálculo de la diferencia de energía entre estados electrónicos excitados por lo que el modelo propuesto es suficiente.

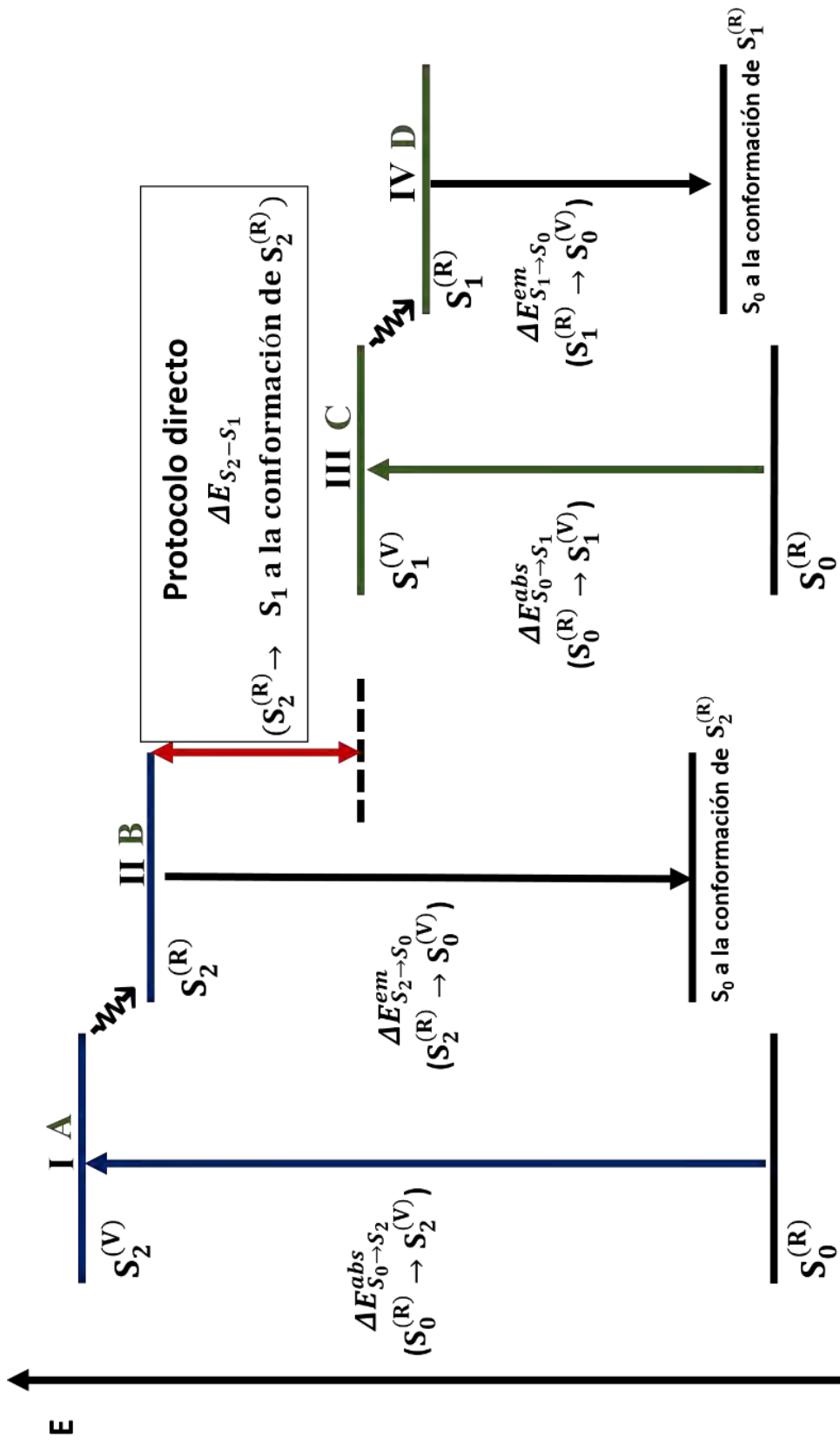


Figura 4.1 Diagrama de Jablonski simplificado que ilustra el ciclo de excitación y desactivación propuesto para calcular la brecha energética entre los EEE S_2 y S_1 en las cianinas estudiadas. La flecha de doble cabeza roja representa la brecha energética calculada mediante el *protocolo directo*. Los números romanos (I, II, III y IV) representan los datos calculados mediante el *protocolo indirecto* para las transiciones mostradas, mientras que las letras (A, B, C y D) los datos experimentales correspondientes. Los superíndices (V) y (R) se refieren a las conformaciones de transición vertical y relajada, respectivamente.

Ambos protocolos de cálculo involucran siete pasos para cada una de las moléculas estudiadas. La figura 4.2 muestra un diagrama de flujo que resume los pasos a seguir tanto para el **protocolo directo** como el **protocolo indirecto** del cálculo de la diferencia de energía entre los estados electrónicos excitados S_2 y S_1 .

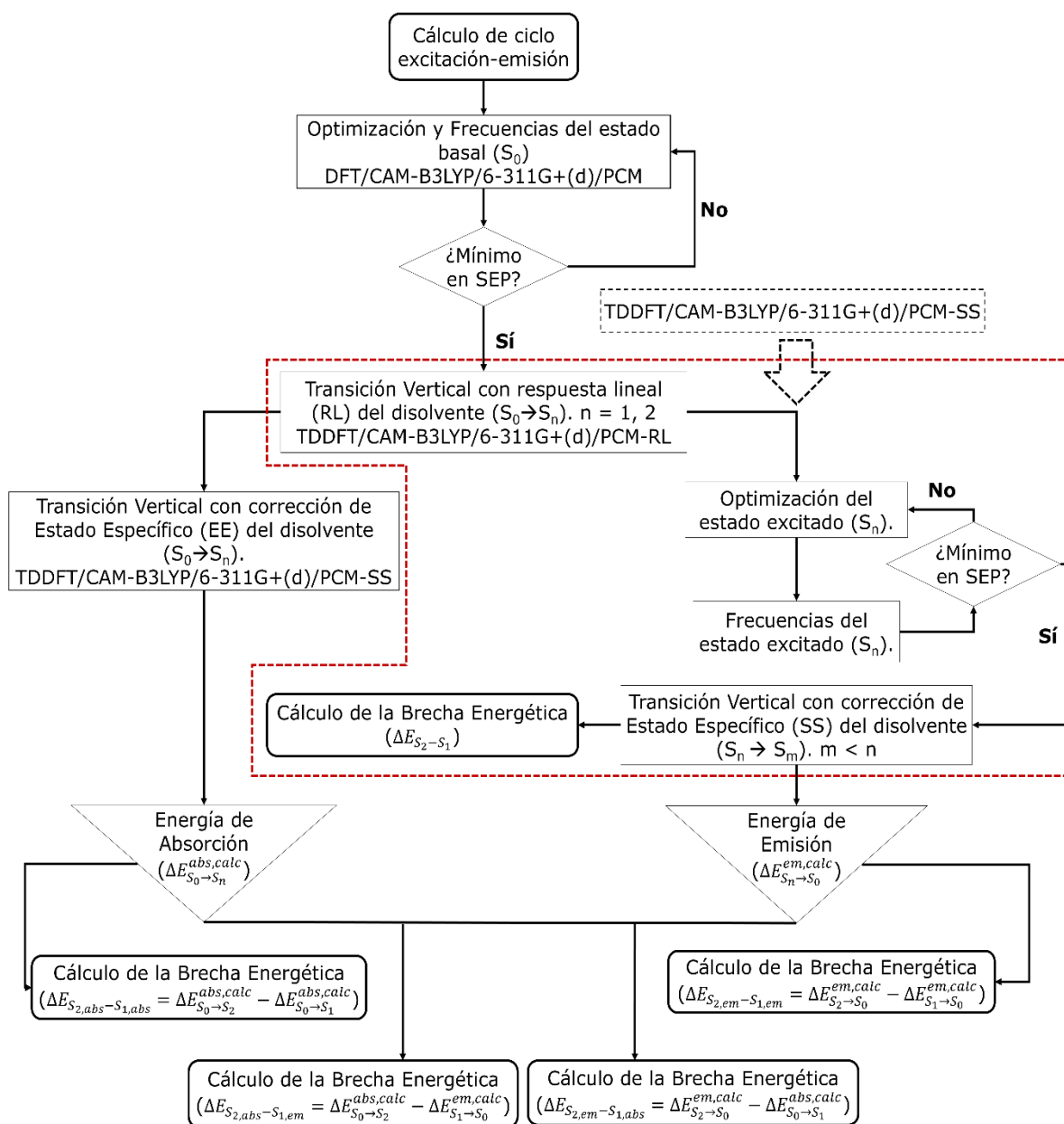


Figura 4.2 Diagrama de flujo para ambos protocolos de cálculo. El recuadro rojo encierra aquellos pasos que corresponden al protocolo directo.

Los pasos del algoritmo realizado, son los siguientes¹³:

- a. Optimización de la geometría del estado basal ($S_0^{(R)}$) de la molécula y cálculo de frecuencias, éstas últimas probarán si se ha alcanzado la configuración de mínima energía en la correspondiente superficie de energía potencial (SEP). Se realiza con el nivel de teoría descrito como DFT/CAM-B3LYP/6-311G+(d)/PCM(etanol).

- b. Cálculo de la transición vertical con respuesta lineal (RL) de solvatación.

En este paso se calcula la configuración de la densidad electrónica para cualquier estado excitado de la molécula ($S_n^{(V)}$, $n= 1, 2$) y al mismo tiempo la configuración del espacio reactivo, es decir, del disolvente, alrededor de ésta.

Sin embargo, debido a la rapidez con la que ocurre el fenómeno de excitación —en un intervalo de attosegundos—, el disolvente no logra reorganizarse para estar en equilibrio con la configuración del estado excitado. Por lo cual, se debe realizar una corrección a la energía de este sistema considerando un estado de no equilibrio con el disolvente. No obstante, la configuración de la densidad electrónica de la molécula de este cálculo se utiliza en un paso posterior. El nivel de teoría utilizado en este punto fue TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G+(d)/PCM(etanol-RL).

- c. Corrección del estado específico (SS) con respuesta no lineal de solvatación.

El paso anterior subestima la energía del sistema promovido (molécula y disolvente) debido a la respuesta lineal de solvatación. Para realizar la corrección adecuada, este paso se divide en dos:

En el primero, se escribe la configuración del espacio reactivo que se encuentra en equilibrio con la configuración de la densidad electrónica del estado basal ($S_0^{(R)}$) de la molécula en cuestión. Es un cálculo de punto simple (*single-point calculation*, en inglés). En el segundo paso, se lee esta configuración del disolvente, pero el cálculo se realiza con la configuración de la densidad electrónica de la molécula en un estado excitado $S_n^{(V)}$. La energía resultante es mayor que la calculada en el paso del inciso b, es decir, se trata de una configuración de no equilibrio del sistema. Con esta información, se calcula la energía de absorción ($\Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs}$, $n = 1, 2$).

La corrección del estado específico viene del hecho de elegir, en la serie de comandos de entrada del cálculo, el estado excitado que se quiere calcular, es decir, se elige su correspondiente superficie de energía potencial (SEP).

A partir de éste, los siguientes pasos consideran el nivel de teoría TDDFT/CAM-B3LYP/6-311G+(d)/PCM(etanol-SS).

- d. Optimización de la geometría del estado excitado ($S_n^{(R)}$, $n = 1, 2$) de la molécula.

- e. Cálculo de frecuencias del estado excitado. Esto funciona como el cálculo de frecuencias del inciso a. Es decir, sirve para verificar que se haya encontrado la configuración de mínima energía en la SEP del estado excitado.

Cabe señalar que los pasos d y e, son análogos al paso a, pero debido a que se trata de un estado excitado, el cálculo se vuelve muy costoso en recursos computacionales y en tiempo. Esto es porque las superficies de energía potencial de estados excitados, en general, tienden a ser más planas que las del estado basal²⁸ por lo que encontrar el mínimo global en la SEP correspondiente es más difícil.

- f. Los siguientes pasos sirven para calcular la energía de emisión ($\Delta E_{S_n \rightarrow S_0}^{em}$, $n=1, 2$) con la correspondiente corrección del espacio reactivo, es decir, tomando en cuenta la solvatación con respuesta no lineal. Primero se escribe la configuración del espacio reactivo en equilibrio con la geometría optimizada del estado excitado.
- g. Finalmente, este paso lee la configuración del espacio reactivo en equilibrio con el estado excitado inicial, pero calcula la densidad electrónica de la molécula en su estado basal a la

geometría de equilibrio del estado excitado. La diferencia entre los resultados numéricos del paso f y g da como resultado la energía de emisión ($\Delta E_{S_n \rightarrow S_0}^{em}$) desde un estado electrónico excitado específico de la molécula.

En el inciso g se puede elegir el estado electrónico destino (los incisos f y g simulan una transición vertical de emisión). Por defecto, si no se especifica algún otro estado en el código del archivo de entrada (*input stream*), el software calcula la energía relativa al estado basal S_0 de la molécula a la configuración del estado excitado $S_n^{(R)}$.

Así, cuando en el inciso g se solicita el estado electrónico S_1 , resulta entonces la Brecha Energética entre el estado excitado S_2 a su conformación de equilibrio ($S_2^{(R)}$) y el estado electrónico S_1 a la geometría de equilibrio de S_2 . Este último caso se refiere al *protocolo directo* del cálculo de la Brecha Energética entre los estados electrónicos S_2 y S_1 ($\Delta E_{S_2-S_1}$, Figura 4.1 recuadro rojo).

Hasta donde sabemos, no se tiene una metodología experimental adecuada para medir directamente la diferencia de energía entre los estados electrónicos S_2 y S_1 como resultado de un proceso de emisión ($S_2 \rightarrow S_1$). Por lo que los datos experimentales de absorción (transición vertical $S_0 \rightarrow S_n$, $n = 1, 2$) y emisión (transición vertical $S_n \rightarrow S_0$, $n = 1, 2$) de las moléculas cianinas estudiadas (Tabla 3.1) se utilizan para calcular $\Delta E_{S_2-S_1}^{exp}$.

Con estos datos, se tienen 4 alternativas para ésta Brecha Energética *experimental*:

- La diferencia de las energías de absorción para ambos estados electrónicos excitados, $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,exp} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,exp}$ (Figura 4.1 A, C).
- La diferencia de la energía de absorción para el estado S_2 menos la energía de emisión de S_1 , $\Delta E_{S_2,abs-S_1,em}^{exp} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,exp} - \Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}^{em,exp}$ (Figura 4.1 A, D).
- La diferencia de la energía de la emisión de S_2 menos la energía de absorción de S_1 , $\Delta E_{S_2,em-S_1,abs}^{exp} = \Delta E_{S_2 \rightarrow S_0}^{em,exp} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,exp}$ (Figura 4.1 B, C).
- La diferencia de las energías de emisión para ambos estados electrónicos, $\Delta E_{S_2,em-S_1,em}^{exp} = \Delta E_{S_2 \rightarrow S_0}^{em,exp} - \Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}^{em,exp}$ (Figura 4.1 B, D).

Estos datos se utilizan para compararlos con los resultados obtenidos a través del **protocolo directo** del cálculo de la brecha energética obtenida *in silico* ($\Delta E_{S_2-S_1}$) y calcular su correspondiente sesgo (porcentaje de error).

Por otro lado, si tomamos en cuenta el resultado por defecto del cálculo de la emisión desde el estado excitado S_n al estado basal, tenemos entonces las mismas 4 alternativas de cálculo de la brecha energética que con los datos experimentales, es decir:

- La diferencia de las energías de absorción para ambos estados electrónicos excitados, $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,calc} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,calc}$ (Figura 4.1 I, III).
- La diferencia de la energía de absorción para el estado S_2 menos la energía de emisión de S_1 , $\Delta E_{S_2,abs-S_1,em}^{calc} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,calc} - \Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}^{em,calc}$ (Figura 4.1 I, IV).
- La diferencia de la energía de la emisión de S_2 menos la energía de absorción de S_1 , $\Delta E_{S_2,em-S_1,abs}^{calc} = \Delta E_{S_2 \rightarrow S_0}^{em,calc} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,calc}$ (Figura 4.1 II, III).
- La diferencia de las energías de emisión para ambos estados electrónicos, $\Delta E_{S_2,em-S_1,em}^{calc} = \Delta E_{S_2 \rightarrow S_0}^{em,calc} - \Delta E_{S_1 \rightarrow S_0}^{em,calc}$ (Figura 4.1 II, IV).

Este último apartado se refiere al *protocolo indirecto* del cálculo de la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2-S_1}^{calc}$) debido a que se calcula de forma análoga a las correspondientes alternativas experimentales.

Una vez obtenidos los datos resultantes de los cálculos, estos se grafican para compararlos con los datos obtenidos experimentalmente. En este caso se realiza un procedimiento de ajuste y corrección (cf. Anexo) para calcular el sesgo en la predicción de la diferencia de energía entre los estados electrónicos S_2 y S_1 .

Finalmente, se elige la mejor opción de la diferencia de energía calculada entre los EEE S_2 y S_1 . Con este resultado y empleando el formalismo de Englman-Jortner (ec. (6) cf. 3.1.3 Factor de Franck-Condon) se calcula la constante de conversión interna (k_{CI}) de cada cianina. Para verificar que sigan la Ley de la Brecha Energética se realiza una regresión lineal $\log(k_{CI})$ vs $\Delta E_{S_2-S_1}^{corr}$, donde el superíndice *corr* indica el valor de la brecha energética corregida a partir del procedimiento de ajuste y corrección.

5. RESULTADOS

Como se expondrá a continuación, los datos obtenidos a partir de los cálculos computacionales mostraron que la mejor alternativa para describir la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2-S_1}$) fue aquella que tomaba en cuenta la diferencia entre los valores de las energías de transición vertical, es decir, las energías de absorción para los EEE S_2 y S_1 .

5.1 Protocolo directo

La tabla 5.1 recoge los datos correspondientes para el caso del *protocolo directo de cálculo* —aquel en el que se comparó el resultado directo de la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2-S_1}$) con las 4 alternativas *experimentales*—. La segunda columna contiene los datos de la Brecha Energética obtenidos *in silico*, mientras que los resultados expuestos en la tercera columna se obtienen a partir de la diferencia de las energías de absorción ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,exp} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,exp}$) registradas en la Tabla 3.1. La energía se expresa en unidades de número de onda (cm^{-1}).

El cálculo de las frecuencias (cf. 4. Metodología) de los EEE S_2 de las cianinas grandes (CI-TC7 e IR780) requiere un tiempo demasiado largo debido al tamaño del sistema, por tal motivo, no se tiene la certeza de que la geometría calculada sea la de mínima energía (ver Tabla 5.1 datos con asterisco). En el caso de la 4QC3, el sistema se ve afectado por la tensión estérica impuesta por la posición de unión de los grupos terminales al puente polimetínico, esta condición afectó de la misma manera el cálculo de las frecuencias del EEE S_2 .

CIANINA	$\Delta E_{S_2-S_1}$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp}$ [cm ⁻¹]	Error [%]
2QC3	7452	8372	10.98
2QC5	12749	8638	47.59
4QC3*	5977	11335	47.27
4QC5	8076	10705	24.56
TC3	18305	15596	17.37
TC5	15670	13888	12.83
TC7	13453	10867	23.79
CI-TC7*	14213	10724	32.54
IR780*	10664	10167	4.88

Tabla 5.1 Colección de datos obtenidos del cálculo de la Brecha Energética mediante el *protocolo directo* ($\Delta E_{S_2-S_1}$). $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp}$ se refiere a la Brecha energética *experimental*. Los datos se encuentran en unidades de cm⁻¹.

En la figura 5.1 se observa una gráfica de correlación lineal entre los datos obtenidos computacionalmente y los datos obtenidos experimentalmente.¹ En ésta se verifica que la correlación no tiene un coeficiente de determinación (R^2) alto, lo cual implica que el protocolo directo de cálculo no es efectivo para predecir la Brecha Energética entre los EEE S_1 y S_2 .

La figura 5.2 muestra una gráfica de barras que compara la magnitud del sesgo del valor calculado de $\Delta E_{S_2-S_1}$ con respecto al valor experimental para cada una de las cianinas estudiadas. El valor promedio del porcentaje de error sustenta, junto con el valor del coeficiente de determinación, que el protocolo directo de cálculo no es un método adecuado para predecir con precisión la Brecha Energética.

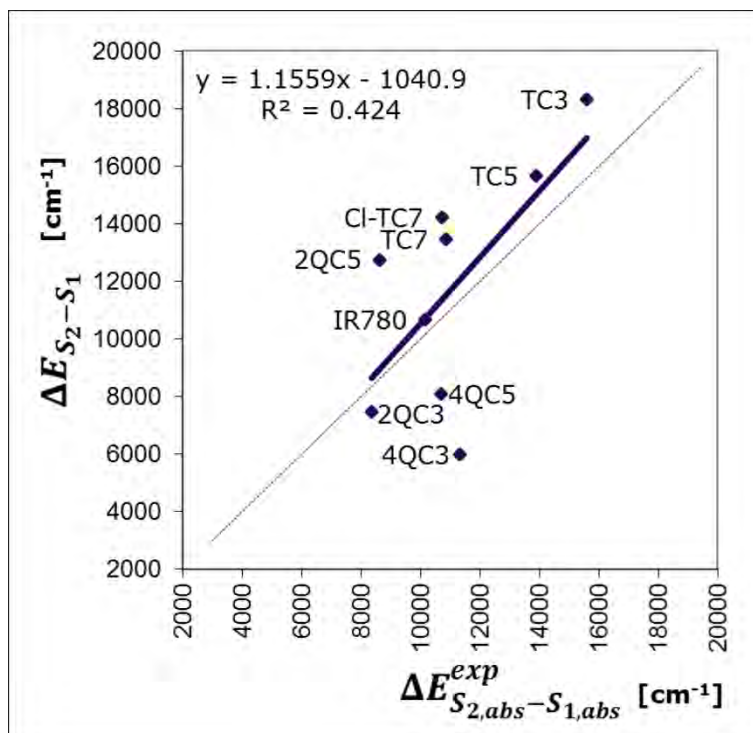


Figura 5.1 Gráfica que muestra la correlación lineal entre la brecha energética entre S_1 y S_2 calculada mediante el protocolo directo ($\Delta E_{S_2-S_1}$) y los valores experimentales correspondientes a la diferencia de energía de transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$).

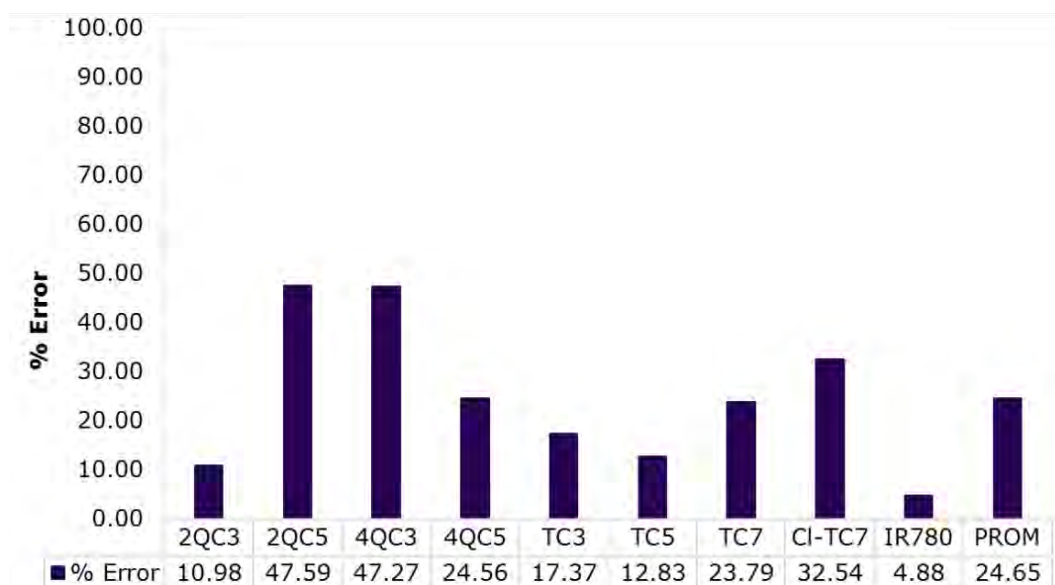


Figura 5.2 Gráfica de barras que muestra los porcentajes de error entre el valor experimental de $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$ y los datos calculados mediante el protocolo directo ($\Delta E_{S_2-S_1}$).

5.2 Protocolo indirecto

Para el caso del *protocolo indirecto de cálculo*, los resultados se muestran en la tabla 5.2. Los valores de la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc}$) se obtienen a partir de la diferencia de las energías de absorción (cf. 4. Metodología). En esta tabla se muestra, además, una columna correspondiente a los valores de la Brecha Energética obtenidos a partir de una corrección a través de un método de ajuste del protocolo ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{corr}$, ver Anexo). Los porcentajes de error que se muestran en la tabla se obtienen respecto de los valores de la Brecha Energética *experimental* ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp}$, ver Tabla 5.1).

CIANINAS	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,calc}$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,calc}$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc}$ [cm ⁻¹]	Error [%]	$\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{corr}$ [cm ⁻¹]	Error [%]
2QC3	21994	29762	7768	7.21	7018	16.17
2QC5	19677	27746	5752	33.41	8394	2.82
4QC3	19414	29843	10429	7.99	10475	7.59
4QC5	15321	26939	7525	29.71	10398	2.87
TC3	23073	35811	16397	5.14	11510	26.20
TC5	20628	32101	12687	8.65	12077	13.04
TC7	18578	28552	9138	15.91	10638	2.11
CI-TC7	17206	27342	7928	26.07	10729	0.05
IR780	17744	27665	8251	18.85	10115	0.51

Tabla 5.2 Colección de datos resultado del cálculo de la Brecha Energética mediante el *protocolo indirecto* ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc}$). $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{corr}$ se refiere a la Brecha energética *corregida* mediante un procedimiento de ajuste. Las columnas $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,calc}$ y $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,calc}$ contienen los resultados del cálculo de las energías de absorción para los EEE S₁ y S₂, respectivamente. La primera columna de porcentaje de error muestra el sesgo de los datos de la Brecha Energética *calculada* mientras que la segunda, los de la Brecha Energética *corregida* con respecto a los *experimentales*. Los datos se encuentran en unidades de cm⁻¹.

En la figura 5.3 se muestra una gráfica de correlación lineal de los datos de la Brecha Energética calculada ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{calc}$) con respecto a los datos experimentales.

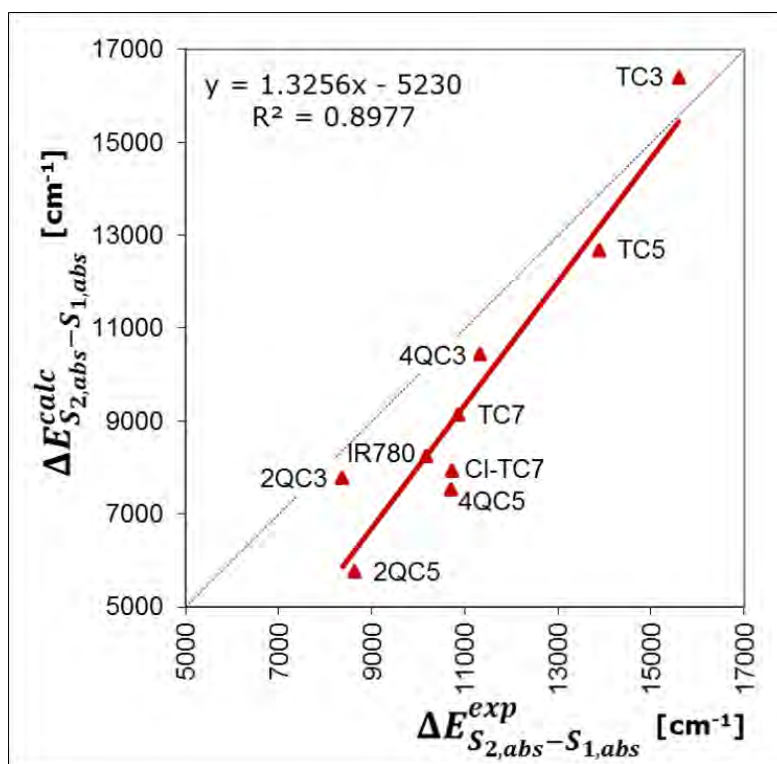


Figura 5.3 Gráfica que muestra la correlación lineal entre la brecha energética entre S_1 y S_2 calculada mediante el protocolo indirecto ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{calc}$) y los valores experimentales correspondientes a la diferencia de energía de transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$).

Como se puede apreciar, hay una mejora sustancial de la correlación de los resultados con respecto al protocolo directo de cálculo. El coeficiente de distribución (R^2) es aceptable y nos indica que el modelo lineal que se obtiene podría tener la capacidad predictiva que buscamos dentro de la precisión debida a las aproximaciones matemáticas usadas dentro de TDDFT, es decir, a través de la representación de los orbitales

moleculares para resolver la ecuación de Schrödinger a partir del funcional CAM-B3LYP.

Por tal motivo, se evaluó dicha capacidad predictiva mediante un protocolo estadístico llamado *Validación Cruzada Dejando Uno Fuera* (ver Anexo). La figura 5.4 muestra una gráfica de correlación con los datos obtenidos a partir de la validación cruzada ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$), en este caso, se consigue un valor predicho de la Brecha Energética con base en el modelo lineal de la correlación de los datos calculados, en esta gráfica el valor del coeficiente de determinación nos ofrece información sobre la calidad de la predicción del modelo examinado.

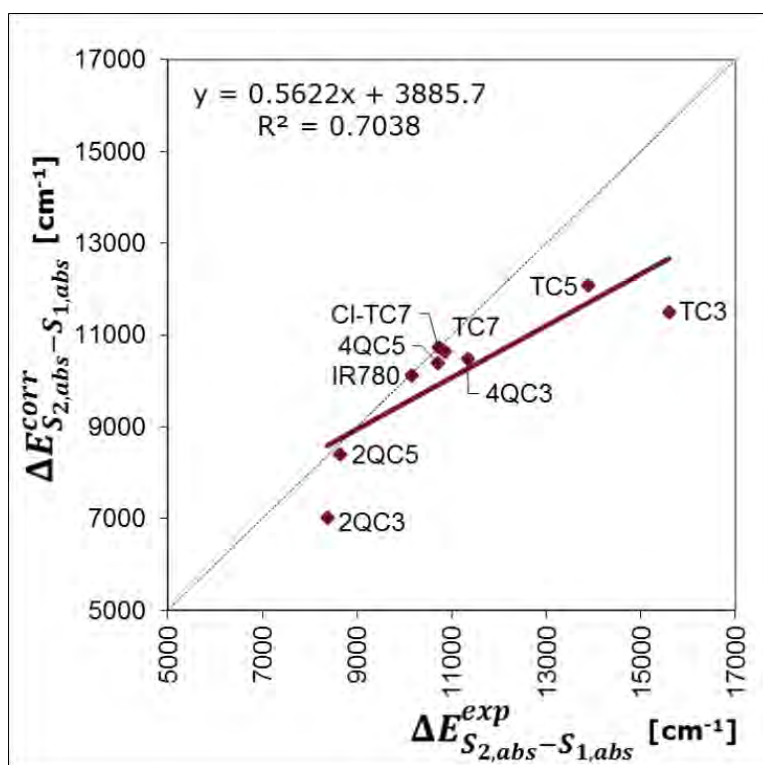


Figura 5.4 Gráfica que muestra la correlación lineal entre la brecha energética entre S_1 y S_2 obtenida a través del protocolo de ajuste ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$) y los valores experimentales correspondientes a la diferencia de energía de transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ ($\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$).

Cabe señalar, que la validación cruzada se realizó sobre los datos calculados de las energías de transición vertical para los EEE S_1 y S_2 ($S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$), en otras palabras, no se realizó a partir de la correlación lineal de los datos correspondientes a la Brecha Energética, ya que en estos datos se encuentra cierta influencia de la información que, en principio, se quiere predecir (*bias*).

Como se aprecia en la gráfica, el coeficiente de determinación (R^2) disminuye con respecto a la anterior. Sin embargo, los datos presentados son resultado de una interpolación con base en el modelo lineal que se está evaluando, es decir, con base en el proceso de validación cruzada. Cada valor de energía de absorción ($\Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs}, n = 1, 2$) se *predice* y con esto el valor de la Brecha Energética está *corregido* con respecto a $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc}$. Por tal motivo, el resultado de esta correlación lineal nos indica que la calidad de la predicción del protocolo indirecto de cálculo es aceptable.

Por otra parte, se puede evaluar el sesgo de los resultados expuestos anteriormente al calcular el porcentaje de error con respecto a los valores experimentales (ver Figura 5.5). En esta figura, comparamos el sesgo producido por los datos calculados mediante el protocolo indirecto y aquel conseguido con la corrección debida al procedimiento de ajuste por parte de la Validación Cruzada. Como se puede observar, el sesgo en algunas cianinas (2QC3, TC3 y TC5) aumenta para el caso de la corrección con respecto a los valores de $\Delta E_{S_2-S_1}^{calc}$. Esto se debe a que, durante el proceso de Validación Cruzada, se deben interpolar los datos de estas cianinas en el modelo lineal, lo cual aumenta el error debido a que son las que se encuentran en los extremos.

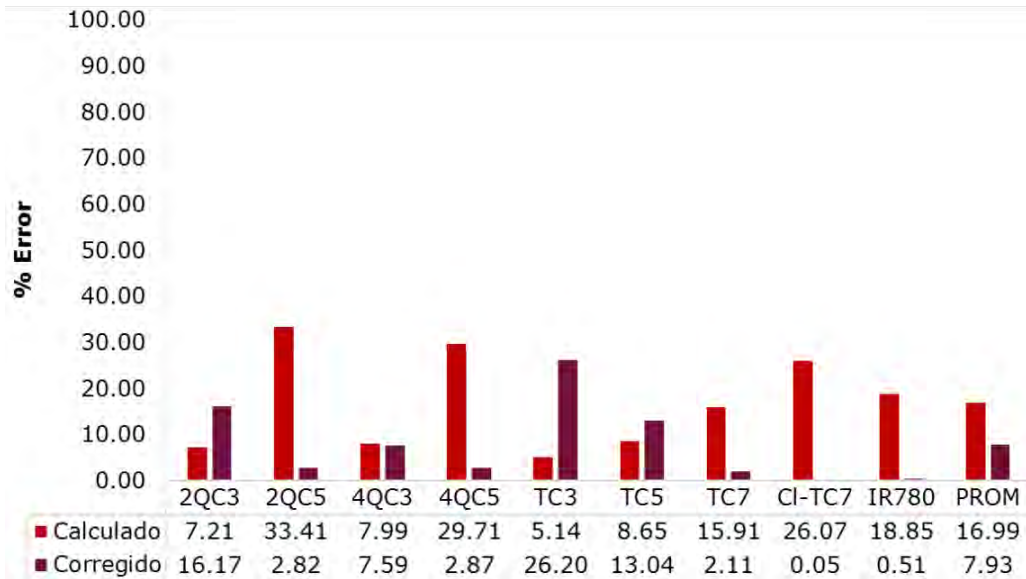


Figura 5.5 Gráfica de barras que muestra los porcentajes de error entre el valor experimental de $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp}$ y los datos calculados mediante el protocolo indirecto ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{calc}$, rojo). Se compara con los porcentajes de error entre el valor experimental de $\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{exp}$ y los datos calculados mediante el protocolo indirecto ($\Delta E_{S_2,abs-S_1,abs}^{corr}$, morado).

Como se aprecia en la figura, el valor promedio del sesgo para el caso de $\Delta E_{S_2-S_1}^{calc}$ es menor al porcentaje de error promedio alcanzado mediante el protocolo directo de cálculo, lo cual indica que el protocolo computacional con mejor rendimiento es el **Protocolo Indirecto**. Por otro lado, el valor promedio del porcentaje de error para el caso de la Brecha Energética con la corrección del procedimiento de ajuste es menor que el 10%.

5.3 Ley de la Brecha Energética

La ecuación (6) se puede reorganizar tomando en cuenta el logaritmo de la constante de conversión interna de la siguiente forma:

$$\log k_{CI} = \log C - \frac{0.434\gamma}{\hbar\omega_j} \Delta E_{S_j S_i}. \quad (9)$$

Siendo $\log C$ el logaritmo del factor pre exponencial de la ecuación (6). El factor 0.434 aparece debido al cambio de base en el logaritmo de la función exponencial. Con base en la expresión (9) se genera una gráfica de correlación lineal $\log k_{CI}$ vs $\Delta E_{S_j S_i}$, en la que se toma el valor de $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$ como $\Delta E_{S_j S_i}$.

La tabla 5.3 es una colección de los valores calculados de la constante de conversión interna (k_{CI}) y el logaritmo de ésta, para cada cianina estudiada, con base en la fórmula (6) y (9), respectivamente. Los valores de V_{ij} , γ y $\hbar\omega_j$ se tomaron de la referencia 1 (con permiso del autor).

CIANINA	$k_{CI}/10^{10} [s^{-1}]$	$\log k_{CI}$
2QC3	27.8	11.44
2QC5	11.3	11.05
4QC3	3.11	10.49
4QC5	3.26	10.51
TC3	1.69	10.23
TC5	1.23	10.09
TC7	2.82	10.45
CI-TC7	2.68	10.43
IR780	3.87	10.59

Tabla 5.3 Colección de datos correspondientes a la constante cinética de conversión interna (k_{CI}) y el logaritmo de CI ($\log k_{CI}$) para cada cianina estudiada. Los valores presentados fueron calculados a partir del formalismo de Englman-Jortner.

En la figura 5.6 se muestran las gráficas de correlación lineal ($\log k_{CI}$ vs $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$, figura 5.6, a; y $\log k_{CI}$ vs $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$, figura 5.6, b). En el

caso de la figura 5.6 (a), la gráfica fue reproducida con los datos experimentales de la tabla 5.1. El coeficiente de determinación de esta gráfica fue el responsable de demostrar la premisa que se estableció con anterioridad, aquella que sostiene que las cianinas estudiadas siguen la *Ley de la Brecha Energética*.

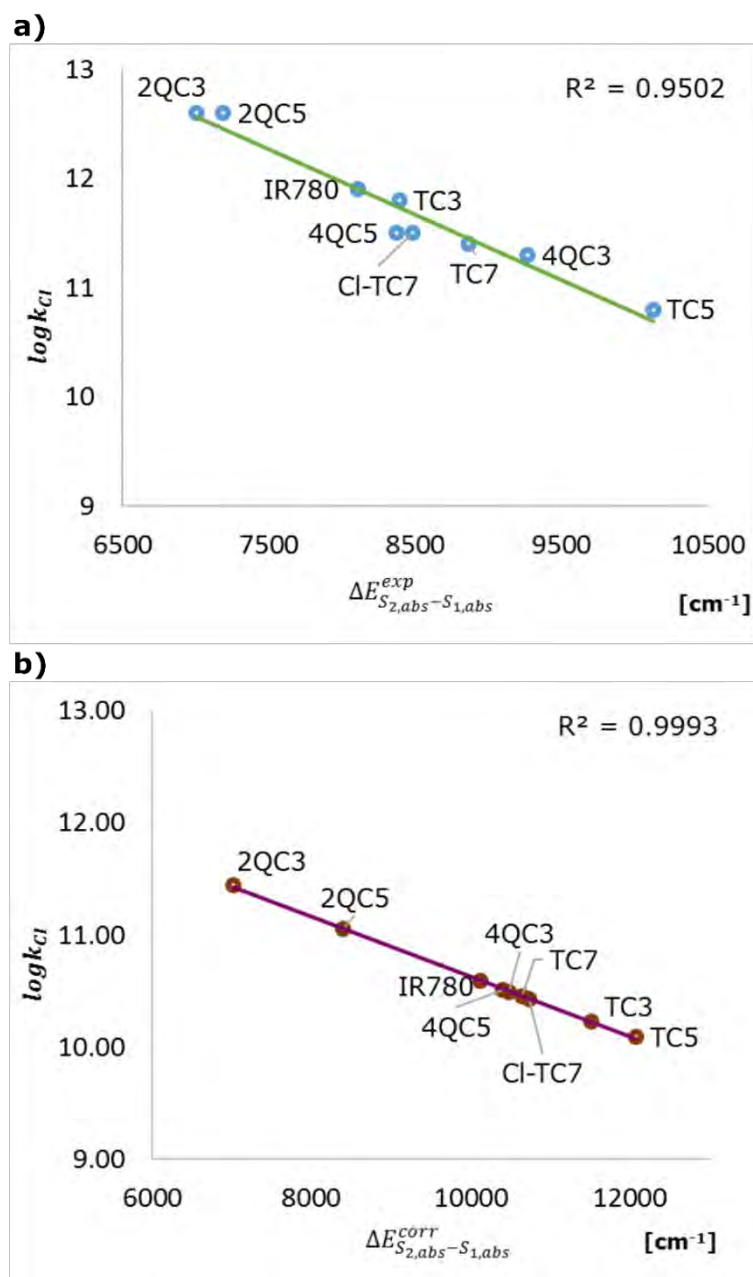


Figura 5.6 Gráficas que muestran (a) la correlación lineal entre $\log k_{CI}$ y $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{exp}$ y (b) la correlación lineal entre $\log k_{CI}$ y $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$. Se aprecia que los resultados obtenidos *in silico* siguen el mismo patrón que los datos experimentales, es decir, cumplen la Ley de la Brecha Energética.

Por otra parte, se puede observar que los resultados obtenidos *in silico* de la diferencia de energía entre los EEE S_1 y S_2 de las cianinas arriba mencionadas (Figura 5.6, b) siguen, dentro de los límites impuestos por el sesgo del cálculo, el mismo patrón que en la figura 5.6 (a). Esto implica que, en principio, el protocolo indirecto de cálculo reproduce los datos obtenidos experimentalmente.

De acuerdo al formalismo de Englman-Jortner, la diferencia de energía aparece tanto en el factor pre exponencial como en la función exponencial. El valor pequeño del error promedio de la predicción de la Brecha Energética puede afectar el resultado del factor pre exponencial \mathcal{C} en la expresión (9)— dado que la participación de la diferencia de energía en éste es a partir de una raíz cuadrada en el denominador, (ver ecuación (6)). En el caso límite en que se sustraiga el valor porcentual (7.93%) al valor predicho de $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$, el valor del factor pre exponencial aumentará en la misma proporción porcentual. Lo contrario sucede en caso de que se adicione el valor porcentual del error a la predicción de la energía. Esto lleva a un aumento o disminución en la magnitud de \mathcal{C} de hasta un orden de magnitud.

Por otro lado, en la función exponencial, el valor del error promedio no aumenta o disminuye el valor de $e^{-\gamma \Delta E_{S_j S_i} / \hbar \omega_j}$ de manera significativa. Por lo tanto, el factor pre exponencial determina el porcentaje de error en el cálculo de la constante cinética de conversión interna. En consecuencia, se puede considerar que el sesgo en k_{CI}^{calc} se ***mantiene constante*** con respecto al sesgo en el valor predicho de $\Delta E_{S_{2,abs}-S_{1,abs}}^{corr}$.

Este valor del sesgo es lo suficientemente bajo de tal manera que es poco probable que pueda afectar en la toma de decisión al elegir una cianina *nueva* XCN —siendo X, de acuerdo a la nomenclatura de las claves utilizadas en esta investigación, un grupo terminal aminoalifático o aminoaromático cualquiera y N un número determinado de carbonos en su puente polimetínico, $N \leq 13$ — para una aplicación tecnológica determinada.

Lo anterior quiere decir que, tomando en cuenta el formalismo de Englman-Jortner, ecuación (6), la constante cinética de conversión interna (k_{CI}) de una cianina XCN tendrá un sesgo poco importante debido a la progresión del error en la predicción de la Brecha Energética ($\Delta E_{s_2-s_1}$) a través del protocolo indirecto del cálculo de ésta. Así, se puede elegir o descartar dicha cianina para una determinada aplicación tecnológica en función del valor predicho de su k_{CI} .

Con respecto a los valores de k_{CI} , se obtienen las siguientes series descendentes:

$$2QC3 > 2QC5 > IR780 > TC3 > 4QC5 > CI-TC7 > TC7 > 4QC3 > TC5 \quad (10)$$

$$2QC3 > 2QC5 > IR780 > 4QC5 > 4QC3 > TC7 > CI-TC7 > TC3 > TC5 \quad (11)$$

La serie (10) corresponde al orden de k_{CI} calculada a partir de los datos experimentales mientras que (11), a partir de los datos obtenidos *in silico*. Como se aprecia en las gráficas correspondientes (figura 5.6),

puede considerarse que las diferencias observadas en el acomodo de las cianinas en la serie calculada se deben al porcentaje de error en la predicción de la Brecha Energética; sin embargo, éste es lo suficientemente pequeño como para aceptar que siguen el mismo patrón que los datos experimentales.

Ahora bien, los valores de k_{CI} van a modificar los rendimientos cuánticos de los diferentes procesos de desactivación de las cianinas (cf. 3.1 Generalidades sobre fotoquímica). Por ejemplo, un canal alternativo a los expuestos es la transferencia de energía, este se trata de un proceso bimolecular en el que una molécula en estado excitado transfiere su energía a otra molécula. Las variables que contribuyen con su constante cinética k_{TE} son muchas más que en los casos expuestos, además tiene valores mucho menores a los procesos unimoleculares; sin embargo, podemos aproximar la expresión de su rendimiento cuántico Φ_{TE} como sigue:

$$\Phi_{TE} = \frac{k_{TE}}{k_{TE} + k_{CI} + k_{Fluor} + k_{CES} + \sum k_i} \quad (12)$$

Donde $\sum k_i$ se refiere a todos los procesos faltantes involucrados. Si k_{CI} es la constante cinética con mayor magnitud de todas las involucradas — 10^{14} s^{-1} como en el caso de moléculas que siguen la regla de Kasha—, entonces la ecuación (12) se puede aproximar a:

$$\Phi_{TE} \approx \frac{k_{TE}}{k_{CI}} \quad (13)$$

De la expresión (13) se puede hacer notar que entre mayor sea la magnitud de k_{CI} , menor será el cociente que define Φ_{TE} . Por lo tanto, si se pretende aprovechar la energía del estado excitado S_2 de moléculas cianinas a través del mecanismo de transferencia de energía, su constante cinética de conversión interna k_{CI} debe ser menor en magnitud para que pueda competir dicho canal.

Tomando en cuenta el caso límite en que $k_{CI} \approx k_{TE}$ y el valor correspondiente al error de predicción de k_{CI} por medio del protocolo descrito en esta investigación, se tiene:

$$\Phi_{TE} \approx \frac{k_{TE}}{k_{CI}(\pm 7.93\%) + k_{TE}}. \quad (14)$$

La ecuación (14) muestra que el intervalo resultante en el cociente de Φ_{TE} es muy pequeño, *i.e.* se encuentra que $\Phi_{TE} \approx 0.47$ en el caso que $k_{CI} - 7.93\%$ (límite inferior) y $\Phi_{TE} \approx 0.5$ en el caso que $k_{CI} + 7.93\%$ (límite superior) por lo que se puede utilizar esta cantidad como un criterio de aceptación para cianinas con potencial tecnológico.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se consiguió reproducir, *in silico*, los valores de la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2-S_1}$) de 9 cianinas, las cuales siguen la Ley de la Brecha Energética de acuerdo al formalismo de Englman-Jortner. Este formalismo nos muestra una primera aproximación y un posible artefacto matemático para la búsqueda y/o predicción de sistemas cianinas con potencial tecnológico. Es decir, cianinas que cuenten con una Brecha Energética entre sus EEE S_2 y S_1 grande, de tal forma que posean una constante de conversión interna, k_{CI} , para la transición $S_2 \rightarrow S_1$ atípicamente baja con respecto a los sistemas que cumplen la *Regla de Kasha*.

Con base en los resultados expuestos en esta investigación, y una vez hecho el correspondiente análisis y discusión, se puede sostener lo siguiente:

- Los datos obtenidos a partir de los cálculos computacionales mostraron que la mejor alternativa para describir la Brecha Energética ($\Delta E_{S_2-S_1}$) fue aquella que tomaba en cuenta la diferencia entre los valores de las energías de transición vertical, es decir, las energías de absorción para los EEE S_2 y S_1 .
- La alternativa más prometedora es la del **protocolo indirecto** de cálculo, ésta tiene un valor promedio de error en la predicción de la Brecha Energética de 7.93% y la progresión del error al utilizar el

formalismo de Englman-Jortner para k_{CI} coincide con el error experimental de 10 %.

- El rendimiento cuántico del canal alternativo de uso de energía del EEE S₂ puede funcionar como criterio de aceptación para evaluar el potencial tecnológico de moléculas cianinas que sigan la Ley de la Brecha Energética.

Hypotheses non fingo

7. REFERENCIAS

1. Guarín Durán, C. A. *Estudios Espectroscópicos de la Fotodinámica de Estados Excitados Superiores de Compuestos Polimetínicos*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2015.
2. Klessinger, M.; Michl, J., *Excited states and photochemistry of organic molecules*. Wiley-VCH: 1995.
3. Wardle, B., *Principles and applications of photochemistry*. John Wiley & Sons: 2009.
4. Mishra, A.; Behera, R. K.; Behera, P. K.; Mishra, B. K.; Behera, G. B., Cyanines during the 1990s: a review. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (6), 1973-2012.
5. Cuevas, G.; Cortés, F., *Introducción a la química computacional*. Fondo de Cultura Económica: 2003.
6. Kasha, M., Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday society* **1950**, *9*, 14-19.
7. López-Arteaga, R.; Stephansen, A. B.; Guarín, C. A.; Sølling, T. I.; Peon, J., The influence of push-pull states on the ultrafast intersystem crossing in nitroaromatics. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (34), 9947-9955.
8. (a) Franck, J.; Dymond, E., Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21* (February), 536-542; (b) Condon, E. U., Nuclear motions associated with electron transitions in diatomic molecules. *Physical Review* **1928**, *32* (6), 858.
9. Englman, R.; Jortner, J., The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics* **1970**, *18* (2), 145-164.
10. Kulpe, S., Chinofarbstoffe. I. Die Molekül-und Kristallstruktur des 3, 6-Dichlor-2, 5-diamino-1, 4-benzochinons. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1969**, *25* (7), 1411-1417.
11. Bouit, P.-A.; Aronica, C.; Toupet, L.; Le Guennic, B.; Andraud, C.; Maury, O., Continuous symmetry breaking induced by ion pairing effect in heptamethine cyanine dyes: beyond the cyanine limit. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (12), 4328-4335.
12. Guarín, C. A.; Villabona-Monsalve, J. P.; López-Arteaga, R.; Peon, J., Dynamics of the higher lying excited states of cyanine dyes. an ultrafast

- fluorescence study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (24), 7352-7362.
13. Frisch, A.; Foresman, J., Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. *Pittsburgh PA: Gaussian Inc* **1996**, 302.
 14. (a) Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864; (b) Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133.
 15. Becke, A. D., Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of chemical physics* **2014**, *140* (18), 18A301.
 16. Runge, E.; Gross, E. K., Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters* **1984**, *52* (12), 997.
 17. Marques, M. A.; Gross, E., Time-dependent density functional theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 427-455.
 18. Marques, M. A.; Maitra, N. T.; Nogueira, F. M.; Gross, E. K.; Rubio, A., *Fundamentals of time-dependent density functional theory*. Springer Science & Business Media: 2012; Vol. 837.
 19. Improtà, R.; Barone, V.; Scalmani, G.; Frisch, M. J., A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution. *The Journal of chemical physics* **2006**, *125* (5), 054103.
 20. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C., A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1), 51-57.
 21. Guillaume, M.; Liégeois, V.; Champagne, B.; Zutterman, F., Time-dependent density functional theory investigation of the absorption and emission spectra of a cyanine dye. *Chemical Physics Letters* **2007**, *446* (1), 165-169.
 22. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
 23. Onsager, L., Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58* (8), 1486-1493.
 24. Tomasi, J., Cavity and reaction field: “robust” concepts. Perspective on “Electric moments of molecules in liquids”. In *Theoretical Chemistry Accounts*, Springer: 2000; pp 196-199.
 25. Rodríguez-Córdoba, W.; Noria-Moreno, R.; Navarro, P.; Peon, J., Ultrafast fluorescence study of the effect of carboxylic and carboxylate substituents

- on the excited state properties of anthracene. *Journal of Luminescence* **2014**, *145*, 697-707.
26. LIU, X.-J.; LIN, T.; CAI, X.-C.; GAO, S.-W.; YANG, L.; MA, R.; ZHANG, J.-Y., State-specific (linear-response)-polarizable continuum models/time-dependent density functional theory study on the absorption and emission spectra of an organic fluorescent emitter. *Acta Physico-Chimica Sinica* **2012**, *28* (6), 1329-1336.
27. Improta, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Barone, V., Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach. *The Journal of chemical physics* **2007**, *127* (7), 074504.
28. Adamo, C.; Jacquemin, D., The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (3), 845-856.

ANEXO

Para evaluar la calidad de la predicción de la Brecha Energética con base en el protocolo indirecto de cálculo se realiza una Validación Cruzada dejando uno fuera, este procedimiento ayuda, además, en la corrección de los valores calculados por medio de un procedimiento de ajuste.

Con esto se evita la influencia de los valores calculados de cada cianina en el modelo lineal de $\Delta E_{S_2-S_1}$, el procedimiento se realiza a partir de los datos de las energías de transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ obtenidos *in silico*. La correlación lineal entre los valores de las energías de absorción experimentales y calculados para cada EEE se encuentran en las figuras A.1 y A.2.

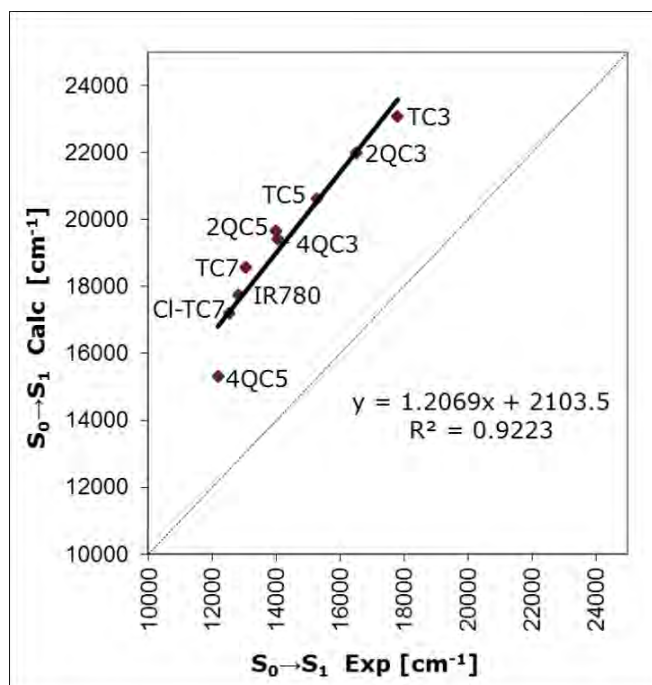


Figura A.1 Correlación lineal entre los valores de energía de la transición vertical $S_0 \rightarrow S_1$ experimental y calculados mediante el protocolo indirecto.

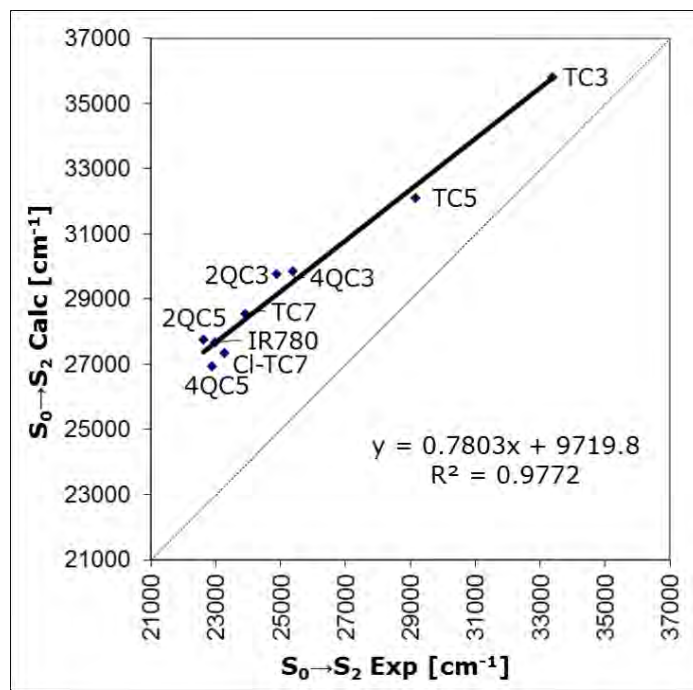


Figura A.2 Correlación lineal entre los valores de energía de la transición vertical $S_0 \rightarrow S_2$ experimental y calculados mediante el protocolo indirecto.

Para p cianinas, el procedimiento cuenta con los siguientes pasos:

- Se obtienen las rectas $y = mx + b$, donde $x = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs,exp}$, $n = 1, 2$ y $y = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs,calc}$, $n = 1, 2$. Empleando $p - 1$ datos.
- Con las p rectas obtenidas, calcular el valor de la energía de absorción de la cianina faltante y' ($y' = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs,corr}$, $n = 1, 2$.) a partir de su valor experimental ($x = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs,exp}$, $n = 1, 2$).
- Calcular el valor de la Brecha Energética predicha a partir de los valores $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_n}^{abs,corr}$, $n = 1, 2$. ($\Delta E_{S_2-S_1}^{corr} = \Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}^{abs,corr} - \Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}^{abs,corr}$).
- Calcular el error en la predicción de la Brecha Energética. ($\Delta E_{S_2-S_1}^{corr} - \Delta E_{S_2-S_1}^{exp}$).