

Análisis del espectro de absorción en cianinas con un modelo cuántico de potencial unidimensional de pozo cuadrado finito

Gustavo Funes*

Damián Gulich**

Experimentos Cuánticos I, Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata

Resumen

Se estudia el espectro de absorción en diversas moléculas de cianinas de distintos tipos para ser contrastados con un modelo cuántico sencillo de potencial unidimensional de pozo cuadrado finito.

1. Introducción

Las moléculas denominadas *cianinas* corresponden a un tipo de sustancias colorantes cuya estructura permite la absorción de luz visible, lo cual las hace adecuadas para un análisis sencillo de los niveles de energía permitidos para la molécula, basado en un modelo de pozo de potencial cuadrado [1]. Las cianinas utilizadas en el experimento poseen cadenas carbonadas de cinco, siete y nueve átomos de carbono ligados por enlaces dobles y simples, que se ubican alternadamente a lo largo de la cadena (ver Fig. 1).

Los carbonos se corresponden con una configuración electrónica del tipo $2s^2 2p^2$, que se caracteriza por ser plana y con el carbono ligado a tres elementos; uno con un enlace doble y los demás con enlaces simples (ver Fig. 2). El doble enlace se compone de una unión σ en el plano de la molécula y una unión π por encima del plano. Los enlaces π se pueden alternar unos a otros en un estado de equilibrio dinámico. Esta característica particular permite que los electrones de estos enlaces puedan desplazarse a través de la molécula como lo harían

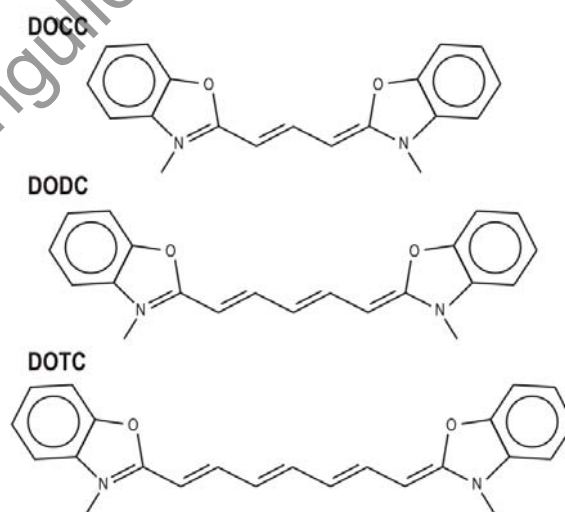


Fig. 1: Esquema de oxo-cianinas.

*gsv_f@yahoo.com.ar

**d_gulich@yahoo.com

en un pozo de potencial unidimensional. Este modelo toma en cuenta sólo la sección de la molécula que va de nitrógeno a nitrógeno. Esta longitud (a) es la que se tomará como el ancho del pozo en este modelo.

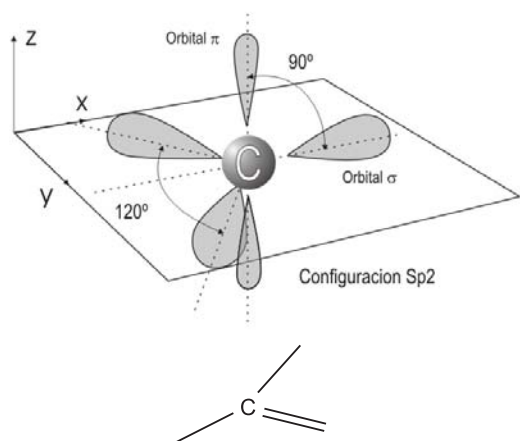


Fig. 2: Arriba: Configuración $2s^2 2p^2$ para el átomo de carbono. Abajo: Representación esquemática.

Dada la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para el caso de un pozo de potencial finito de ancho a y alto V_0 , la cuantificación de los niveles de energía para las autofunciones [2] depende de las soluciones de

$$\xi \tan \xi = \sqrt{\frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2} - \xi^2} \quad (1)$$

para los niveles impares y

$$-\xi \cot \xi = \sqrt{\frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2} - \xi^2} \quad (2)$$

para los niveles pares, donde

$$\xi = \sqrt{\frac{mEa^2}{2\hbar^2}}$$

y m es la masa del electrón.

Las soluciones de la ecuación trascendente (1) brindan las autoenergías de número impar, mientras que las soluciones de (2) las pares.

Por el principio de exclusión de Pauli, sólo pueden haber dos electrones ocupando cada nivel de energía en el pozo. En este modelo se supone que

los n niveles más bajos están completamente ocupados, y que las transiciones son al primer nivel disponible. La energía requerida para la transición electrónica provendrá del espectro lumínico con que se irradie a la muestra y estará dada por la relación:

$$E = h\nu_m = h\frac{c}{\lambda_m}$$

donde λ_m es la longitud de onda de máxima absorbancia, significando que la molécula absorberá simplemente la longitud de onda que corresponda a una energía igual al salto necesario para que un electrón del último nivel ocupado pase al primero desocupado.

Conociendo esta información, se creó un programa en C++ que busca numéricamente el alto de potencial basado en la siguiente estrategia [4]:

1. Calcular un potencial mínimo V_m para el cual se pueda producir una transición considerando la cantidad de niveles ocupados.
2. Fijar un potencial $V \geq V_m$.
 - a) Resolver numéricamente (1) y (2) para conocer ξ_n y ξ_{n+1} .
 - b) Encontrar el ΔE asociado a ξ_n y ξ_{n+1} .
 - c) Comparar el ΔE del paso anterior con el hallado experimentalmente.
 - d) Variar el potencial V en 20000 saltos discretos hasta el máximo de prefijado por el usuario.
3. Conservar el potencial V cuyo ΔE tenga diferencia mínima con el encontrado experimentalmente.

2. Procedimiento Experimental

Se prepararon soluciones en alcohol etílico (ver Fig. 3) de las cianinas enumeradas en la Tabla 1. Conociendo la estructura de cada una (ver Fig. 1), y las distancias típicas [3] entre distintos pares de átomos¹, se calcula para cada caso el ancho a del pozo. Asimismo, conociendo las clases de uniones, se calculan los electrones que pueden moverse, y por lo tanto la cantidad de niveles ocupados (n).

¹ C-C: 154 pm, C=C: 134 pm, C-N: 147 pm y C=N: 122 pm



Fig. 3: Muestras empleadas.

Sigla	Nombre	a [pm]	n
DOCC	di-etil-oxo-carbocianina	992	4
DODC	di-etil-oxo-dicarbocianina	1280	5
DOTC	di-etil-oxo-tricarbocianina	1568	6
DTCC	di-etil-tio-carbocianina	992	4
DTDC	di-etil-tio-dicarbocianina	1280	5
DTTC	di-etil-tio-tricarbocianina	1568	6

Tab. 1: Cianinas empleadas en la experiencia.

Para la medición se utilizó un espectrofotómetro Ocean Optics Palm-SPEC que cuenta con 2048 canales, con un rango efectivo que va de los 370 a los 950 nm, con una resolución de aproximadamente 0.3 nm por canal.

Las soluciones fueron preparadas en las cubetas de espectroscopia, las cuales poseen 1 cm de camino óptico. Inicialmente se ubicó una cubeta con disolvente, de modo que se registre la referencia en el espectroscopio, y luego se fueron ubicando una a una las seis muestras de cianinas. Mediante los datos obtenidos se graficaron las curvas de absorbancia.

3. Resultados y Análisis

Contando con los espectros de absorbancia (Figs. 4 y 5) de cada uno de los miembros de las dos familias de cianinas estudiadas, se obtuvo la longitud de onda de máxima absorbancia por ajuste gaussiano en un entorno del pico. Los resultados pueden verse en la Tabla 2, donde cada longitud de onda absorbida representa la energía de la transición electrónica para cada molécula (ver Figs. 6 y

7). La comparación entre los altos de pozo finito para ambas familias puede verse en la figura 8.

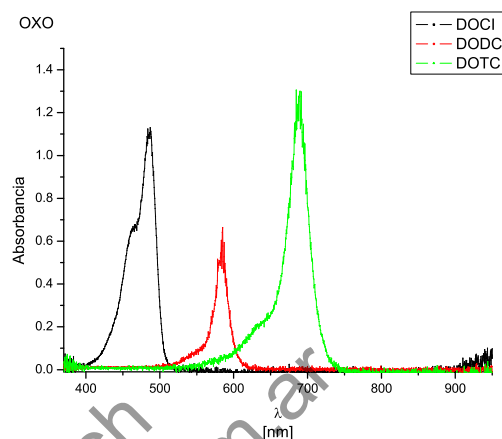


Fig. 4: Espectros de absorbancia de la familia oxo.

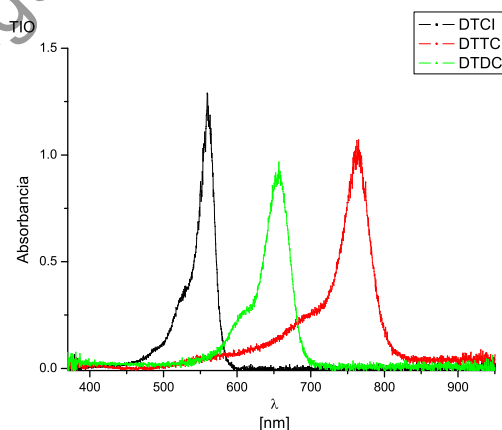


Fig. 5: Espectros de absorbancia de la familia tio.

Sigla	n (Niv. ocup.)	a [pm]	λ_m [nm]	V_0 [eV]
DOCC	4	992	485.0	97,99
DODC	5	1280	583.2	10.173,65
DOTC	6	1568	687.2	62.320,5
DTCC	4	992	558.4	13,793
DTDC	5	1280	654.7	22,781
DTTC	6	1568	761.6	45,32

Tab. 2: Longitudes de onda de máxima absorban-
cia.

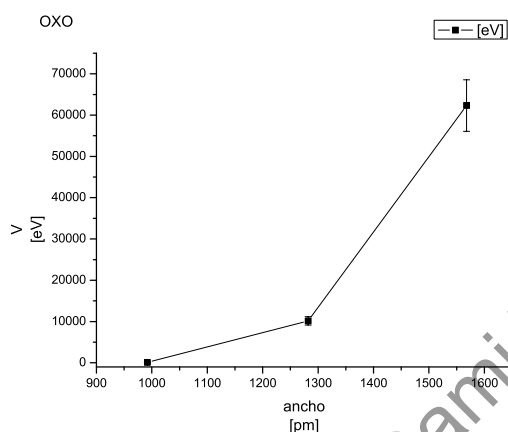


Fig. 6: Potenciales ajustados para la familia oxo.

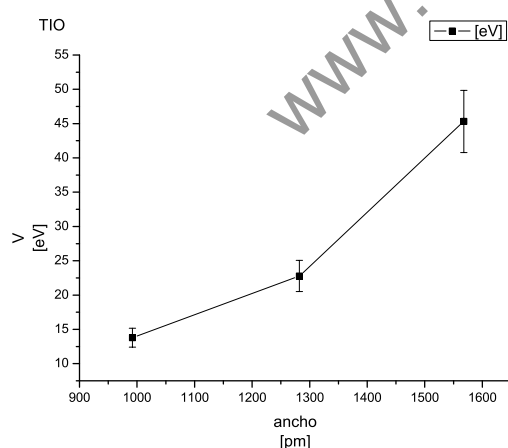


Fig. 7: Potenciales ajustados para la familia tio.

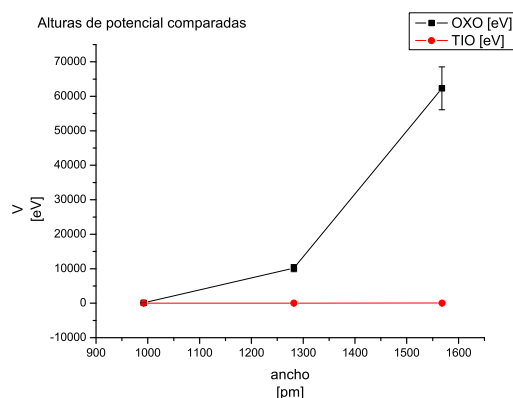


Fig. 8: Resultados comparados de altos de pozo de
potencial finito.

4. Conclusiones

Se observa que los potenciales ajustados a cada molécula tienen una tendencia creciente en función del ancho del pozo de potencial. Sin embargo, aunque las familias sean estructuralmente iguales, el cambio entre azufre y oxígeno provoca cambios en el espectro de absorban-
cia y en los altos en los potenciales ajustados. La gran altura de los pozos de potencial para el caso de la familia oxo con respecto a las tio, implica que se entra en el rango de aplicabilidad del modelo de pozo infinito. Para estudiar el comportamiento de los altos de potencial ajustados, se recomienda realizar la experiencia, de ser posible, con moléculas de más anchos efectivos, aunque seguramente los rangos espectrales saldrán del visible.

Dado que el oxígeno y el azufre se ubican en el mismo grupo en la tabla periódica, sus propiedades son muy similares, aunque una diferencia apreciable es su electronegatividad. Hipotetizamos que esto tiene injerencia en los espectros.

Referencias

- [1] Farrell, J. J. , "The Absorption Spectra of a Series of Conjugated Dyes: Determination of the Spectroscopic Resonance Integral". *Journal of Chemical Education* (62), 351-352 (1985).

-
- [2] R. Eisberg y R Resnick. Física Cuántica. Limusa. México, 1999.
- [3] <http://www.bbc.co.uk/dna/h2g2/A791246>
- [4] Álvarez, Fluxá, Rodríguez, Villordo, “Análisis de absorción de dos series de colorantes Tio y Oxocianinas”, Experimentos Cuánticos I (2002).

© Damián Gulich
www.damiangulich.com.ar