



FACULTAD DE CIENCIAS

CURSO DE POSTGRADO

Nombre del curso	Tópicos de fotofísica y fotoquímica de aplicaciones en compuestos inorgánicos y orgánicos
Tipo de curso (Obligatorio, Electivo, Seminario)	Electivo
Nº de horas totales (Presenciales + No presenciales)	270
Nº de Créditos	10
Fecha de Inicio – Término	agosto-diciembre
Días / Horario	Martes 10:15 h/Jueves 10.15 h
Lugar donde se imparte	Facultad de Ciencias
Profesor Coordinador del curso	Dra. Paulina Dreyse (UChile)
Profesores Colaboradores o Invitados	Dr. Iván González (UTEM), Dr. Luis Sanhueza (UCT), Dr. Daniel Guerra (UChile), Dr. Pablo Fuentealba (UChile), Dr. Patricio Cancino (UChile), Dr. Antonio Galdeméz (UChile).
Descripción del curso	<p>La asignatura pertenece al ámbito de formación electiva del área de Química Inorgánica y Química Orgánica.</p> <p>Durante el semestre, el estudiante revisará inicialmente, a través de actividades teóricas y experimentales, conceptos de interacción luz-materia, transiciones electrónicas y decaimientos de estados excitados, para luego profundizar en las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de diferentes compuestos inorgánicos, orgánicos y supramoleculares y sus aplicaciones en sistemas de conversión de energía.</p> <p>Una vez finalizado el curso, el estudiante será capaz de discriminar las propiedades fotofísicas y/o fotoquímicas apropiadas que debe poseer un compuesto para una determinada aplicación, dentro de las abordadas en el curso.</p>
Objetivos	<p>El objetivo es que los(as) estudiantes adquieran conocimientos fundamentales sobre las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de compuestos de diferente naturaleza química, para interpretar sus comportamientos en aplicaciones asociadas a procesos de conversión de energía (celdas solares, fotocatalizadores, materiales fotónicos). Además, adquirirán habilidades en el trabajo experimental con técnicas y equipamientos para registrar espectros de emisión en diferentes matrices (solución, sólido y a 77K) y determinar rendimientos cuánticos.</p>

Contenidos

Módulo 1:

Conceptos generales de fotofísica

Estados excitados de una molécula.

Diagramas de Jablonsky.

Procesos radiativos (absorción estimulada, emisión espontánea, reglas de transición, fuerza del oscilador y tiempo de vida radiativo, principio de Franck–Condon).

Transiciones radiativas (fluorescencia, fosforescencia, fluorescencia retardada).

Procesos no radiativos (transiciones sin radiación, apagado bimolecular).

Estados excitados de compuestos de coordinación.

Decaimiento de estados excitados, definición de tiempo de vida y rendimiento cuántico.

Actividad experimental

Registro de espectros de absorción y emisión de una molécula fluorescente y otra fosforescente, medidas en solución, sólido y a 77K.

Enlace en compuestos de coordinación

Definición compuestos de coordinación.

Breve descripción de teorías de enlace (teoría de enlace de valencia, teoría de campo cristalino, teoría de campo ligando).

Espectros de absorción.

Transiciones electrónicas MLCT, MC, LLCT, ILCT y LC.

Actividad experimental

Determinación de rendimiento cuántico por método relativo de un compuesto de coordinación fosforescente.

Solvatocromismo

Procesos solvatocrómicos y su relación con la polaridad de los estados electrónicos involucrados.

Polarizabilidad e Hiperpolarizabilidad

Óptica No Lineal (NLO)

Óptica no lineal de segundo orden y tercer orden.

ONL en complejos dipolares y octopolares.

Aplicaciones optoelectrónicas de procesos de ONL.

Módulo 2:

De la química molecular a la química supramolecular

Reconocimiento molecular.

Fotoquímica supramolecular

Dispositivos moleculares fotoquímicos.

Maquinaria de los dispositivos moleculares fotoquímicos.

Generación y migración de la energía electrónica.

Control y modificación de las propiedades fotoquímicas y fotofísicas de los componentes moleculares.

Fotoquímica supramolecular y supramoleculas

Modulación supramolecular y biosupramolecular de las propiedades fisicoquímicas.

Modulación en la fotofísica de colorantes cromóforos.

Aumento de la estabilidad fototérmica de colorantes y drogas en arreglos supramoleculares.

Modulación asistida de manera supramolecular de las propiedades ácido base de colorante prototópicos.

Modulación de los procesos de transferencia de protones en el estado excitado.

Arreglos supramoleculares como sistemas de transferencia de energía de excitación.

Módulo 3:

Fotofísica de compuestos de coordinación de rutenio e iridio.

Relación de los espectros de absorción con voltametría cíclica.

Energías HOMO-LUMO.

Espectros de emisión en solución, sólido y otras matrices.

Fosforescencia y sus apagamientos.

Actividad experimental

Mediciones de espectros de absorción y emisión con complejos de Ir(III), efecto de sustituyentes dadores y aceptores de densidad electrónica.

Correlación espectroscopía de emisión y voltametría cíclica.

Interpretación de voltamogramas cíclicos de complejos de Ru(II) e Ir(III).

Relación entre energías de emisión, orbitales frontera y procesos redox en complejos de Ru(II) e Ir(III).

Actividad experimental

Mediciones de VC con complejos de Ir(III).

Fotofísica de complejos de metales de la primera serie de transición (3d)

Particularidades electrónicas de los metales 3d y Zn(II). Estados excitados en complejos 3d: d-d, MLCT, LMCT, IL. Presencia dominante de procesos no radiativos.

Casos paradigmáticos y estrategias de estabilización del estado excitado. Complejos de Cr(III) Fe(II), Co(III), Ni(II).

Fotofísica Cu(I) y Ag(I)- Configuración electrónica y relevancia del estado d^{10}

Estados excitados típicos, MLCT y LLCT en complejos heterolépticos. influencia de la geometría: de tetraédrica a distorsionada en el estado excitado.

Desactivación y Emisión termalmente activada (TADF)

Rol del medio y el estado sólido, formación de exímeros y agregados emisivos. Influencia de la rigidez de la matriz o encapsulamiento.

Casos destacados y ejemplos en dispositivos.

Módulo 4:

Fotofísica lantánidos

Configuraciones electrónicas de lantánidos y su influencia en las propiedades ópticas. Términos espectroscópicos.

Métodos de sensibilización de iones lantánidos, efecto antena y excitación directa. Reglas de selección.

Diagramas de Dieke y de Jablonski considerando iones 4f.

Aplicaciones de materiales basados en lantánidos:

- termometría luminiscente.
- materiales generadores de luz blanca.
- materiales con capacidades de conversión de energía ascendente.

<p>Contenidos</p>	<p><u>Módulo 5:</u> Fotocatálisis- Conceptos básicos de catálisis Tipos de catálisis. Diagrama de Energía, cambio en la energía de activación Comparación entre los procesos catalíticos clásicos y fotocatalisis. Descripción del funcionamiento de un fotocalizador.</p> <p>Materiales Fotocalíticos Óxidos Compositos Polímeros inorgánicos</p> <p>Aplicaciones de fotocalizadores Conversión de energía. Remediación ambiental.</p> <p>Materiales fotónicos Semiconductores en estado sólido. Teorías relacionadas, efecto hall y medida experimental. Diodo y LED.</p>
<p>Modalidad de evaluación</p>	<p>- El curso se desarrollará con clases expositivas/discusiones semanales, trabajo guiado, experimental y personal. En tareas y lectura de artículos científicos. Modalidad presencial y remota (participación Dr. Sanhueza de la UCT)</p> <p>- La nota Final del curso es el promedio simple de las evaluaciones realizadas en cada módulo.</p>
<p>Bibliografía</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives, Jean-Marie Lehn, 1995 VCH Verlagsgesellschaft mbH, DOI: 10.1002/3527607439 - Supramolecular Photochemistry, Editado por Vincenzo Balzani, Nato Science Series C, 1987 Springer Dordrecht, DOI: 10.1007/978-94-009-3979-0 - Supramolecular and supramolecular photochemistry: a perspective overview, S. D. Choudhury y H. Pal , Phys. Chem. Chem. Phys., 2020,22, 23433-23463, DOI: 10.1039/D0CP03981K - Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials: Ana de Bettencourt-Dias. Wiley. 2014. - Lanthanides Luminescence: Photophysical, analytical and biological aspects. Springer Series on Fluorescence 7. Springer. - Miessler, G. L. Inorganic Chemistry, ISBN 13: 9780136153832. - Hagfeldt, A. et al. (2010). Dye-Sensitized Solar Cells. pp. 6595–6663. - Costa, R. D. (2017). Light-Emitting Electrochemical Cells. Springer Cham. ISBN: 978-3-319-58612-0