

**Modificación de la Eficiencia óptica de un  
Concentrador Solar Luminiscente a partir del  
depósito de Nanopartículas Metálicas**

**Tesis  
Entregada A La  
Universidad De Chile  
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos  
Para Optar Al Grado De**

**Doctor en Química**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**Camilo Rubén Segura Paredes**

**Diciembre, 2019**

**Directores de Tesis:**

**Mg. Cs Víctor Vargas Cortés**

**Dr. Hernán Ríos Peña y Lillo**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACION**

**TESIS DE DOCTORADO**

**Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.**

**CAMILO RUBÉN SEGURA PAREDES**

**Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día .....**

**Director de Tesis:  
Víctor Vargas C.**

.....

**Co-Director de Tesis  
Hernán Ríos P.**

.....

**Comisión de Evaluación de la Tesis**

**Dr. Paul Jara V.**

.....

**Dr. Ángel Leiva C.**

.....

**Dra. Maritza Paéz C.**

.....

**Dr. Antonio Zanocco L.**

.....

## RESUMEN BIOGRÁFICO



Camilo Rubén Segura Paredes nació en Santiago el 15 de Julio de 1991. Egresó de la enseñanza media en el año 2009 del Liceo de Aplicación. El 2010 ingresó a la carrera de Química Ambiental, la cual despertó el interés por la Ciencia. De esta forma, en el año 2013 decidió cambiarse a la carrera de Licenciatura en Ciencias, con mención en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Su trabajo de final para optar al título de Licenciado fue realizado bajo la tutela del profesor Víctor Vargas Cortés en el año 2015. Ese mismo año ingresó al programa de Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, realizando su trabajo de tesis en el Laboratorio de Estructura Molecular y Luminiscencia a cargo del profesor Víctor Vargas Cortés. Durante su estadía en la facultad de Ciencias participó activamente de la selección de Tenis de Mesa.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Profesor Víctor Vargas, por su constante dedicación en mi trabajo de tesis, apoyándome durante todo este trayecto y enseñándome todo lo que significa ser un científico y una persona de bien. Al Profesor Patricio Jara, por su apoyo y su especial dedicación en mi trabajo experimental. Al Dr. Hernán Ríos por sus consejos y dirección en esta tesis.

A los miembros de la comisión evaluadora: Dr. Paul Jara, Dra. Maritza Páez, Dr. Ángel Leiva, Dra. Else Lemp y Dr. Antonio Zanocco por los aportes que realizaron para que este trabajo llegara a buen puerto.

A mis amigos del Laboratorio de Estructura Molecular y Luminiscencia, Roberto, Rodrigo, Igor y Caroline, por su ayuda en la realización de este trabajo y por todos los muy buenos momentos que compartimos.

A mi familia, especialmente a mis padres, Roxana y Rubén, que me han enseñado, educado y apoyado en el transcurso de mi vida.

Agradezco también a mis amigos y al equipo de Tenis de Mesa del Campus Juan Gómez Millas.

Finalmente, agradezco a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), por su financiamiento a través de la beca de Estudios de Doctorado Nacional N° 21150397.

# ÍNDICE DE MATERIAS

RESUMEN BIOGRÁFICO .....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
ÍNDICE DE MATERIAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xviii
RESUMEN.....	xix
ABSTRACT.....	xx
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
1.1. Concentradores solares luminiscentes .....	2
1.2. Incremento en la intensidad de luminiscencia ( $\eta_{FL}$ ).....	4
1.3. Proposición de los posibles componentes utilizables en LSC.....	6
1.4. Ensamble de la matriz transparente.....	8
1.5. Hipótesis.....	10
1.6. Objetivo general .....	10
1.7. Objetivos específicos.....	10
1.8. Bibliografía.....	12
<b>2. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
2.1. Materiales .....	17
2.2. Síntesis nanopartículas de plata (AgNp) .....	17
2.3. Recubrimiento AgNp .....	18

2.4.	Síntesis nanopartículas de oro (AuNp).....	18
2.5.	Recubrimiento AuNp .....	19
2.6.	Depósito nanopartículas sobre los sustratos (preparación ensamble). ...	19
2.7.	Caracterización superficies.....	20
2.8.	Depósitos luminóforos en el ensamble.....	20
2.9.	Luminiscencia .....	20
2.10.	Separación nanopartícula-luminóforo .....	21
2.11.	Tiempos de Vida .....	23
2.12.	Corriente generada por un LSC.....	23
2.13.	Bibliografía.....	25
<b>3.</b>	<b>SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y</b>	
	<b>CONSTRUCCIÓN DE LOS ENSAMBLES.....</b>	<b>28</b>
3.1.	Introducción.....	28
3.2.	Caracterización de las nanopartículas de plata (AgNp) y plata recubiertas (AgNp@SiO <sub>2</sub> ) .....	29
3.3.	Nanopartículas de oro (AuNp) y oro recubiertas (AuNp@SiO <sub>2</sub> ).....	35
3.4.	Caracterización superficial de los sustratos.....	40
3.5.	Caracterización de superficies con nanopartículas de plata y oro. ....	42
3.6.	Conclusiones .....	47
3.7.	Bibliografía.....	48
<b>4.</b>	<b>AMPLIFICACIÓN DE LA LUMINISCENCIA Y TIEMPOS DE VIDA .....</b>	<b>51</b>
4.1.	Introducción.....	51

4.2.	Tetrafenilporfirina (TPP).....	52
4.3.	Factor de amplificación en la emisión de TPP en diferentes ensambles	55
4.1.1.	<i>Amplificación TPP en presencia AgNp@SiO<sub>2</sub></i> .....	56
4.1.2.	<i>Amplificación TPP en presencia AgNp con PDDA como separador</i> .....	57
4.4.	Resumen factor de amplificación en la emisión de TPP. ....	60
4.5.	Tiempos de Vida TPP.....	63
4.6.	Cumarina 6. ....	71
4.7.	Hexafluorurofosfato de Tris (2,2´bipiridina) rutenio (II) (Ru(bby)) .....	77
4.8.	Conclusiones .....	83
4.9.	Bibliografía.....	84
<b>5.</b>	<b>MODELAMIENTO INTERACCIÓN RADIACIÓN</b>	
	<b>ELECTROMAGNÉTICA-NANOPARTÍCULA .....</b>	<b>87</b>
5.1.	Introducción.....	87
5.2.	Plasmón de resonancia y función dieléctrica.....	88
5.3.	Campo eléctrico y factor de amplificación.....	94
5.4.	Efecto en el máximo de absorción en distintos medios.....	96
5.5.	Efectos del cambio de forma de la nanopartícula.....	97
5.6.	Efecto del metal en la amplificación. ....	99
5.7.	Conclusiones .....	102
5.8.	Bibliografía.....	103
<b>6.</b>	<b>EFICIENCIA ÓPTICA DE UN LSC.....</b>	<b>105</b>

6.1. Introducción.....	105
6.2. Emisión borde del LSC. ....	106
6.3. Eficiencia óptica ( $\eta_{opt}$ ).....	111
6.4. Efecto de la concentración en el $\% \eta_{opt}$ . ....	119
6.5. Fotoestabilidad .....	122
6.6. Futuras perspectivas para la mejora de $\eta_{opt}$ .....	124
6.7. Conclusiones .....	126
6.8. Bibliografía.....	127
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>130</b>
<b>8. ANEXOS.....</b>	<b>134</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1: Esquema de funcionamiento de un LSC .....	4
Figura 1-2: Estructura de las moléculas en estudio. A) Cumarina 6. B) TPP. C) Ru(bby). .....	8
Figura 2-1: Esquema de depósito del polielectrolito positivo sobre las nanopartículas. Las estrellas corresponden a la molécula luminiscente. ....	22
Figura 2-2: Esquema de depósito de nanopartículas recubiertas con SiO <sub>2</sub> . Las estrellas corresponden a la molécula luminiscente .....	22
Figura 2-3: Esquema de medición de corriente de un LSC. ....	24
Figura 3-1: Plasmón de resonancia de una solución coloidal de AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> ..	30
Figura 3-2: Imagen TEM AgNp@SiO <sub>2</sub> (izquierda) y AgNp (derecha). ....	31
Figura 3-3: Efecto en el plasmón de resonancia al pasar las nanopartículas en solución coloidal al depósito sobre vidrio y PMMA. A) AgNp no recubiertas. B) AgNp@SiO <sub>2</sub> . ....	33
Figura 3-4: Coloides y ensambles de AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> . A) Coloide. B)Ensamble en vidrio. C) Ensamble en PMMA. ....	35
Figura 3-5: Plasmón de resonancia de AuNp y AuNp@SiO <sub>2</sub> .....	35
Figura 3-6: Imagen TEM AuNp (izquierda) y AgNp@SiO <sub>2</sub> (derecha). ....	37

Figura 3-7: Efecto en el plasmón de resonancia al pasar las nanopartículas de líquido a sólidos. A) AuNp no recubiertas. B) AuNp@SiO <sub>2</sub> .....	38
Figura 3-8: Coloides y ensambles de AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> . A) Coloide. B)Ensamble en vidrio. C) Ensamble en PMMA. ....	39
Figura 3-9: Micrografía de 5 µm x 5 µm de PMMA (A), vidrio (B) y perfil de variación de altura(C).....	40
Figura 3-10: Micrografía AFM de las superficies de vidrio y PMMA recubiertas con nanopartículas de plata. A) AgNp sobre vidrio. B) AgNp@SiO <sub>2</sub> sobre vidrio. C) AgNp sobre PMMA. D) AgNp@SiO <sub>2</sub> sobre PMMA.....	43
Figura 3-11: Micrografía AFM de las superficies de vidrio y PMMA recubiertas con nanopartículas de oro. A) AuNp sobre vidrio. B) AuNp@SiO <sub>2</sub> sobre vidrio. C) AuNp sobre PMMA. D) AuNp@SiO <sub>2</sub> sobre PMMA.....	45
Figura 4-1: Espectro de absorción y emisión de TPP en solución de cloroformo y su superposición con los plasmones coloidales de AgNp y AuNp.....	53
Figura 4-2: Intensidad de emisión total en función a la concentración de TPP depositada sobre vidrio. Línea continua representa la tendencia. ....	54
Figura 4-3: Amplificación de la emisión TPP depositada sobre vidrio y superficie nanoestructurada de plata. a) Excitación 420 nm. b) Excitación 514 nm. ....	56
Figura 4-4: Amplificación de la emisión de TPP depositada sobre PMMA y AgNp@SiO <sub>2</sub> . .....	57

Figura 4-5: Efecto en la intensidad de emisión en función de la concentración de PDDA depositada sobre AgNp. Izquierda, excitación 420 nm, derecha, excitación 514 nm.....	58
Figura 4-6: Espectros de emisión de TPP depositada sobre PMMA y PMMA-PDDA-AgNp. A) Excitación 420 nm. B) Excitación 514 nm .....	59
Figura 4-7: Factor de amplificación de las distintas superficies sobre la emisión luminiscente de TPP. A) excitación 420 nm y B) excitación a 514 nm.....	61
Figura 4-8: Esquema simplificado de desactivación de la fluorescencia de una molécula en ausencia de nanopartículas. ....	64
Figura 4-9: Esquema de desactivación de la fluorescencia de una molécula en ausencia de nanopartículas. ....	64
Figura 4-10: Perfil de decaimiento de la fluorescencia de TPP en presencia y ausencia de Np. Residuos del ajuste multiexponencial utilizado. ....	66
Figura 4-11: Espectros de absorción y emisión de la molécula Cumarina 6 en solución de cloroformo.....	71
Figura 4-12: Efecto en la fluorescencia de Cumarina 6 en función de la concentración depositada sobre el sustrato de PMMA.....	72
Figura 4-13: Espectros de emisión de la molécula de Cumarina 6 depositada sobre PMMA sin nanopartículas y con AgNp@SiO <sub>2</sub> .....	73
Figura 4-14: Decaimiento de la emisión de Cumarina 6. Residuos del ajuste utilizado..	75

Figura 4-15: Espectros de absorción y emisión de la molécula Hexafluoruro de Tris (2,2´bipiridina) rutenio (III) disuelta en diclorometano.....	77
Figura 4-16: Efecto del aumento de la concentración de Hexafluorurofosfato de Tris (2,2´bipiridina) rutenio (III) depositada sobre el sustrato de PMMA. ....	78
Figura 4-17: Espectros de emisión de la molécula de Hexafluoruro de Tris (2,2´bipiridina) rutenio (III) sin nanopartículas y con AgNp@SiO <sub>2</sub> sobre sustratos de PMMA. ....	79
Figura 4-18: Decaimiento de la emisión de Ru(bby). Residuos de los ajustes utilizados. ....	81
Figura 5-1: Efecto de la radiación incidente sobre la nube electrónica de la nanopartícula metálica. ....	89
Figura 5-2: Oblato. El eje y corresponde al eje menor (a) y el eje x corresponde al eje mayor (b).....	91
Figura 5-3: Extinción experimental de una solución coloidal de AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> (A) y calculada para una nanopartícula de 60 nm de diámetro (B) con distintas constantes dieléctricas del medio que rodea a AgNp. ....	97
Figura 5-4: Efecto en el cambio de geometría de AgNp. Extinción experimental (A), Extinción modelada (B). ....	98
Figura 5-5: Eamp2 de AgNp y AuNp con distintos medios que rodean a las nanopartículas. Aire (A) y SiO <sub>2</sub> (B). ....	100

Figura 6-1: Disposición geométrica para la medición de fluorescencia. A) Emisión frontal. B) Emisión medida en 90°.....	107
Figura 6-2: Arreglo óptico del fluorímetro para la medida de fluorescencia en el borde del LSC. ....	108
Figura 6-3: Emisión medida en el borde del LSC. A) y B) TPP. C) Cumarina 6. D) Ru(bpy) <sub>3</sub> . ....	109
Figura 6-4: Montaje experimental para la medición de la eficiencia óptica. A) Arreglo óptico final. B) y C) Porta muestra LSC. D) Chip de fotodiodos .....	113
Figura 6-5: % $\eta_{opt}$ a distintas concentraciones de TPP y Cumarina 6. Línea continua solo marca tendencia.....	121
Figura 8-1: Espectros de emisión a distintas concentraciones de TPP sobre vidrio. Excitación 420 nm.....	134
Figura 8-2: Espectros de emisión a distintas concentraciones de TPP sobre vidrio. Excitación 514 nm.....	134
Figura 8-3: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA. Excitación 420 nm..	135
Figura 8-4: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 420 nm. ....	135
Figura 8-5: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 514 nm. ....	136

Figura 8-6: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 420 nm. ....	136
Figura 8-7: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 514 nm. ....	137
Figura 8-8: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio y AuNp@SiO <sub>2</sub> . Excitación 514 nm.....	137
Figura 8-9: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio y AuNp@SiO <sub>2</sub> . Excitación 514 nm.....	138
Figura 8-10: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA y AuNp@SiO <sub>2</sub> . Excitación 514 nm.....	138
Figura 8-11: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA y AuNp@SiO <sub>2</sub> . Excitación 514 nm.....	139
Figura 8-12: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 420 nm. ....	139
Figura 8-13: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 514 nm. ....	140
Figura 8-14: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 420 nm. ....	140
Figura 8-15: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 514 nm. ....	141

Figura 8-16: Función dieléctrica Plata. ....	141
Figura 8-17: Función dieléctrica Oro. ....	142
Figura 8-18: Perfil de decaimiento de la molécula TPP. Excitación 420 nm. ....	142
Figura 8-19: Perfil de decaimiento de la molécula Cumarina 6. Excitación 410 nm. ...	143
Figura 8-20: Perfil de decaimiento de la molécula TPP. Excitación 420 nm. ....	143

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1: Características moleculares de los sistemas utilizados en esta tesis para los LSC. ....	7
Tabla 3-1: Longitud de onda máxima de extinción para AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> en solución y depositadas sobre PMMA y vidrio.....	34
Tabla 3-2: Longitud de onda máxima de extinción para AgNp y AgNp@SiO <sub>2</sub> en solución y depositadas sobre PMMA y vidrio.....	39
Tabla 4-1: Tiempos de vida de la molécula TPP en solución y en los distintos ensambles utilizando como sustrato PMMA. ....	69
Tabla 4-2: Tiempos de vida de la molécula TPP en solución y en los distintos ensambles, utilizando como sustrato vidrio. ....	70
Tabla 4-3: Tiempo de vida de Cumarina 6 en solución y depositados sobre sustratos de PMMA sin y con AgNp@SiO <sub>2</sub> . ....	76
Tabla 4-4: Tiempos de vida Ru(bby) .....	82
Tabla 5-1: Valores utilizados para la simulación de Eamp2. ....	100
Tabla 6-1: Factor de amplificación (F.A) cuando la emisión es medida en la cara frontal del LSC y en su borde .....	109
Tabla 6-2: Corriente medida, en $\mu\text{A}$ , en los LSC con TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) a una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .....	115



Tabla 6-3: % $\eta_{opt}$ de los LSC creados y calculados a través de la ecuación 6-4.....	116
Tabla 6-4: Corriente generada por los luminóforos en estudio descontando la radiación dispersada por AgNp@SiO <sub>2</sub> .....	118
Tabla 6-5: Corriente medida y factor de amplificación en los LSC a distintas concentraciones de TPP y Cumarina 6 depositadas sobre matriz de PMMA. ....	120
Tabla 6-6: Porcentaje de decaimiento de la emisión para las moléculas TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) en los tiempos de 40, 80 y 120 minutos.....	123
Tabla 8-1: Tiempos de vida de Cumarina 6 .....	144
Tabla 8-2: Tiempos de vida Ru(bby) .....	144

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AFM:</b> Microscopía de Fuerza Atómica	<b>MLWA:</b> Modified Long wavelenght Aproximation
<b>AgNp:</b> Nanopartícula de Plata	<b><math>\eta_{opt}</math>:</b> Eficiencia óptica
<b>AgNp@SiO<sub>2</sub>:</b> Nanopartícula de plata recubierta con SiO <sub>2</sub>	<b>PDDA:</b> Polidialildimetilamonio
<b>APTMS:</b> Aminopropiltrimetoxisilano	<b>PMMA:</b> Polimetilmetacrilato
<b>AuNp:</b> Nanopartícula de Oro	<b>Rpm:</b> Revoluciones por minuto
<b>AuNp@SiO<sub>2</sub>:</b> Nanopartícula de plata recubierta con SiO <sub>2</sub>	<b>R<sub>q</sub>:</b> Rugosidad Cuadrática Media
<b>E<sub>amp</sub><sup>2</sup>:</b> Campo eléctrico de Amplificación	<b>Ru(bby):</b> Hexafluorurofosfato de Tris (2,2´bipiridina) Rutenio (II)
<b>F.A:</b> Factor de Amplificación	<b><math>\tau</math>:</b> Tiempo de Vida
<b>FORMVAR:</b> Polivinilformvior	<b>TEOS:</b> Tetraetilortosilicato
<b>LSC:</b> Concentrador Solar Luminiscente	<b>TPP:</b> Tetrafenilporfirina

## RESUMEN

Este trabajo de tesis tiene como enfoque aumentar la eficiencia óptica de un LSC, dispositivo que permite concentrar fotones en los bordes de una matriz transparente. Esto se efectuó mediante el uso de nanopartículas metálicas depositadas sobre la superficie de las matrices, las cuales son amplificadoras de señales luminiscentes, ayudando a aumentar la cantidad de fotones que llegan a los bordes del LSC. Para este propósito, se trabajó en encontrar las condiciones óptimas que permitieran una mayor amplificación, utilizando dos materiales como matriz transportadora de fotones, PMMA y vidrio. Luego se analizó el efecto de dos tipos distintos de nanopartículas, oro y plata, sobre la amplificación de las moléculas luminiscentes TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) empleando dos métodos de separación luminóforo-nanopartícula, los cuales son la adición de un polímero sobre la nanopartícula y el recubrimiento de ellas con SiO<sub>2</sub>. La capacidad amplificadora de cada uno de los ensambles creados se evaluó a partir de los factores de amplificación, dando como resultado que las nanopartículas de plata recubiertas son la mejor opción para utilizarse como amplificadores de señales luminiscentes.

Una vez realizados estos estudios, se prosiguió con la medición de la eficiencia óptica de los LSC propuestos, a través de la medición de la corriente generada en un sistema de fotodiodos conectados en paralelo. Se obtuvo que hay un máximo de 1,85 % de eficiencia al utilizar nanopartículas de plata recubiertas.

## ABSTRACT

The focus of this thesis work is to increase the optical efficiency of an LSC, a device that allows photons to be concentrated on the edge of a transparent matrix. This was done using metallic nanoparticles deposited on the surface of the matrix, which are amplifiers of luminescent signals, helping to increase the number of photons that reach the edges of the LSC. For this purpose, we worked to find the optimal conditions that would allow greater amplification, using PMMA and glass as a transport matrix for photons. Then the effect of gold and silver nanoparticles on the amplification of TPP, Coumarin 6 and Ru(bby) luminescent molecules was analyzed. Two separation methods were used for this, the addition of a polymer on the surface of the nanoparticle and the capping of the nanoparticles with SiO<sub>2</sub>. The enhancing capacity of each of the assemblies created was evaluated from the amplification factors, resulting in the capped silver nanoparticles being the best option to be used as luminescent signal amplifiers.

Once these studies were carried out, the measurement of the optical efficiency of the proposed LSCs was performed, through the measurement of the current generated in a parallel-connected photodiode system. It was obtained that there is a maximum of 1.85% efficiency when using capped silver nanoparticles.

# CAPÍTULO 1

# 1. Introducción

## 1.1. Concentradores solares luminiscentes

Actualmente, el aprovechamiento de la energía proveniente del sol es uno de los principales desafíos. Esta es utilizada principalmente en la producción de energía térmica y energía eléctrica, siendo esta última obtenida a partir de la utilización de celdas fotovoltaicas<sup>1</sup>. El principal beneficio de utilizar la energía del sol es, entre otros, su baja o nula contaminación comparada con otras formas de producción de electricidad como, por ejemplo, la quema de combustibles fósiles. Sin embargo, la eficiencia en la producción de electricidad mediante celdas fotovoltaicas es relativamente baja<sup>2</sup>, haciéndose necesaria la búsqueda de soluciones que redunden en una mejora de la eficiencia en el mecanismo de conversión de la energía.

Dentro de estas alternativas se encuentran la utilización de espejos y/o lentes capaces de concentrar la luz del sol sobre las celdas fotovoltaicas. Desafortunadamente, estos diseños aumentan los costos de producción, pues requieren sistemas de enfriamiento para su adecuado funcionamiento. Otro problema importante es la incapacidad que presentan estos dispositivos de concentrar la luz difusa proveniente del sol<sup>3</sup>.

Como alternativas a estos sistemas clásicos se encuentra los Concentradores Solares Luminiscentes (LSC), los cuales aprovechan las propiedades luminiscentes de moléculas o nanocristales emisores para concentrar la luz. Su principio de basa en la absorción de luz por parte de un luminóforo, el que se encuentra dentro o en la superficie

de una matriz transparente, para luego emitir la luz absorbida a mayor longitud de onda, la cual es conducida mediante múltiples reflexiones internas hacia los bordes de la matriz, lugar en donde se concentran los fotones. La figura 1 muestra un esquema de LSC. La eficiencia con que estos fotones llegan a los bordes de la matriz viene dada por la siguiente ecuación:<sup>4,5</sup>

$$\eta_{opt} = (1 - R) \cdot P_{RI} \cdot \eta_{FL} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{host} \cdot \eta_{TIR} \cdot \eta_{self} \quad (1-1)$$

Donde  $\eta_{opt}$  es la eficiencia óptica del concentrador solar, la que corresponde a la cantidad de fotones que llegan a los bordes de la matriz con relación a los fotones que inciden sobre la superficie de ésta y que es dependiente de los factores mostrados en la ecuación 1-1. Éstos, se relacionan con las características ópticas de la matriz y con las propiedades fotofísicas de las moléculas utilizadas en el sistema. Los factores son los siguientes:

- **R** es el índice de reflexión de la matriz.
- **P<sub>RI</sub>** es la eficiencia de la reflexión total interna.
- **$\eta_{FL}$**  es la eficiencia de fotoluminiscencia del luminóforo.
- **$\eta_{stokes}$**  es la pérdida de energía debido a la generación de calor durante los eventos de absorción y emisión.
- **$\eta_{abs}$**  es la fracción de luz absorbida por el luminóforo.
- **$\eta_{host}$**  es la eficiencia en el transporte de fotones por parte de la matriz.
- **$\eta_{TIR}$**  es la eficiencia de reflexión por parte de la matriz debido a la suavidad de la superficie.

- $\eta_{self}$  es la eficiencia relacionada con la reabsorción de los fotones emitidos por otros luminóforos.

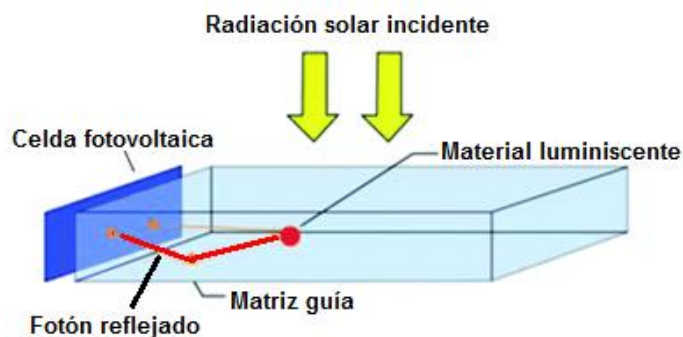


Figura 1-1: Esquema de funcionamiento de un LSC

Los términos de la ecuación 1-1, en especial  $\eta_{FL}$ ,  $\eta_{stokes}$ ,  $\eta_{abs}$  y  $\eta_{self}$ , se relacionan directamente con características y propiedades espectroscópicas de los luminóforos que componen estos concentradores.

## 1.2. Incremento en la intensidad de luminiscencia ( $\eta_{FL}$ )

Dado que la eficiencia de fotoluminiscencia del luminóforo incide sobre la eficiencia óptica del LSC, es que en este trabajo se propone incrementar la luminiscencia de un luminóforo, que incidirá finalmente en el incremento de la eficiencia óptica del LSC. Para este propósito, se ha considerado el empleo de nanopartículas metálicas, que en la actualidad son conocidas como amplificadores de señales espectroscópicas, entre ellas, la luminiscencia<sup>6,7</sup>. El efecto de las nanopartículas metálicas de amplificar la intensidad de



un sistema que emite luz es explicado en términos de la interacción del campo eléctrico de la radiación electromagnética con una superficie conformada por nanopartículas metálicas, lo cual produce un aumento en el campo eléctrico oscilante que es percibido por el luminóforo que se encuentra cercano a las nanopartículas generando, por lo tanto, una mayor respuesta, que se traduce en un aumento en la intensidad de emisión del luminóforo<sup>8</sup>.

Existen diversos factores que afectan la amplificación de la señal luminiscente de un luminóforo que se encuentra próximo a una superficie metálica nanoestructurada, por ejemplo, la distancia entre el luminóforo y la nanopartícula. A distancias pequeñas, menores a 2 nm, hay un eficiente proceso transferencia de energía entre la especie emisora y la superficie, por lo tanto, ocurre un apagamiento de la señal luminiscente. A medida que la distancia nanopartícula-luminóforo aumenta, la transferencia de energía es atenuada y la luminiscencia comienza a aumentar hasta alcanzar un valor máximo de intensidad, para luego, comenzar a disminuir a distancias mayores.

Existen varias metodologías para lograr la separación entre la superficie nanoestructurada y luminóforo, entre las que se encuentran: el recubrimiento de las nanopartículas, el depósito de capas de polielectrolitos cargados capa por capa<sup>9</sup> (*layer by layer*), películas de *Langmuir-Blodgett*<sup>10</sup>, etc. Cada una de estas técnicas permite regular la distancia de separación y, por lo tanto, se debe seleccionar alguno de estos métodos para obtener superficies con las características deseadas para el propósito de estudiar la amplificación de señales luminiscentes.

Para los estudios de amplificación se han empleado nanopartículas de oro y plata, las cuales han sido sintetizadas empleando diversos protocolos. En soluciones coloidales, el plasmón de resonancia es caracterizado a través del espectro de extinción, que determina el rango espectral en el cual se encuentra localizado el plasmón de resonancia. Así se tiene que el plasmón de resonancia de las nanopartículas de oro en soluciones coloidales se encuentra centrado aproximadamente en 500 nm<sup>11</sup>, mientras que las nanopartículas de plata en soluciones coloidales tienen su plasmón centrado aproximadamente en 405 nm<sup>12</sup>. La posición del máximo del plasmón de resonancia puede ser modulado a partir del tamaño de las nanopartículas, resultando en un corrimiento hacia mayores longitudes de onda a medida que las nanopartículas aumentan de tamaño<sup>13</sup>. Este aspecto es importante, dado que la amplificación de la señal es mayor si el plasmón de resonancia se encuentra en la región de máxima absorción de la especie luminiscente<sup>14</sup>.

Un efecto adicional que proveen las nanopartículas es un incremento en la fotoestabilidad de las moléculas luminiscentes<sup>15</sup> y, por lo tanto, las hace interesantes para su utilización en el tiempo, impidiendo así el fotoblanqueamiento de éstas.

### **1.3.Proposición de los posibles componentes utilizables en LSC**

La ecuación 1 sugiere las propiedades que deben tener los sistemas luminiscentes que se van a emplear en la construcción de un LSC, para que alcance un valor de eficiencia óptica ( $\eta_{opt}$ ) lo más alto posible. De esta manera, los luminóforos empleados deben poseer un alto valor de coeficiente de absorción molar ( $\eta_{abs}$ ), un alto corrimiento de Stokes ( $\eta_{self}$ ),

y un gran rendimiento cuántico de emisión ( $\eta_{FL}$ )<sup>16</sup>. Estas características deben ser consideradas para la elección de las moléculas en estudio. Principalmente, se encuentran tres categorías de sistemas luminóforos que al menos cumplan con uno o más de estos requerimientos, estas son: Quantum Dots<sup>5,17,18</sup>, tintes orgánicos<sup>19,20</sup> y complejos de iones de tierras raras<sup>21,22</sup>. En este trabajo de tesis se seleccionaron 3 moléculas para realizar los estudios: Tetrafenilporfirina (TPP), Cumarina 6 y Hexafluorurofosfato de Tris (2,2' bipiridina) rutenio (II). Las características moleculares de estos sistemas se muestran en la tabla 1-1

Tabla 1-1: Características moleculares de los sistemas utilizados en esta tesis para los LSC.

<b>Molécula</b>	<b>Rango de absorción (nm)</b>	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	$\epsilon_{m\acute{a}x}$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_{stokes}$ (cm <sup>-1</sup> )	<b>Rendimiento cuántico</b>
<b>TPP</b>	410 - 610	420	420000	1200	0,13
<b>Cumarina 6</b>	350 - 515	445	50000	1700	0,78
<b>Ru(bby)</b>	300 - 500	450	15000	5500	0,042

Tal como lo muestra la tabla 1-1, las moléculas propuestas en este trabajo difieren en sus características espectroscópicas, por lo tanto, pueden desempeñarse de distinta forma en un LSC. La estructura molecular de cada una de las moléculas propuestas se muestra en la figura 2.

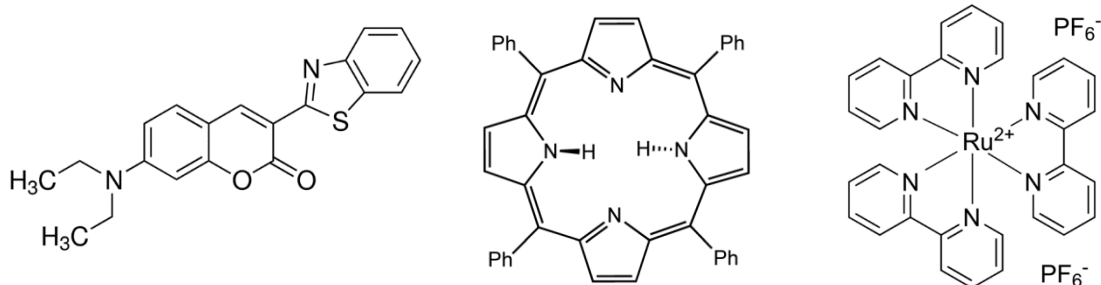


Figura 1-2: Estructura de las moléculas en estudio. A) Cumarina 6. B) TPP.  
C) Ru(bby).

Un elemento importante de un LSC es la matriz transparente que contiene a los luminóforos, la que será el medio por donde los fotones serán conducidos al borde de la matriz a través de reflexiones internas. Para que ocurra esto, el material a utilizar como matriz debe tener un índice de reflexión entre 1,4 y 1,5. Buenos materiales para este propósito han sido el vidrio y polimetilmetacrilato (PMMA), los que además presentan bajos costos de producción, dándole una ventaja extra en la utilización de estos materiales<sup>23,24,25</sup>.

#### 1.4. Ensamble de la matriz transparente

En un LSC, los luminóforos se pueden ubicar en dos configuraciones, la primera consiste en introducir las moléculas en la matriz<sup>20,26</sup>, y en la segunda los luminóforos pueden ser ubicados en la superficie de la matriz<sup>27,28</sup>. Ambas configuraciones tienen sus

ventajas y desventajas, sin embargo, la segunda de ellas ha sido menos investigada y será la que utilizaremos en el presente trabajo.

Una de las principales ventajas de utilizar las moléculas luminiscentes sobre la superficie de la matriz es la forma de depositar las moléculas, las cuales pueden ser por sol-gel<sup>29</sup>, *spin coating*<sup>30</sup>, *doctor Blading*<sup>30</sup>, *Langmuir-Blodgett*<sup>31</sup>, etc. Además, al ubicarse en la superficie, se pueden utilizar moléculas que tengan baja solubilidad. Para depositar las moléculas luminiscentes, los sustratos de vidrio o PMMA deben ser previamente funcionalizados, para luego depositar las nanopartículas de oro o plata y finalmente depositar los sistemas luminiscentes. A este tratamiento de funcionalización y el posterior depósito de moléculas luminiscentes se le denomina ensamble.

El objetivo de este trabajo de tesis es aumentar la eficiencia óptica de un LSC a partir de la utilización de nanopartículas metálicas, las cuales amplificarán la luminiscencia de las moléculas en estudio, esto conducirá a un aumento de  $\eta_{FL}$ , lo que redundará en un aumento de  $\eta_{opt}$  (ver ecuación 1-1). El primer paso para lograr este objetivo es encontrar las condiciones experimentales óptimas que conduzcan a encontrar la mayor amplificación posible, utilizando dos tipos de nanopartículas (de oro y de plata); empleando dos métodos de separación (recubrimiento de la nanopartícula y separación a través de un polímero) y usando dos matrices como guía de onda (vidrio y PMMA).

Una vez encontradas las condiciones experimentales óptimas para la amplificación, se realizará el estudio de eficiencia óptica a partir de un sistema de medición creado particularmente en este trabajo, lo que permitirá establecer si el uso de las nanopartículas es adecuado para ser empleadas en un concentrador solar luminiscente.

### **1.5. Hipótesis**

El empleo de nanoestructuras metálicas depositadas sobre sustratos de vidrio o polímero incrementará la intensidad luminiscente de especies luminóforos situadas cercana a la superficie nanoestructurada, dando origen a un incremento en la eficiencia óptica en matrices transparentes.

### **1.6. Objetivo general**

Establecer el efecto que tienen las nanopartículas metálicas en la eficiencia óptica de un conjunto de luminóforos, TPP, Cumarina 6 y Ru(bby).

### **1.7. Objetivos específicos**

- 1.- Sintetizar y caracterizar mediante espectroscopía UV-Visible y TEM nanopartículas de oro y plata y luego recubrirlas con SiO<sub>2</sub>.
- 2.- Modificar la superficie de un sustrato de vidrio y un sustrato de polímero PMMA mediante la adsorción de nanopartículas metálicas de oro y plata en la superficie del sustrato.
- 3.- Caracterizar mediante espectroscopía UV-Visible y microscopía de fuerza atómica (AFM), las superficies nanoestructuradas obtenidas.

- 4.- Determinar mediante recubrimiento de las nanopartículas con SiO<sub>2</sub> o el depósito del polielectrolito PDDA<sup>+</sup> sobre la superficie nanoestructurada, la distancia de separación entre analito-nanopartícula que genere la mayor amplificación de la señal luminiscente.
- 5.- Medir el efecto en la amplificación y los tiempos de vida de las moléculas luminiscentes.
- 6.- Realizar estudios teóricos del campo eléctrico generado por las nanopartículas utilizadas empleando un modelo que permita explicar en términos cualitativos los resultados experimentales obtenidos.
- 7.- Crear un dispositivo que permita medir la eficiencia óptica de los LSC creados con cada una de las moléculas en estudio.
- 8.- Medir la corriente generada por los LSC para determinar su eficiencia óptica en presencia y ausencia de nanopartícula.

## 1.8. Bibliografía

1. Grätzel, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.* **44**, 6841–6851 (2005).
2. Rand, B. P., Genoe, J., Heremans, P. & Poortmans, J. Solar Cells Utilizing Small Molecular Weight Organic Semiconductors. *Prog. Photovolt Res. Appl.* **15**, 659–676 (2007).
3. Xie, W. T., Dai, Y. J., Wang, R. Z. & Sumathy, K. Concentrated solar energy applications using Fresnel lenses: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **15**, 2588–2606 (2011).
4. Debije, M. G. & Verbunt, P. P. C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment. *Adv. Energy Mater.* **2**, 12–35 (2012).
5. Lutz, H. -P., Wild, U. P., King, A. P., Ernst, R. R. & Wokaun, A. Energy transfer in surface enhanced luminescence. *J. Chem. Phys.* **79**, 509–514 (2003).
6. Fort, E. & Grésillon, S. Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, (2008).
7. Geddes, C. D. & Lakowicz, J. R. Editorial: Metal-enhanced fluorescence. *J. Fluoresc.* **12**, 121–129 (2002).
8. Lakowicz, J. R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications. *Anal. Biochem.* **298**, 1–24 (2001).



9. Ramírez-Maureira, M., Víctor Vargas, C., Riveros, A., Goulet, P. J. G. & Osorio-Román, I. O. Shell-isolated nanoparticle-enhanced fluorescence (SHINEF) of CdTe quantum dots. *Mater. Chem. Phys.* **151**, 351–356 (2015).
10. Camacho, S. A. *et al.* Increasing the Enhancement Factor in Plasmon-Enhanced Fluorescence with Shell-Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* **37**, 20530-20535 (2015).
11. Kobayashi, Y., Correa-duarte, M. a & Liz-marzan, L. M. Sol - Gel Processing of Silica-Coated Gold Nanoparticles. *Langmuir* **17**, 6375–6379 (2001).
12. Leopold, N. & Lendl, B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* **107**, 5723–5727 (2003).
13. Mock, J. J., Barbic, M., Smith, D. R., Schultz, D. A. & Schultz, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* **116**, 6755–6759 (2002).
14. Emmanuel Fort and Samuel Grésillon. Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, 013001 (2008).
15. Lakowicz, J. R., Malicka, J. & Gryczynski, I. Silver particles enhance emission of fluorescent DNA oligomers. *Biotechniques* **34**, 62–68 (2003).
16. van Sark, W. G. J. H. M. *et al.* Luminescent Solar Concentrators--a review of recent results. *Opt. Express* **16**, 21773–21792 (2008).

17. Purcell-Milton, F. & Gun'ko, Y. K. Quantum dots for Luminescent Solar Concentrators. *J. Mater. Chem.* **22**, 16687 (2012).
18. Li, C. *et al.* Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS<sub>2</sub> / ZnS Quantum Dots. *Nat. Publ. Gr.* 1–9 (2015).
19. Wilson, L. R. & Richards, B. S. Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators. *Appl. Opt.* **48**, 212–20 (2009).
20. Zhou, W., Wang, M. C. & Zhao, X. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) doped with DCJTb for luminescent solar concentrator applications. *Sol. Energy* **115**, 569–576 (2015).
21. Reisfeld, R. & Kalisky, Y. Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> germanate and tellurite glasses for fluorescent solar energy collectors. *Chem. Phys. Lett.* **80**, 178–183 (1981).
22. Wang, X. *et al.* Europium complex doped luminescent solar concentrators with extended absorption range from UV to visible region. *Sol. Energy* **85**, 2179–2184 (2011).
23. Kastelijn, M. J., Bastiaansen, C. W. M. & Debije, M. G. Influence of waveguide material on light emission in luminescent solar concentrators. *Opt. Mater. (Amst)*. **31**, 1720–1722 (2009).
24. Buffa, M. & Debije, M. G. Dye-doped polysiloxane rubbers for luminescent solar concentrator systems. *Springer Ser. Mater. Sci.* **190**, 247–266 (2014).

25. Debije, M. G. *et al.* Effect on the output of a luminescent solar concentrator on application of organic wavelength-selective mirrors. *Appl. Opt.* **49**, 745–51 (2010).
26. Zhao, Y., Meek, G. A., Levine, B. G. & Lunt, R. R. Near-infrared harvesting transparent luminescent solar concentrators. *Adv. Opt. Mater.* **2**, 606–611 (2014).
27. Dienel, T., Bauer, C., Dolamic, I. & Brühwiler, D. Spectral-based analysis of thin film luminescent solar concentrators. *Sol. Energy* **84**, 1366–1369 (2010).
28. El-Bashir, S. M., Barakat, F. M. & AlSalhi, M. S. Double layered plasmonic thin-film luminescent solar concentrators based on polycarbonate supports. *Renew. Energy* **63**, 642–649 (2014).
29. Reisfeld, R. Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses. *J. Fluoresc.* **12**, 317–325 (2002).
30. Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 394–412 (2009).
31. Guerrero, A. R. & Aroca, R. F. Surface-enhanced fluorescence with shell-isolated nanoparticles (SHINEF). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 665–668 (2011)

# CAPÍTULO 2

## 2. Materiales y metodología experimental

### 2.1. Materiales

AgNO<sub>3</sub>, citrato trisódico, amoníaco 30%, tetraetilortosilicato (TEOS), KAuCl<sub>4</sub>, aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), silicato de sodio, NaOH, cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), tetrafenilporfirina (TPP), Cumarina 6, Hexafluoruro de Tris (2,2´bipiridina) rutenio (II), etanol y los sustratos de vidrio (Corning ®) fueron adquiridos a Sigma-Aldrich. Todos los solventes utilizados en los experimentos fueron de grado analítico y la preparación de las distintas soluciones fue realizada con agua Milli-Q. Los sustratos de PMMA fueron adquiridos en la empresa de plásticos Polymershapes, con dimensiones de 25 x 25 x 2 mm y siendo cortados a través de sistema láser, de forma que sus bordes quedaran pulidos para la medición de corriente en el borde

### 2.2. Síntesis nanopartículas de plata (AgNp)

El procedimiento se llevó a cabo mediante la síntesis propuesta por Lee-Meisel<sup>1</sup>. En un balón de 500 mL, se disolvieron 90 mg de AgNO<sub>3</sub> en 490 mL de agua. Esta solución se llevó a ebullición y luego se adicionaron 10 mL de una solución de citrato de sodio 38,8 mM. Se mantuvo la solución en ebullición por 1 hora. El plasmón del coloide obtenido tuvo un máximo de absorción aproximadamente en 420 nm. Posterior a esto, se hizo una selección de tamaño de AgNp mediante centrifugación a 1000 rpm por 10 minutos. El

sobrenadante se guardó y el precipitado que contiene las nanopartículas de mayor tamaño, fue eliminado.

### **2.3. Recubrimiento AgNp**

Para el recubrimiento de AgNp con SiO<sub>2</sub> (AgNp@SiO<sub>2</sub>) se siguió el procedimiento reportado por S. Liu<sup>2</sup> con modificaciones en el volumen, la cantidad de TEOS y el tiempo de centrifugación utilizados en lo reportado. Se tomó 9 mL de coloide centrifugado y se llevó a un frasco ámbar de 100 mL. Se adicionaron 45 mL de etanol y luego 1,25 mL de amoníaco al 30%. Se homogenizó la solución y se adicionó 300 uL de TEOS 40 mM. A través de todo el procedimiento, se agitó vigorosamente la solución. Luego, para terminar el proceso, se dejó reposar la solución por 24 horas. Finalmente, el coloide obtenido se concentró, para ello la solución fue centrifugada a 5000 rpm por 40 minutos, se eliminó el sobrenadante y se colectó el precipitado.

### **2.4. Síntesis nanopartículas de oro (AuNp)**

Se procedió a sintetizar las nanopartículas de oro utilizando el método de Turkevich<sup>3</sup>. 20 mg de KAuCl<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O se disuelven en 100 mL de agua. Luego, la solución se calentó hasta ebullición, y enseguida se agregaron 5 mL de una solución de citrato de sodio 38,8 mM. Se dejó la solución en ebullición por una hora. El plasmón de AuNp sintetizadas, tuvo un máximo de absorción en 510 nm.

## **2.5. Recubrimiento AuNp**

Para recubrir las nanopartículas de oro (AuNp@SiO<sub>2</sub>) se usó la metodología descrita por Camacho<sup>4</sup>. A 50 mL del coloide anteriormente sintetizado, se adicionaron 3 mL de aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) 1 mM, y se agitó por 30 minutos. Luego, se llevó la solución a 90 °C, y se agregaron 6 mL de una solución de silicato de sodio 0,54 % p/v. Esta solución se mantuvo por 4 horas a 90 °C y luego se enfrió a temperatura ambiente.

## **2.6. Depósito nanopartículas sobre los sustratos (preparación ensamble).**

Para el depósito de AgNp, AgNp@SiO<sub>2</sub>, AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> se utilizó el siguiente procedimiento: Los sustratos de vidrio y PMMA se sumergieron, uno a la vez, en una solución de NaOH 1M por 30 minutos, de tal manera que la superficie quede cargada negativamente. Luego, estos son llevados, previo a riguroso lavado en agua desionizada, a una solución de un polímero catiónico, polidialildimetilamonio (PDDA), al 1% p/v, por 15 minutos, dejando la superficie del sustrato cargada positivamente. Enseguida, se llevó los sustratos a la solución coloidal, compuesta por las nanopartículas metálicas, que como es sabido, tiene una densidad de carga negativa<sup>5</sup>, durante 12 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se sacaron los sustratos con las nanopartículas depositadas y se secaron durante 24 horas.

## 2.7. Caracterización superficies

Los sustratos con nanopartículas depositadas fueron caracterizados espectroscopía UV-Visible y por microscopía de fuerza atómica (AFM). Para la primera, se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, barriendo el rango de longitudes de onda desde 350 nm a 800 nm. Para AFM, se utilizó el equipo Witec Alpha 3000, ocupando la técnica de semicontacto, empleando un cantiléver de frecuencia de resonancia de 75 KHz, adecuado para superficies blandas.

## 2.8. Depósitos luminóforos en el ensamble

Las moléculas luminiscentes son depositadas sobre las superficies nanoestructuradas mediante la técnica "spin-coating", agregando 20  $\mu\text{L}$  de una solución de  $5 \times 10^{-4}$  M sobre la superficie, en un programa de 2000 rpm por 60 segundo. Las moléculas TPP y Cumarina 6 fueron disueltas en cloroformo, mientras que Ru(bby) fue disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

## 2.9. Luminiscencia

Los espectros de emisión se midieron con un espectrofotómetro de fluorescencia ISS PC1. La excitación de la molécula TPP se realizó a dos longitudes de onda, 420 nm y 514 nm, utilizando una lámpara de Xe. Para las moléculas Cumarina 6 y Ru(bby) la excitación se ejecutó con una línea láser de 445 nm. Las muestras fueron medidas en



estado sólido, utilizando un porta muestra especial que permite emplear la técnica de iluminación frontal de la muestra. Para eliminar la radiación dispersada, se utilizaron filtros de corte de 605 nm, 459 nm y 502 nm para TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) respectivamente.

## **2.10. Separación nanopartícula-luminóforo**

Para que exista una amplificación de la luminiscencia de un analito, éste debe encontrarse a una distancia nanométrica de las nanopartículas<sup>6</sup>, evitando así el contacto directo entre las dos especies, lo que genera pérdidas en la intensidad de emisión luminiscente por transferencia de energía entre analito y nanopartícula. Particularmente, se trabajó con dos métodos de separación, el primero de ellos consta de la adición de un polielectrolito positivo sobre la superficie nanoestructurada (depósito de las nanopartículas sobre un sustrato), la cual tiene una densidad de carga superficial negativa<sup>7</sup>, para posteriormente depositar el analito en estudio sobre el polielectrolito. La figura 2-1 esquematiza la distribución del polielectrolito positivo sobre la superficie nanoestructurada. El grosor de la separación viene dado por la concentración de polielectrolito depositado, debiendo determinar la concentración adecuada para que la amplificación sea máxima.

### Ensamble 1



Figura 2-1: Esquema de depósito del polielectrolito positivo sobre las nanopartículas. Las estrellas corresponden a la molécula luminiscente.

El segundo método de separación estudiado en este trabajo consiste en el recubrimiento de las nanopartículas con una capa de  $\text{SiO}_2$ , que hace las veces de separador entre nanopartícula-analito. Para este propósito, se sintetizan las nanopartículas y luego se les hace un tratamiento que permite obtener el recubrimiento, para luego ser depositadas sobre los sustratos correspondientes. Generalmente, el recubrimiento de las nanopartículas trae consigo beneficios adicionales, por ejemplo, un aumento en la estabilidad de la nanopartícula, ya que la capa de  $\text{SiO}_2$  evita reacciones de las nanopartículas con algún agente externo. El esquema de depósito de las nanopartículas recubiertas se muestra en la figura 2-2.

### Ensamble 2



Figura 2-2: Esquema de depósito de nanopartículas recubiertas con  $\text{SiO}_2$ . Las estrellas corresponden a la molécula luminiscente

### **2.11. Tiempos de Vida**

Para las mediciones de tiempo de vida de las distintas moléculas se utilizó el equipo LifeSpec II, el que registra el decaimiento a través de la técnica de recuento de fotones individuales correlacionadas en el tiempo (TCSPC por sus siglas en inglés). La excitación se efectuó utilizando un láser de 457,8 nm. El análisis se realiza usando modelos de decaimiento mono y/o multiexponenciales que ajusten a la curva de decaimiento experimental. La calidad del ajuste se realiza empleando el criterio de Chi cuadrado reducido ( $\chi^2_{\text{red}}$ ), el cual debe ser cercano a 1.

### **2.12. Corriente generada por un LSC**

Para medir la eficiencia óptica del dispositivo creado, se utilizó un sistema que mide la corriente generada por el LSC. Este sistema consta del simulador solar ss150, Sciencetech, clase AAA equipado con una lámpara de Xenón y un filtro aire/masa 1,5 que permite simular el perfil de radiación solar comprendido en el rango de 300 a 900 nm. El sistema de medida de la corriente producida consta de 5 fotodiodos de Silicio OSRAM BPW 34, conectados en paralelo y adosados en uno de los bordes del LSC y un multímetro Keithley 2400, que permite medir la corriente. En la figura 2-3, se muestra el esquema empleado en la medida de la corriente.

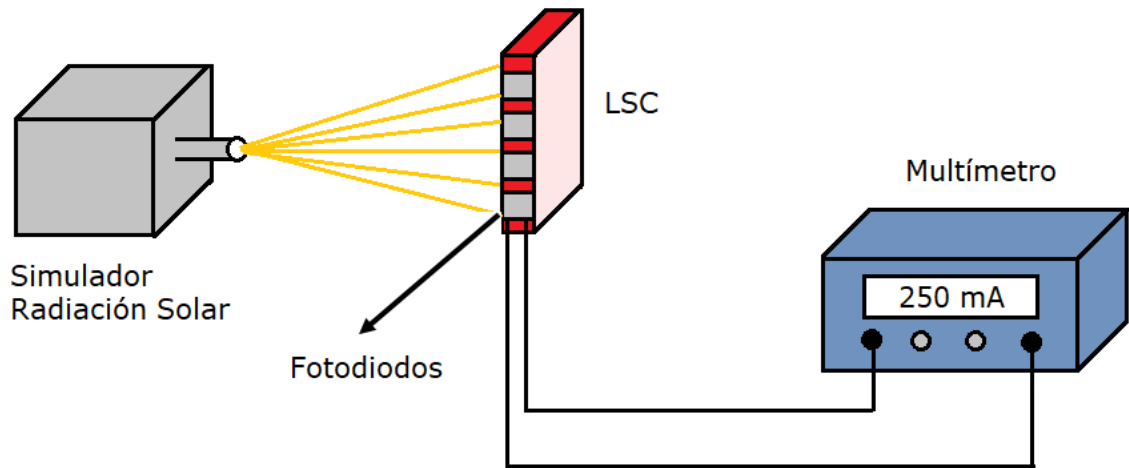


Figura 2-3: Esquema de medición de corriente de un LSC.

Los fotones emitidos por los luminóforos en la superficie de la matriz llegan a los bordes de ésta mediante reflexiones internas. Estos fotones se transforman en corriente eléctrica a través de los fotodiodos ubicados en el borde del LSC, generando una corriente proporcional al número de fotones que inciden sobre el detector.

### 2.13. Bibliografía

1. Lee, P. C. & Meisel, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J.Phys.Chem.* **86**, 3391–3395 (1982).
2. Liu, S., Zhang, Z. & Han, M. Gram-Scale Synthesis and Biofunctionalization of Silica-Coated Silver Nanoparticles for Fast Colorimetric DNA Detection. **77**, 2595–2600 (2005).
3. Enüstün, B. V. & Turkevich, J. Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3317–3328 (1963).
4. Camacho, S. A. *et al.* Increasing the Enhancement Factor in Plasmon-Enhanced Fluorescence with Shell-Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **37**, 20530–20535 (2015).
5. Alvarez-Puebla, R. A., Arceo, E., Goulet, P. J. G., Garrido, J. J. & Aroca, R. F. Role of Nanoparticle Surface Charge in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3787–3792 (2005).
6. Lakowicz, J. R. *et al.* Advances in Surface-Enhanced Fluorescence. *Proc. SPIE* **5327**, 10–28 (2004).
7. Badawy, a. M. E. *et al.* Impact of environmental conditions (pH, ionic strength, and electrolyte type) on the surface charge and aggregation of silver nanoparticle suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 1260–1266 (2010)

---

## **Resultados y Discusión.**

La forma en que se desarrolló este trabajo de tesis es coincidente con las etapas que se establecen en la construcción del **concentrador de luz solar (LSC)**; partiendo desde la síntesis de las nanopartículas metálicas, para luego construir los ensambles de matrices transparentes con el fluoróforo incorporado, para finalmente, realizar las pruebas de este dispositivo, ya convertido en un LSC, exponiéndolo a la radiación de un simulador solar y determinar su eficiencia óptica.

Lo anteriormente señalado, sugiere que una forma adecuada de exponer los resultados obtenidos en esta tesis es seguir el mismo orden empleado en la fabricación del LSC, y, por lo tanto, dedicar un capítulo a cada tema. De tal manera que los capítulos que siguen tendrán la siguiente secuencia:

- I. Capítulo 3: Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas y construcción de ensambles.
- II. Capítulo 4: Amplificación de la luminiscencia y tiempos de vida.
- III. Capítulo 5: Modelamiento interacción radiación electromagnética- nanopartículas.
- IV. Capítulo 6: Emisión en el borde del LSC, eficiencia óptica y fotoestabilidad.

# CAPÍTULO 3

## **3. Síntesis y caracterización de las nanopartículas y construcción de los ensambles.**

### **3.1.Introducción**

Este capítulo está destinado a la síntesis y caracterización de las nanopartículas de plata y oro, en su forma de solución coloidal. Esta caracterización se lleva a cabo mediante sus espectros de extinción, que nos permite verificar la presencia del recubrimiento, y mediante imágenes TEM, técnica que permite obtener un tamaño promedio de las nanopartículas y estimar el espesor del recubrimiento.

Otro aspecto que contiene este capítulo es la fabricación y caracterización de los ensambles que contienen nanopartículas, sobre la cual se depositarán las especies luminiscentes. La construcción de estos ensambles se realiza adicionando diversas capas de material, que se van adsorbiendo sucesivamente, sobre la superficie de una matriz transparente de vidrio o polímero. En la construcción de estos ensambles, se considera que cada capa adicionada sobre la matriz transparente presenta una densidad superficial de carga, que interacciona mediante fuerzas electrostáticas con la siguiente capa, que posee signo opuesto. El detalle de los procedimientos de la fabricación de cada ensamble se encuentra en el capítulo 2 sección 2.6.



La caracterización de los ensambles se realiza mediante espectros de extinción, los que permiten analizar los cambios que experimenta el plasmón de resonancia del metal adsorbido sobre la superficie en diferentes medios dieléctricos. En la caracterización superficial, se emplea la técnica microscopía de fuerza atómica (AFM), que permite analizar las características de rugosidad y tamaños promedios de las nanopartículas ubicadas sobre la superficie.

### **3.2. Caracterización de las nanopartículas de plata (AgNp) y plata recubiertas (AgNp@SiO<sub>2</sub>)**

AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas mediante los procedimientos descritos previamente en la sección experimental. La figura 3-1 muestra los espectros de extinción de ambas soluciones coloidales. Se observa que la solución coloidal de AgNp sin recubrir se desplaza desde 425 nm a 440 nm cuando el espectro es registrado para las nanopartículas de plata recubiertas (AgNp@SiO<sub>2</sub>). Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda es atribuido al cambio de la constante dieléctrica que rodea a la nanopartícula, mostrando que, a medida que la constante dieléctrica aumenta, la longitud del máximo de absorción del plasmón de resonancia se desplaza hacia mayores longitudes de onda. En el caso de las nanopartículas no recubiertas, el medio que la rodea es citrato (medio que estabiliza a la nanopartícula), mientras que en el segundo caso el medio es SiO<sub>2</sub>, el cual tiene una constante dieléctrica de 2,8<sup>1,2,3</sup>, mayor a la de citrato, que es aproximadamente 2,3<sup>4,5</sup>.

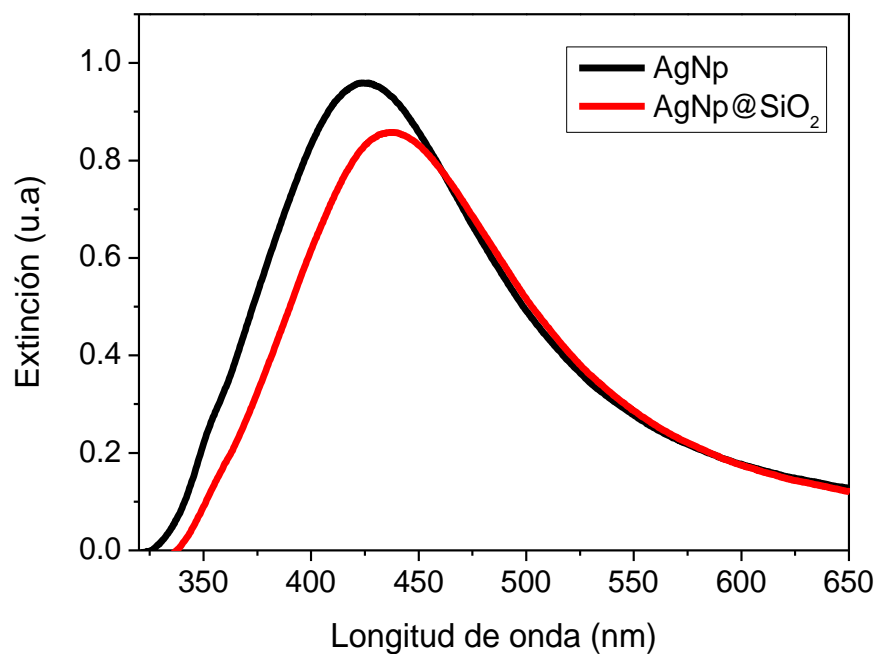


Figura 3-1: Plasmón de resonancia de una solución coloidal de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>.

Para comprobar que las nanopartículas efectivamente están recubiertas y, además, conocer su tamaño, se les realizó microscopía de transmisión electrónica (TEM) de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>, imágenes que se muestran en la figura 3-2.

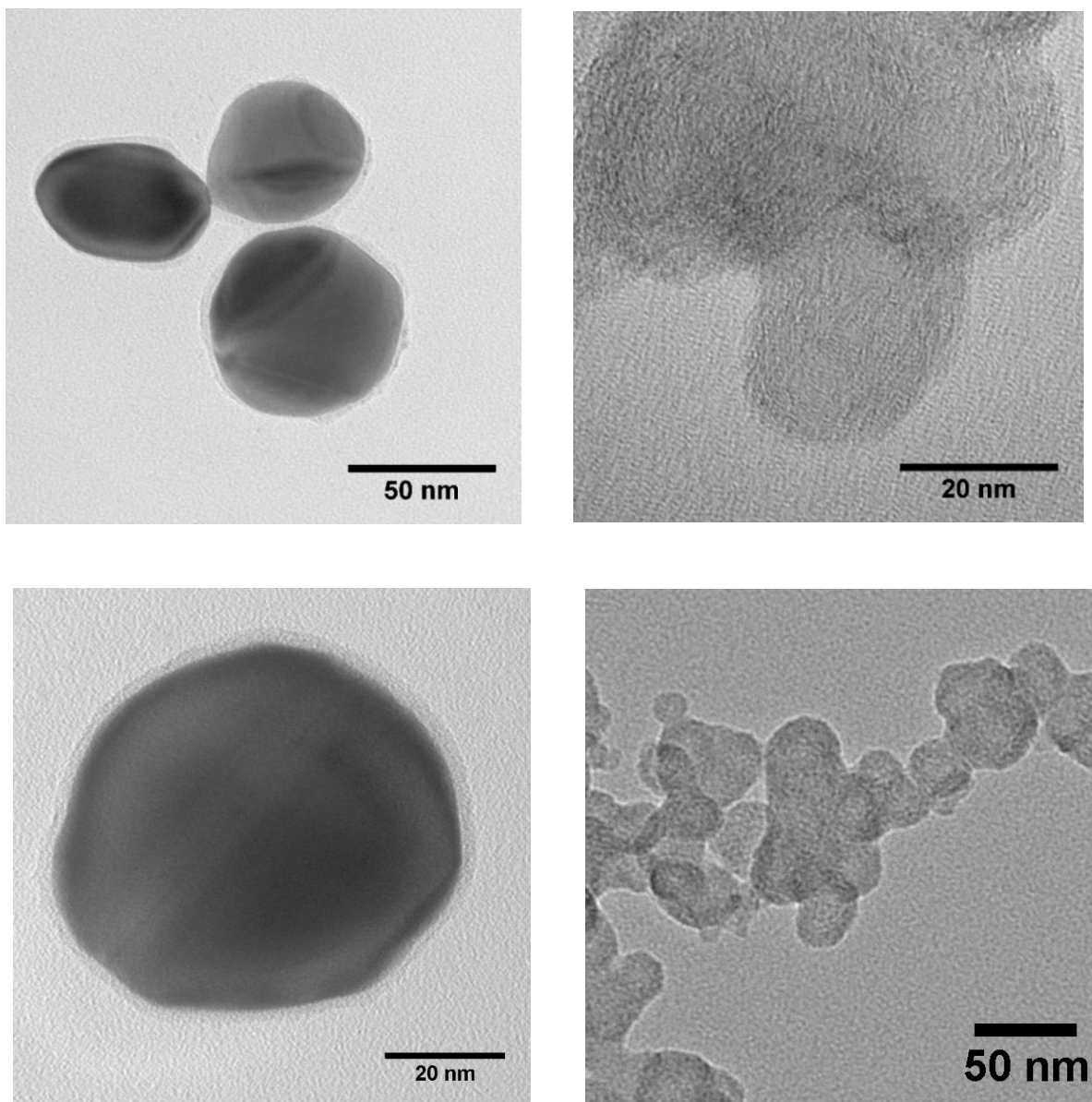


Figura 3-2: Imagen TEM AgNp@SiO<sub>2</sub> (izquierda) y AgNp (derecha).

A partir de estas imágenes, se comprueba que el recubrimiento de AgNp ocurre, mostrándose en la imagen TEM como un círculo transparente en torno a la parte oscura de la nanopartícula. Además, el recubrimiento es homogéneo pues, de acuerdo con la

escala de la figura, alcanza un espesor de 5 nm, aproximadamente. Este recubrimiento permite, además, darle una estabilidad extra a la nanopartícula, evidenciado en el color negro que posee la nanopartícula, indicando que no hay deterioro de la nanopartícula, por ejemplo, por oxidación. En contraste, la nanopartícula no recubierta presenta un color menos intenso y, además, estructuras colapsadas en su interior, debido probablemente a que el tiempo de registro fue de 7 días después de haber realizado la síntesis y recubrimiento de las nanopartículas. Por otro lado, la imagen TEM permite conocer el tamaño aproximado de la nanopartícula, siendo en este caso de entre 40 – 60 nm, además de poseer una forma de esferoidal.

AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> fueron depositadas sobre los sustratos de vidrio y polimetilmetacrilato (PMMA), utilizados como concentradores solares. Para ello se siguió el protocolo esquematizado en la sección 2.6 del capítulo 2 metodología experimental. Una vez depositadas, se procedió a registrar el espectro UV-Visible, para luego comparar los espectros de extinción de las nanopartículas depositadas con la de los espectros de las soluciones coloidales de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> (figura 3-3).

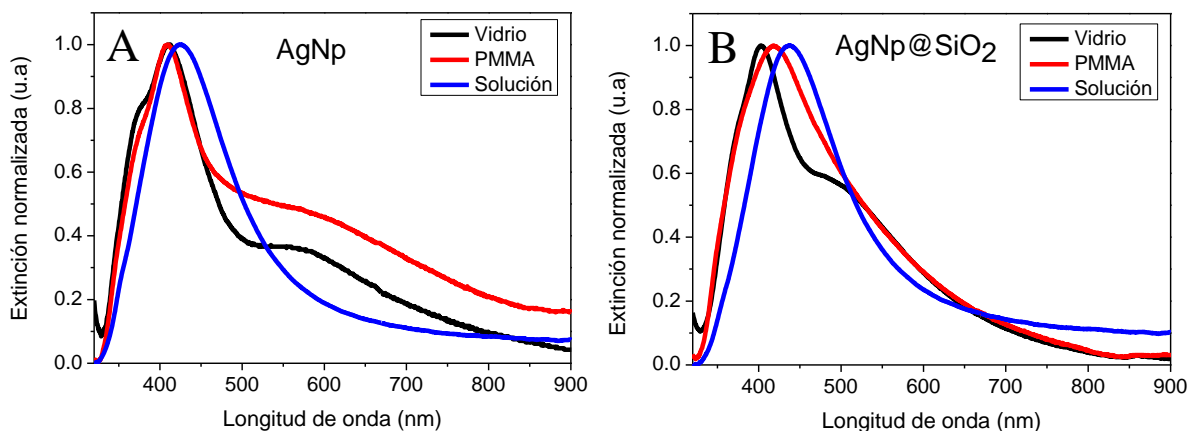


Figura 3-3: Efecto en el plasmón de resonancia al pasar las nanopartículas en solución coloidal al depósito sobre vidrio y PMMA. A) AgNp no recubiertas. B) AgNp@SiO<sub>2</sub>.

A partir de los espectros presentados en la figura 3-3, se distinguen dos efectos de pasar desde la solución coloidal al sólido. Primero, existe un desplazamiento de 20 nm hacia menores longitudes de onda del máximo del plasmón de resonancia al pasar desde la solución coloidal al sólido depositado en una superficie, corrimiento explicado en los mismos términos del efecto que ejerce el recubrimiento con SiO<sub>2</sub>. El segundo efecto, es la aparición de una segunda banda, con un máximo aproximadamente en 600 nm para AgNp y en 550 nm para AgNp@SiO<sub>2</sub> (figura 3-3b). Estos resultados son resumidos en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Longitud de onda máxima de extinción para AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> en solución y depositadas sobre PMMA y vidrio.

	AgNp		AgNp@SiO <sub>2</sub>	
	Banda 1	Banda 2	Banda 1	Banda 2
<b>Coloide</b>	425 nm	-	435 nm	-
<b>PMMA</b>	410 nm	590 nm	418 nm	-
<b>Vidrio</b>	410 nm	570 nm	405 nm	500 nm

Los cambios producidos por el efecto de recubrir las nanopartículas también pueden ser descritos, cualitativamente, a través del cambio en el color que experimentan las nanopartículas al encontrarse en distintos medios. En la figura 3-4 se muestran las fotografías de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> en los distintos medios, de la que es posible observar los siguientes cambios: (a) Para AgNp, el color cambia desde amarillo en la solución coloidal a verde en las superficies sólidas (vidrio y PMMA). (b) Para AgNp@SiO<sub>2</sub> el color amarillo se mantiene en todos los casos. Esto demuestra que la incorporación del recubrimiento le proporciona mayor estabilidad a la nanopartícula.

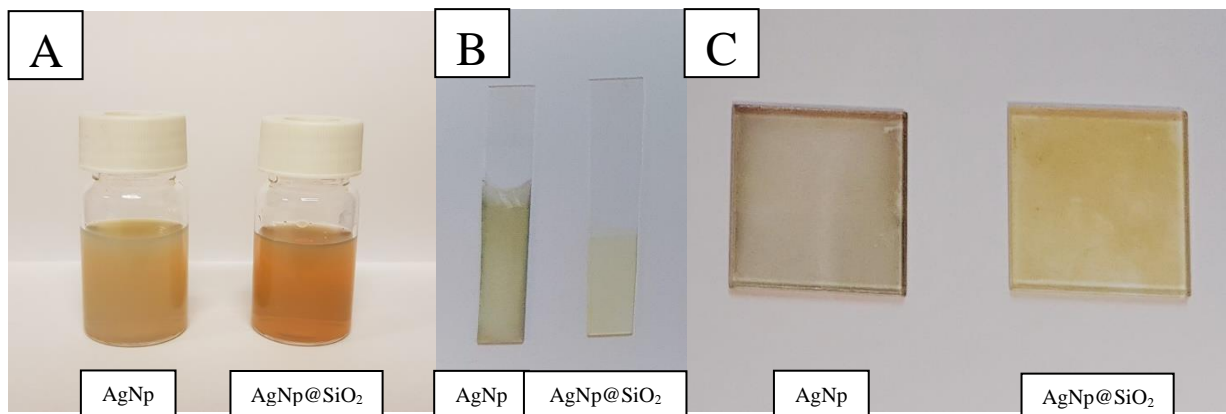


Figura 3-4: Coloides y ensambles de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>. A) Coloide. B) Ensamble en vidrio. C) Ensamble en PMMA.

### 3.3. Nanopartículas de oro (AuNp) y oro recubiertas (AuNp@SiO<sub>2</sub>)

AuNp fueron sintetizadas mediante la reducción de KAuCl<sub>4</sub> con citrato<sup>6</sup>. El recubrimiento de éstas fue realizado con un procedimiento distinto al de AgNp, tal como se mencionó en la sección experimental, en donde se utiliza silicato de sodio para formar el recubrimiento. El plasmón de resonancia de AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> se muestra en la figura 3-5.

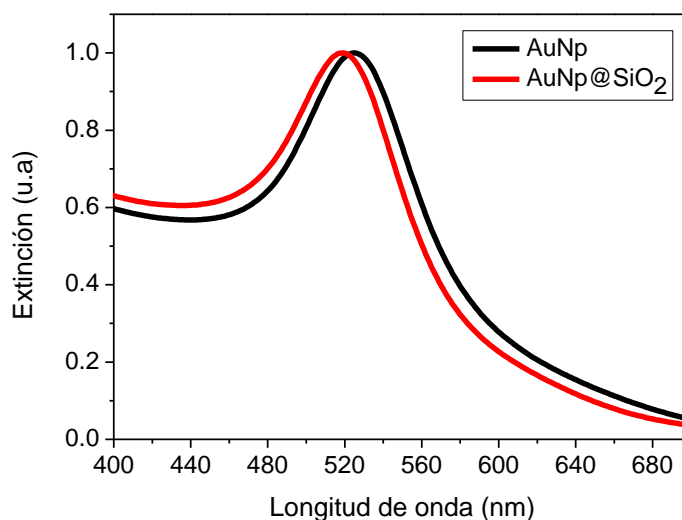


Figura 3-5: Plasmón de resonancia de AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub>.

Al recubrir AuNp, la longitud de onda del máximo del plasmón de resonancia de la especie recubierta se desplaza en 6 nm hacia mayores longitudes de onda, siguiendo la misma tendencia que AgNp@SiO<sub>2</sub>. En este caso el desplazamiento es menor, debido a las características intrínsecas del oro, particularmente su función dieléctrica. El plasmón de resonancia de AuNp tiene un máximo en 519 nm, mientras que el plasmón de AuNp@SiO<sub>2</sub> tiene su máximo de absorción en 525 nm. La explicación de este desplazamiento se debe al mismo efecto que para AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>, es decir, el cambio de la constante dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula.

Para comprobar el recubrimiento de la AgNp, se le registró imágenes TEM a AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> mostradas en la figura 3-6.



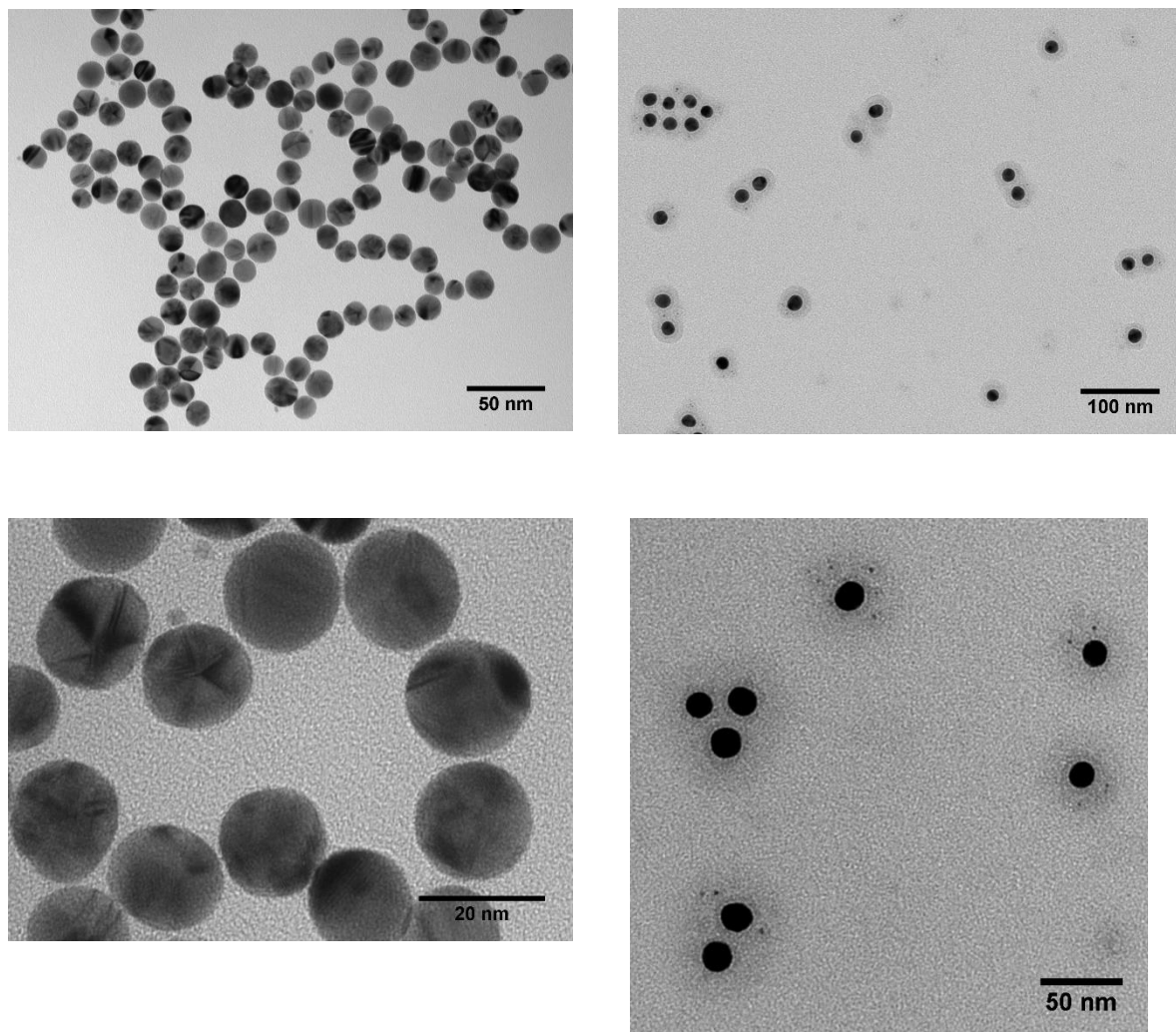


Figura 3-6: Imagen TEM AuNp (izquierda) y AgNp@SiO<sub>2</sub> (derecha).

Las nanopartículas de oro y oro recubiertas fueron depositadas en los sustratos de vidrio y PMMA siguiendo el protocolo descrito en la sección experimental (sección 2-6). Los cambios que experimenta el plasmón de resonancia de AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> se muestran en los espectros de extinción exhibidos en la figura 3-7.

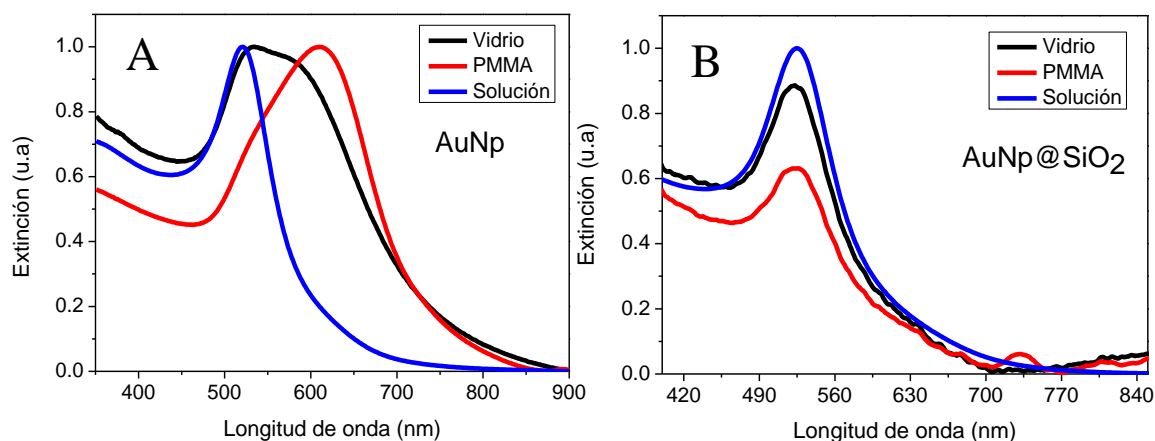


Figura 3-7: Efecto en el plasmón de resonancia al pasar las nanopartículas de líquido a sólidos. A) AuNp no recubiertas. B) AuNp@SiO<sub>2</sub>.

En la figura 3-7, se observan las diferencias entre el plasmón de resonancia de AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> al pasar desde la solución coloidal a los distintos sustratos. El plasmón de AuNp presenta un ensanchamiento de la banda debido probablemente a la deformación y/o agrupación de las nanopartículas. Para el caso del sustrato vidrio, se observan dos bandas, que pertenecen a nanopartículas esféricas y a otra geometría, posiblemente a nanopartículas tipo oblato (ver sección 6.2). Por otro lado, AuNp@SiO<sub>2</sub> no tiene cambios mayores en su plasmón de resonancia, siendo el máximo de absorción constante en cada una de las superficies. Esto se debe principalmente a la estabilidad que

le otorga el recubrimiento, evitando así la deformación y/o agrupación de éstas. Estos resultados son resumidos en la tabla 3-2.

Tabla 3-2: Longitud de onda máxima de extinción para AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> en solución y depositadas sobre PMMA y vidrio

	AuNp		AuNp@SiO <sub>2</sub>	
	Banda 1	Banda 2	Banda 1	Banda 2
<b>Coloide</b>	519 nm	-	525 nm	-
<b>PMMA</b>	525 nm	613 nm	525 nm	-
<b>Vidrio</b>	530 nm	580 nm	525 nm	-

Los cambios mencionados son constatados visualmente, tal como lo muestra la figura 3-8. Al igual que en las nanopartículas de plata, hay un cambio de color desde la solución coloidal al sólido para AuNp, mientras que AuNp@SiO<sub>2</sub> no tiene cambio de color, debido a la estabilidad extra que le otorga el recubrimiento de la nanopartícula.

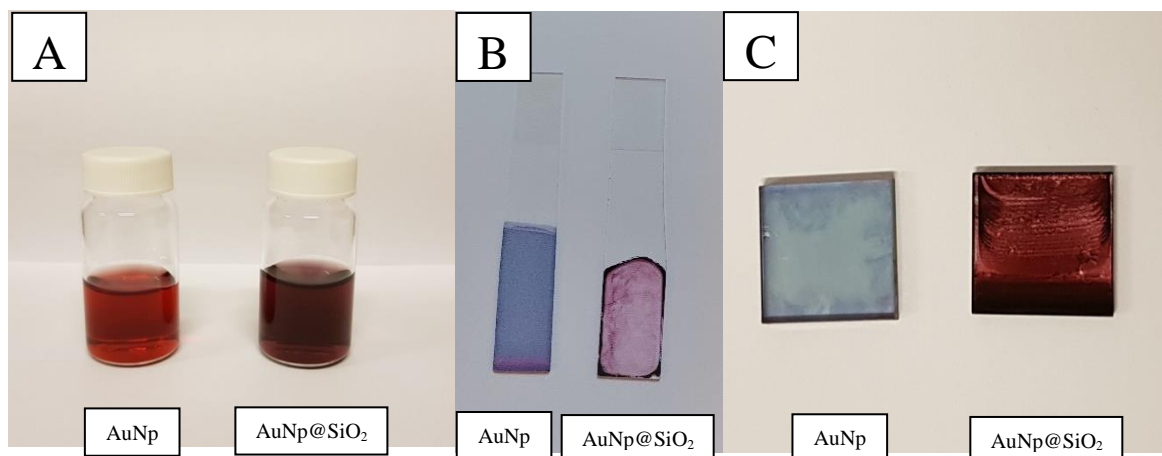


Figura 3-8: Coloides y ensambles de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>. A) Coloide. B) Ensamble en vidrio. C) Ensamble en PMMA.

### 3.4. Caracterización superficial de los sustratos.

Para realizar una caracterización de la morfología de las superficies formadas por el depósito de nanopartículas, se realizó el estudio por AFM, en los sustratos de vidrio y PMMA. Para el análisis de las micrografías obtenidas se utilizó el software WSxM 5.0<sup>7</sup>. En primera instancia se determinaron las características superficiales del vidrio y PMMA en ausencia de nanopartículas. La figura 3-9 muestra las características superficiales de los dos sustratos.

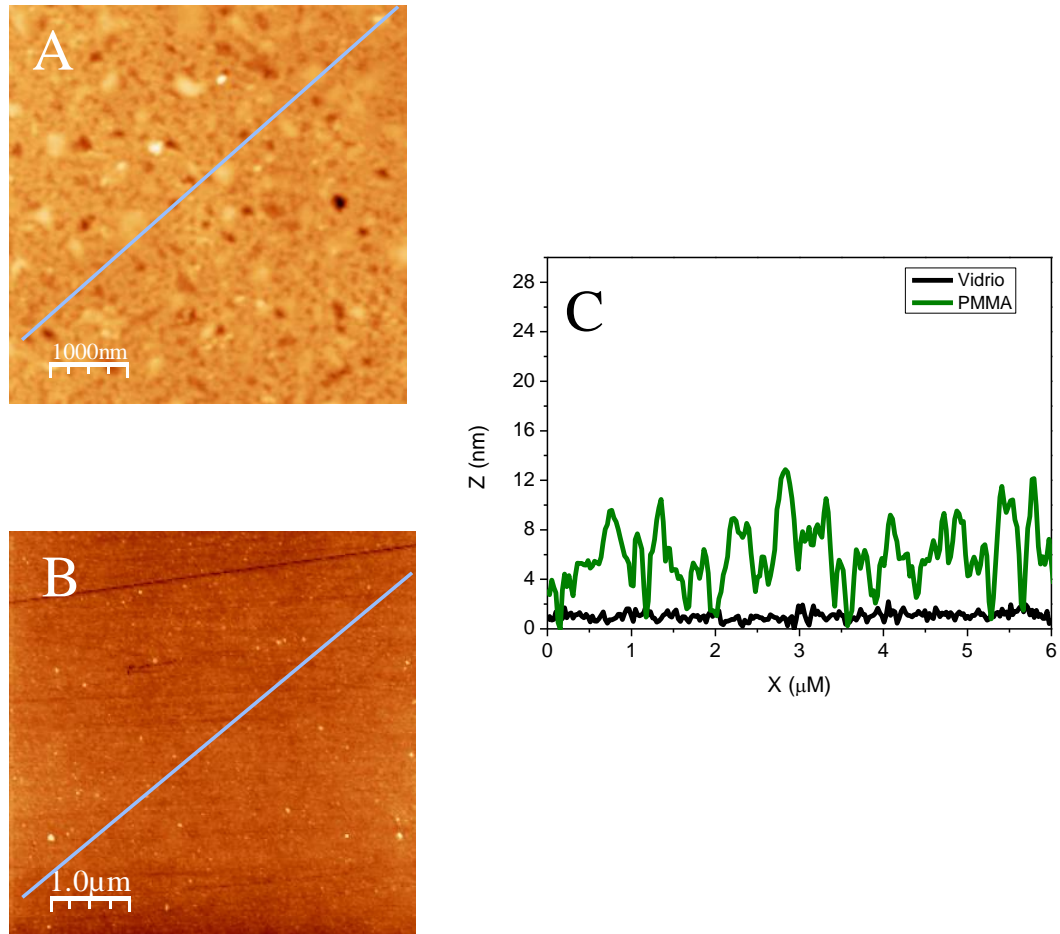


Figura 3-9: Micrografía de 5 μm x 5 μm de PMMA (A), vidrio (B) y perfil de variación de altura(C).

Tal como se muestra en la figura 3-9, en la superficie de vidrio se observa que hay una variación promedio de altura de aproximadamente 1 nm, siendo una superficie bastante regular. Por otro lado, el plástico compuesto de PMMA tiene una variación en altura mayor al vidrio, alcanzando máximos de hasta 13 nm y teniendo una variación promedio de aproximadamente 6 nm. Estas características superficiales de PMMA son esperables, ya que éste es un acrílico comercial, el cual no está fabricado para ser empleado con fines ópticos. A pesar de esto, fue posible realizar el estudio AFM de PMMA, lo que permite hacer una comparación, más adelante, cuando se depositan nanopartículas sobre estas superficies. Para obtener las características superficiales de ambos sustratos, se puede utilizar la rugosidad cuadrática media de la superficie<sup>8</sup>, la cual se define matemáticamente como:

$$R_q = \sigma = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N (z_i - \langle z \rangle)^2)^{1/2} \quad (3-1)$$

Donde  $R_q$  corresponde a la rugosidad cuadrática media,  $z_i$  es la altura en el punto  $i$  y  $\langle z \rangle$  es la altura media del perfil, la cual se define de la siguiente forma:

$$\langle z \rangle = \left(\frac{1}{N}\right) \sum_{i=1}^N z_i \quad (3-2)$$

Estas fórmulas relacionan la desviación cuadrática media de la altura respecto de la altura media.

Al aplicar la rugosidad cuadrática media a ambas muestras, se obtuvo que para el sustrato de vidrio el valor fue de 0,4 nm, mientras que para el PMMA se alcanzó un valor

de 2,5 nm, quedando de manifiesto, nuevamente, que la superficie de PMMA es más rugosa (tiene más variación en altura), que la superficie de vidrio.

Luego de caracterizar las superficies de vidrio y acrílico, se prosiguió depositando AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> sobre ellos.

### **3.5. Caracterización de superficies con nanopartículas de plata y oro.**

La figura 3-10 se muestran las micrografías AFM (2,0 μm x 2,0 μm) de las superficies conformadas por AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> depositadas sobre vidrio y PMMA.

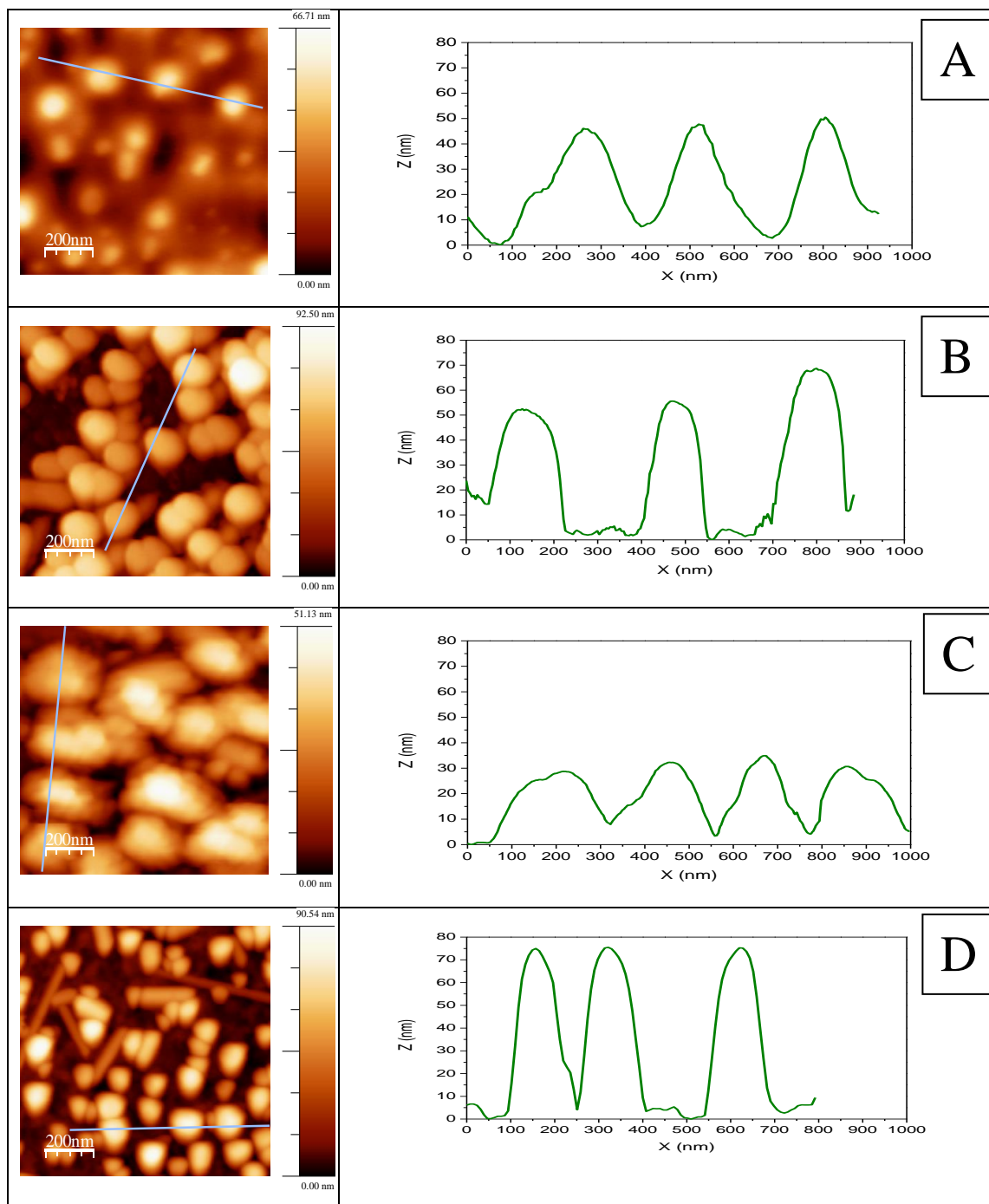


Figura 3-10: Micrografía AFM de las superficies de vidrio y PMMA recubiertas con nanopartículas de plata. A) AgNp sobre vidrio. B) AgNp@SiO<sub>2</sub> sobre vidrio. C) AgNp sobre PMMA. D) AgNp@SiO<sub>2</sub> sobre PMMA.

La presencia de nanopartículas adsorbidas sobre los sustratos de vidrio y PMMA queda en evidencia al comparar la figura 3-10 con la figura 3-9.

Las nanopartículas depositadas tienen forma esferoidal, tal como se muestran en las imágenes TEM (figura 3-2), y en algunos casos se pueden distinguir nanobarras depositadas (figura 3-10-D). Al comparar AgNp con AgNp@SiO<sub>2</sub> en ambas superficies, se manifiesta una clara diferencia, AgNp@SiO<sub>2</sub> tienen una forma definida, del tipo oblato en ambos sustratos, mientras que AgNp al pasar a los sustratos de vidrio o PMMA, pierden su forma esférica, adquiriendo forma de un oblato achatado. Este hecho se debe principalmente a la estabilidad extra que le proporciona el recubrimiento con SiO<sub>2</sub>, encapsulando y rigidizando el sistema, por lo tanto, impidiendo su deformación. En relación con la cantidad de nanopartículas depositadas, no existe diferencia entre vidrio y PMMA, siendo ambos sustratos adecuados para el depósito de nanopartículas. De esta forma, la elección de algún sustrato por sobre otro queda supeditado al efecto que tengan sobre la amplificación de la luminiscencia de los luminóforos en estudio. Además, la utilización de PMMA comercial como sustrato para el depósito de nanopartículas es una situación favorable para futuros estudios, ya que no ha sido anteriormente empleado para estos propósitos.

Al igual que las nanopartículas de plata, las nanopartículas de oro depositadas sobre vidrio y PMMA fueron caracterizadas por AFM, para observar cómo quedan distribuidas en las superficies. Para realizar la comparación con los sustratos sin nanopartículas se utilizan las imágenes mostradas en la figura 3-9, correspondientes a los sustratos en ausencia de nanopartículas.



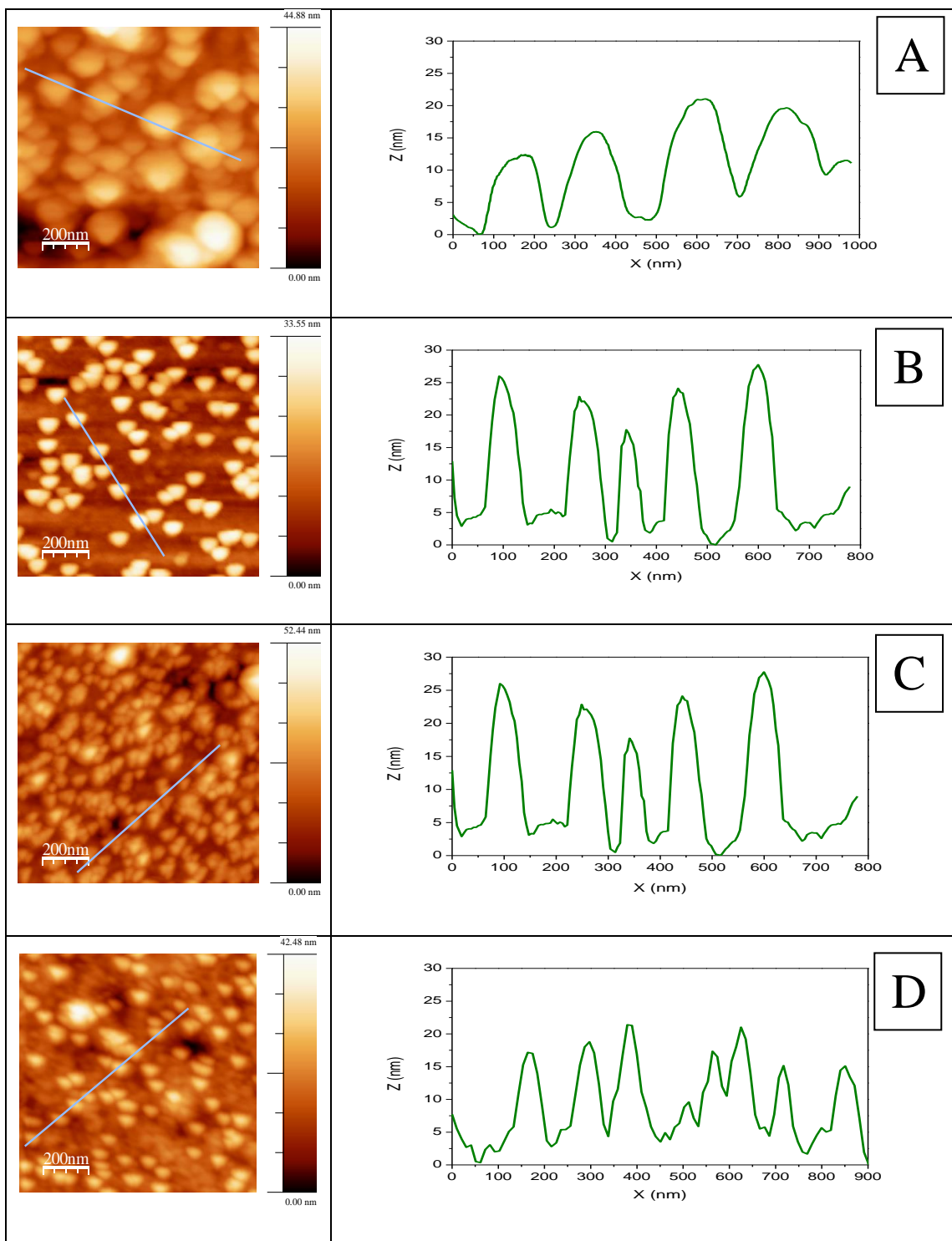


Figura 3-11: Micrografía AFM de las superficies de vidrio y PMMA recubiertas con nanopartículas de oro. A) AuNp sobre vidrio. B) AuNp@SiO<sub>2</sub> sobre vidrio. C) AuNp sobre PMMA. D) AuNp@SiO<sub>2</sub> sobre PMMA.

La primera diferencia entre AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub> en ambos sustratos, es la cantidad de nanopartículas que se adsorben sobre las superficies, quedando una mayor cantidad de AuNps en comparación con AuNp@SiO<sub>2</sub>. Este hecho se explica por las características superficiales de las nanopartículas. AuNp tienen una densidad de carga superficial negativa<sup>9</sup>, lo que permite su interacción electrostática con la superficie cargada positivamente a través del polímero catiónico PDDA. Al recubrirlas, esta densidad de carga superficial disminuye, siendo la interacción electrostática menor, concluyendo un menor depósito de nanopartículas. Al igual que nanopartículas de plata, al recubrir las nanopartículas de oro, éstas quedan con una forma más cercana a una esfera, mientras que, sin recubrir, las nanopartículas pierden su forma y se transforman en oblatos achatados. La altura de AuNp@SiO<sub>2</sub> es mayor a AuNp, mientras que el ancho es menor que las primeras en comparación con las segundas. Si se comparan AuNp-AuNp@SiO<sub>2</sub> y AgNp-AgNp@SiO<sub>2</sub> se observa que las últimas poseen una altura y ancho mayor, tal como lo mostraban las imágenes TEM de las nanopartículas.

### 3.6. Conclusiones

- Las nanopartículas de plata depositadas en los sustratos tienen una altura promedio de 60 nm, mientras que las nanopartículas de oro tienen una altura de 15 nm.
- Se efectuó el recubrimiento de AgNp y AuNp con  $\text{SiO}_2$ , teniendo un espesor de 5 nm y 8 nm respectivamente.
- El recubrimiento con  $\text{SiO}_2$  de las nanopartículas les otorga una estabilidad extra.
- Las imágenes AFM permiten distinguir un cambio en la forma de la nanopartícula de pasar desde la solución coloidal a los sustratos, pasando desde una esfera en solución a un esferoide tipo oblato en los sustratos (vidrio y PMMA). Este efecto es más notorio en las nanopartículas sin recubrir.
- No existe diferencia entre utilizar vidrio o PMMA como sustrato para el depósito de las nanopartículas y su posterior utilización como LSC.

### 3.7. Bibliografía

1. Rodríguez-de Marcos, L. V., Larruquert, J. I., Méndez, J. A. & Aznárez, J. A. Self-consistent optical constants of SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. *Opt. Mater. Express* **6**, 3622 (2016).
2. Gao, L., Lemarchand, R. & Lequime, M. Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range: Spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs. *J. Eur. Opt. Soc.* **8**, 13010 (2013).
3. Gray, P. R. (2001) Analysis and design of analog integrated, John Wiley and Fourth Edition. *New York* **21**, 1373–1381.
4. Salabat, A., Shamshiri, L. & Sahrakar, F. Thermodynamic and transport properties of aqueous trisodium citrate system at 298 . 15 K. **118**, 67–70 (2005).
5. Tubio, G., Nerli, B. B., Pic, G. A. & Ven^, A. Liquid – liquid equilibrium of the Ucon 50-HB5100 / sodium citrate aqueous two-phase systems. **65**, 3–8 (2009).
6. Enüstün, B. V. & Turkevich, J. Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3317–3328 (1963).
7. Horcas, I. *et al.* WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, (2007).
8. José Albella Martín (2018), Capas delgadas y modificación superficial de materiales, CSIC Ediciones, Madrid, **13**, 347-362
9. Alvarez-Puebla, R. A., Arceo, E., Goulet, P. J. G., Garrido, J. J. & Aroca, R. F.

Role of Nanoparticle Surface Charge in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3787–3792 (2005).

# CAPÍTULO 4

## 4. Amplificación de la Luminiscencia y tiempos de vida

### 4.1. Introducción

En este capítulo, se evalúa el efecto producido por la superficie con nanopartículas metálicas, en la magnitud de la amplificación de la intensidad de la fluorescencia de los tres sistemas moleculares empleados (ver sección 1.3. figura 1.2.) en la construcción de los sistemas LSC. Los sistemas luminiscentes son depositados sobre el ensamble con nanopartículas de oro o plata, empleando la técnica de *spin coating* de acuerdo con el protocolo descrito en el capítulo 2 sección 2.10.

Se seleccionó el sistema molecular TPP con el propósito de encontrar las condiciones experimentales adecuadas, de modo de obtener la máxima amplificación en la intensidad de la emisión fluorescente, para luego extender estas condiciones a los sistemas moleculares Cumarina 6 y Ru(bby).

Los factores que se consideran en la optimización del sistema LSC son:

- a) El metal utilizado (oro o plata) para generar las nanopartículas.
- b) El tipo de separador entre las nanopartículas y el sistema luminiscente. Este puede ser, un polielectrolito catiónico depositado sobre las nanopartículas, o recubrirlas con SiO<sub>2</sub>, de modo que actué como separador nanopartícula-luminóforo.

c) Elección de la matriz transparente a utilizar. En esta tesis son vidrio o polimetilmetacrilato (PMMA)

Este estudio se realiza registrando los espectros de emisión fluorescente de cada muestra, empleando la técnica de iluminación frontal.

Además, en este capítulo se mide los tiempos de vida media de fluorescencia de los tres sistemas moleculares, en los diferentes medios empleados en este trabajo. Los resultados obtenidos proporcionan una confirmación, que la interacción entre las nanopartículas y la especie luminiscente produce, una disminución en el tiempo de vida, junto al aumento en la intensidad de la señal.

## **4.2. Tetrafenilporfirina (TPP)**

Desde el punto de vista de un concentrador solar, el sistema molecular que posea una mayor emisión será el más adecuado para su utilización<sup>1,2</sup>. De esta forma, se debe hacer una búsqueda de las condiciones experimentales óptimas, que permitan obtener un dispositivo que posea una mayor eficiencia óptica. Con este propósito, se hizo una evaluación de la amplificación de la señal luminiscente de TPP, sistema molecular que se tomará como base en la búsqueda de las condiciones que generan la máxima amplificación. Las condiciones experimentales obtenidas de este estudio serán replicadas en el empleo de los otros sistemas moleculares que son utilizados como componente luminiscente en la construcción del LSC



La figura 4-1 muestra el espectro de absorción y emisión de la molécula TPP en una solución de cloroformo/FORMVAR. Además, en esta misma figura, se presentan los espectros de extinción de las soluciones coloidales de nanopartículas de oro y plata. De estos espectros se distingue que los máximos de la porfirina se encuentran en la zona de extinción de ambas nanopartículas. Este recubrimiento entre la absorción del luminóforo con la del plasmón de resonancia de las nanopartículas es una condición esencial para que exista amplificación de la señal fluorescente.

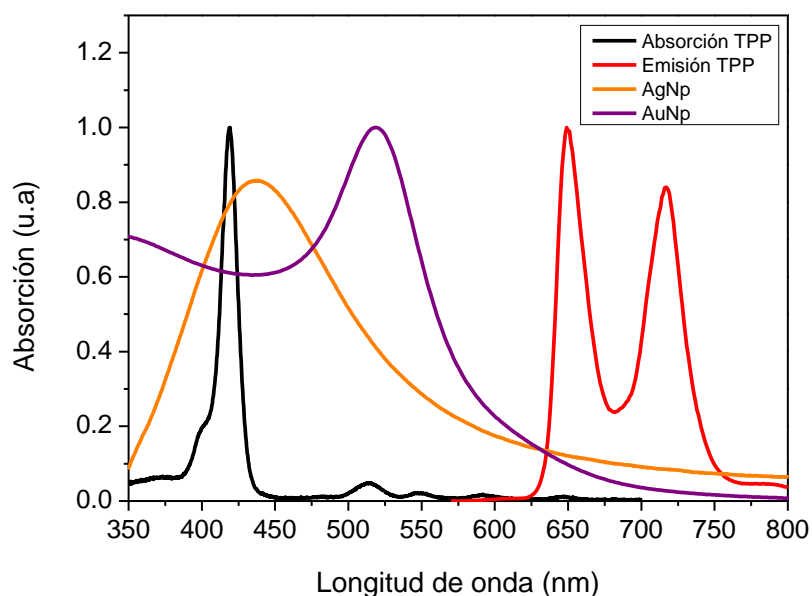


Figura 4-1: Espectro de absorción y emisión de TPP en solución de cloroformo y su superposición con los plasmones coloidales de AgNp y AuNp.

La molécula TPP posee dos zonas de absorción, la primera caracterizada por una banda muy intensa, centrada en 420 nm ( $\epsilon_{\text{máx}} \approx 400.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), llamada banda de Soret. La segunda zona posee cuatro bandas, de menor intensidad, llamadas bandas Q ( $\epsilon_{\text{máx}} \approx$

$50.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>3</sup>. La emisión de TPP tiene dos máximos centrados en 650 y 720 nm, respectivamente. Además, posee un corrimiento de Stokes de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  y un rendimiento cuántico de 0,13 en etanol<sup>4</sup>. En los estudios realizados en este trabajo, la molécula fue excitada en estas dos zonas, siendo las longitudes de onda de excitación, 420 nm y 514 nm.

Para obtener la mayor emisión luminiscente, se debe encontrar la concentración óptima de TPP para ser depositada sobre los sustratos correspondientes. La mejor concentración es aquella que proporciona una mayor respuesta luminiscente (mayor intensidad). De esta forma, soluciones de  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  hasta  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  de TPP fueron depositadas sobre los sustratos mediante la técnica de *Spin Coating*. La figura 4-2 muestra la intensidad luminiscente total de distintas concentraciones de TPP depositada sobre vidrio. Los espectros obtenidos para realizar el cálculo de intensidad total se muestran en las figuras 8-1 y 8-2 de los anexos.

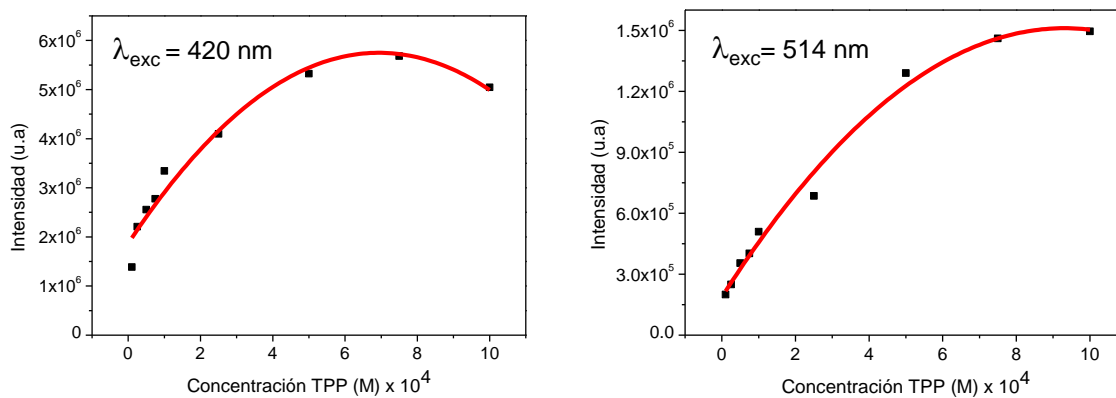


Figura 4-2: Intensidad de emisión total en función a la concentración de TPP depositada sobre vidrio. Línea continua representa la tendencia.

El máximo de intensidad se obtiene cuando se emplea una concentración de TPP de  $7,5 \times 10^{-4}$  M, tanto para la excitación a 420 nm como para la excitación a 514 nm. Sin embargo, la diferencia con respecto a una concentración de  $5,0 \times 10^{-4}$  M no es significativa, por lo tanto, esta última es la concentración óptima, ya que además disminuye las pérdidas por autoabsorción, al haber una menor cantidad de moléculas de TPP. La misma tendencia se observa para los sustratos de PMMA.

### **4.3. Factor de amplificación en la emisión de TPP en diferentes ensambles**

De manera de cuantificar el efecto de las nanopartículas sobre cada uno de los sustratos utilizados, se emplea el factor de amplificación, el cual compara la emisión luminiscente de TPP en ausencia y en presencia de nanopartículas. Este factor se define como el cociente entre la intensidad luminiscente de la molécula en presencia de nanopartículas y la intensidad luminiscente de la molécula sin la presencia de nanopartículas. Para más detalles sobre la ecuación que define este parámetro ver capítulo 5, ecuación 5-25.

4.1.1. Amplificación TPP en presencia AgNp@SiO<sub>2</sub>

**a) Sobre sustrato de vidrio**

Empleando la concentración  $5 \times 10^{-4}$  M de TPP, se efectuó el estudio de amplificación de la señal luminiscente. Para ello, se midió la fluorescencia de las muestras sólidas mediante la técnica de iluminación frontal de la muestra. Como referencia para el cálculo del factor de amplificación, se utiliza TPP depositada directamente sobre el vidrio. El estudio se realiza excitando las muestras a 420 nm y 514 nm. La figura 4-3 muestra la amplificación de la fluorescencia de TPP en presencia de AgNp@SiO<sub>2</sub>.

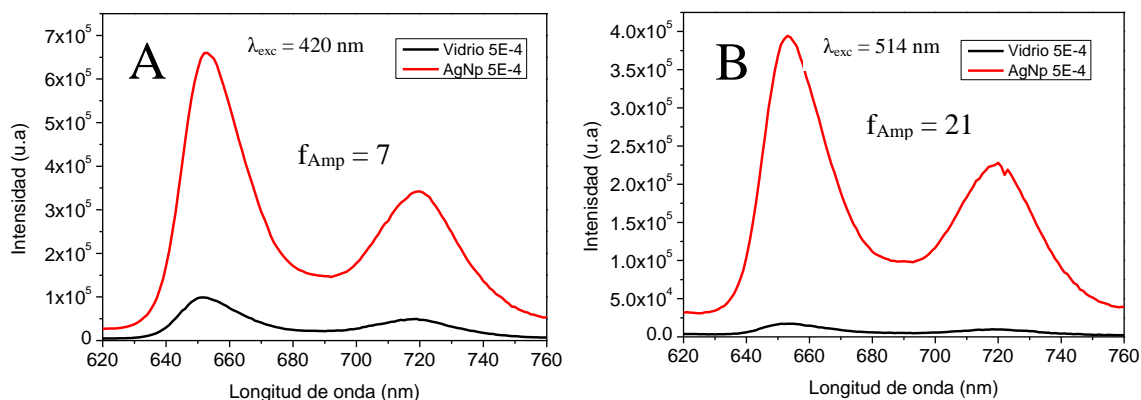


Figura 4-3: Amplificación de la emisión TPP depositada sobre vidrio y superficie nanoestructurada de plata. a) Excitación 420 nm. b) Excitación 514 nm.

De la figura 4-3 se observa una mayor amplificación empleando 514 nm de longitud de onda de excitación. Este hecho es importante, ya que indica que la amplificación de la luminiscencia es dependiente de la longitud de onda de excitación de la muestra.

### b) Sobre sustrato de PMMA

Al igual que en el estudio anterior, TPP fue depositada sobre sustrato de PMMA con AgNp@SiO<sub>2</sub>. La figura 4-4 muestra la amplificación para la excitación de TPP a 514 nm. La excitación a 420 nm puede observarse en la sección Anexos (figura 8-3).

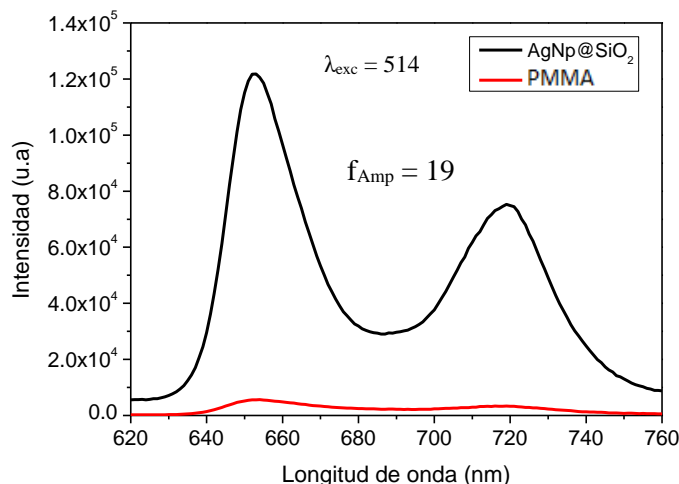


Figura 4-4: Amplificación de la emisión de TPP depositada sobre PMMA y AgNp@SiO<sub>2</sub>.

En comparación al sustrato de vidrio con AgNp@SiO<sub>2</sub>, PMMA no tiene diferencias sustanciales, siendo la amplificación de TPP mayor en el segundo caso. Esto deja como conclusión que la utilización de PMMA es un muy buen sustrato de trabajo en estudios de amplificación y posterior uso en LSC.

#### 4.1.2. Amplificación TPP en presencia AgNp con PDDA como separador.

##### a) Sobre sustratos de vidrio

En este experimento, se evaluó la amplificación de la emisión de TPP usando como separador nanopartícula-analito el polímero PDDA, el que fue agregado mediante la

técnica de Spin Coating sobre la superficie metálica. Para encontrar la mayor respuesta en la intensidad de fluorescencia, se buscó la cantidad de polímero depositada sobre las nanopartículas que proporcionara este efecto, adicionando alícuotas de 20 uL de una solución de PDDA a distintas concentraciones.

El efecto en la emisión luminiscente se observa en la figura 4-5, utilizando PMMA como sustrato. Los espectros registrados para la medición de la intensidad de la figura 4-5 se muestran en la sección Anexos (figuras 8-4 y 8-5)

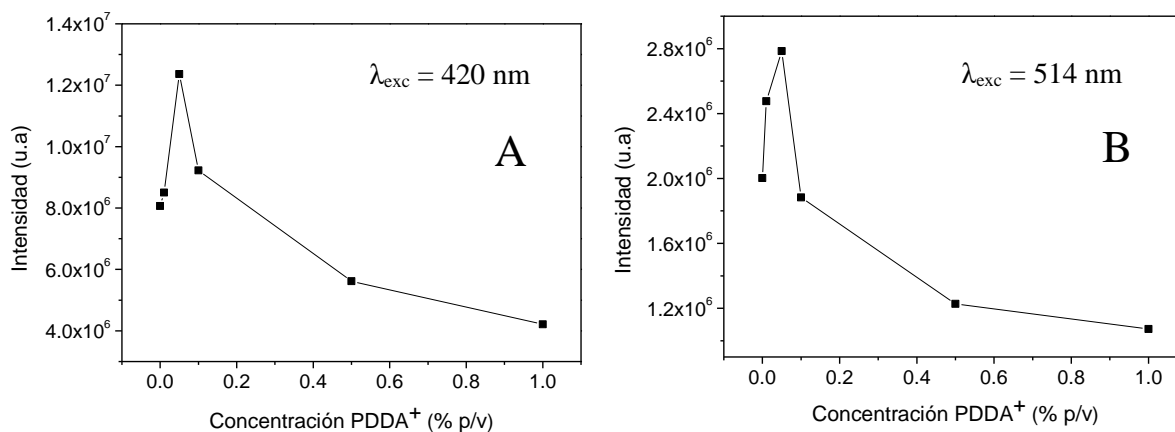


Figura 4-5: Efecto en la intensidad de emisión en función de la concentración de PDDA depositada sobre AgNp. Izquierda, excitación 420 nm, derecha, excitación 514 nm.

En la figura 4-5 se distinguen 2 efectos en la luminiscencia de TPP. Hay un aumento de la emisión cuando la concentración de PDDA varía desde 0,0% a 0,1% p/v. Luego, a mayores concentraciones, la emisión luminiscente disminuye, con respecto a la emisión en ausencia de PDDA como separador. Este resultado concuerda con lo esperado teóricamente, donde a mayor concentración de PDDA, mayor es la separación entre nanopartícula y TPP, evitando así la transferencia de energía entre ellas y permitiendo una

amplificación de la emisión fluorescente. Luego, a mayores distancias, TPP comienza a percibir en menor medida el campo eléctrico de las nanopartículas, por lo tanto, la emisión comienza a disminuir. La mayor amplificación se logra cuando se utiliza PDDA a una concentración de 0,05%, p/v, sin embargo, está por debajo de la amplificación lograda cuando se utilizan AgNp@SiO<sub>2</sub>.

### b) Sobre sustratos de PMMA

De igual forma que para la superficie de vidrio, se realizó el estudio de amplificación de TPP sobre AgNp depositadas sobre PMMA, utilizando como separador distintas concentraciones de PDDA. La magnitud de amplificación para esta condición se muestra en la figura 4-6, usando como referencia una concentración de PDDA 0,05% p/v (óptima).

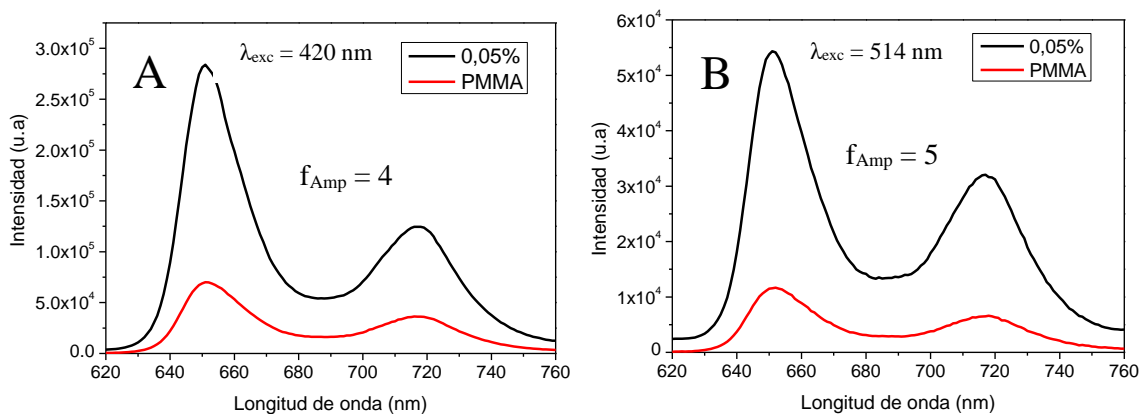


Figura 4-6: Espectros de emisión de TPP depositada sobre PMMA y PMMA-PDDA-AgNp.

A) Excitación 420 nm. B) Excitación 514 nm

La figura 4-6 muestra que la amplificación de la excitación de la molécula TPP a 514 nm es levemente superior a la obtenida cuando el fluoróforo es excitado a 420 nm, tal como se observa en los estudios anteriores. En comparación con el sustrato de vidrio, la amplificación es mayor cuando se utiliza PMMA.

Finalmente, se realizaron los mismos estudios para AuNp, AuNp@SiO<sub>2</sub> sobre los sustratos de vidrio y PMMA, encontrándose resultados similares, solo que el efecto amplificador es bastante menor al de las nanopartículas de plata. Los espectros que muestran estos resultados se muestran en la sección Anexos, correspondientes a las figuras 8-8 a 8-15. Estos resultados se resumen en la siguiente sección.

#### **4.4. Resumen factor de amplificación en la emisión de TPP.**

La figura 4-7 muestra un gráfico de barras que resume los factores de amplificación de los distintos ensambles empleados en este trabajo. En aquellos casos en los que se empleó PDDA como separador, se utilizó la concentración de 0,5 % p/v de polímero catiónico.



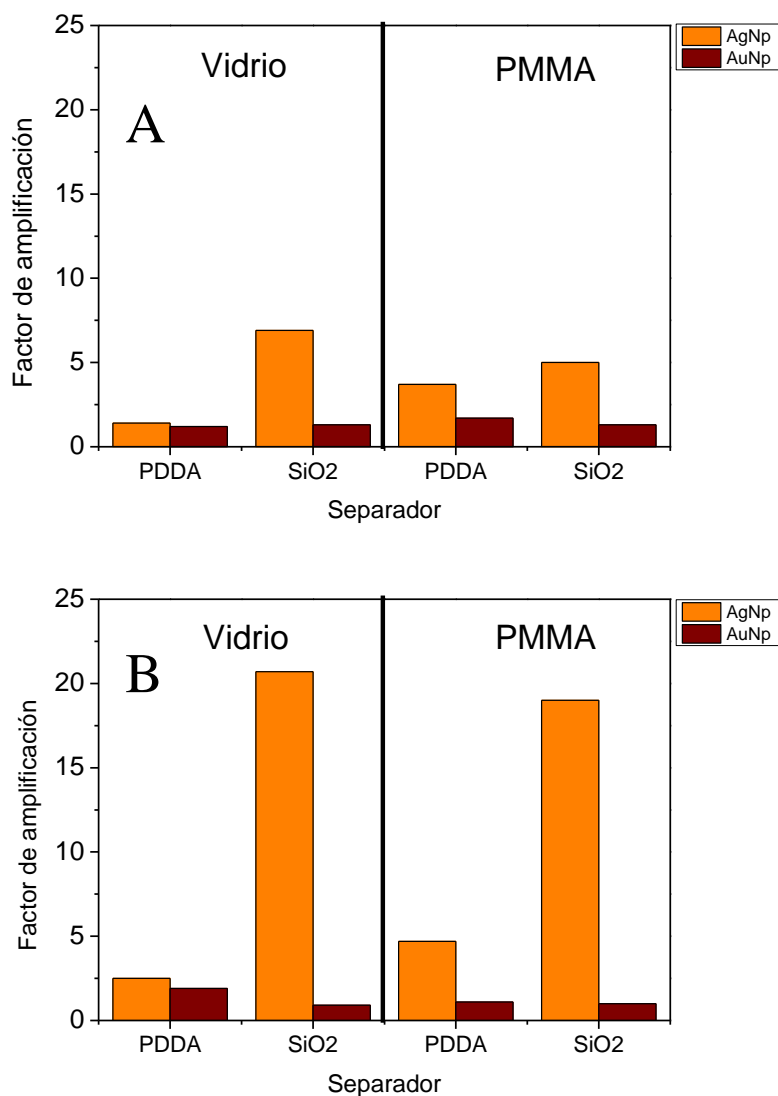


Figura 4-7: Factor de amplificación de las distintas superficies sobre la emisión luminiscente de TPP. A) excitación 420 nm y B) excitación a 514 nm.

De la figura 4-7 se desprenden dos hechos importantes, el primero se relaciona con la mayor amplificación que generan las nanopartículas de plata con respecto a las de oro, siendo estas superior en hasta 10 veces. Este efecto se debe principalmente a las características intrínsecas de las nanopartículas, las cuales definen el campo eléctrico que

generan las nanopartículas. Cálculos teóricos muestran que el campo eléctrico que generan las nanopartículas de plata es mayor al de las nanopartículas de oro (ver sección 5.5).

El otro efecto que muestra la figura 4-7 es la comparación entre la amplificación de la fluorescencia utilizando los dos tipos de separador, siendo ampliamente superior, tanto para oro como plata, el recubrimiento de las nanopartículas con dióxido de silicio. Esto se explica porque al recubrir las nanopartículas, estas adquieren una estabilidad extra, impidiendo su oxidación o degradación. Esto produce que el campo eléctrico no disminuye por el colapso de nanopartículas. Además, al recubrir las nanopartículas se obtiene una separación luminóforo-nanopartícula más homogénea. Asimismo, el recubrimiento con  $\text{SiO}_2$  genera una separación constante entre nanopartícula y TPP, ya que como se puede observar en las imágenes TEM, el espesor del recubrimiento es prácticamente el mismo alrededor de la nanopartícula, mientras que la separación con el polímero PDDA puede generar distintas distancias de separación, lo que supone distintos efectos en la amplificación, debido a que cada molécula percibirá intensidades de campo eléctrico de la nanopartícula diferentes, debido a la dependencia con la distancia de éste.

En cuanto al tipo de sustrato utilizado, no existen mayores diferencias en el factor de amplificación al utilizar vidrio o PMMA. Esto permite que se pueda escoger aquel que posea características más ventajosas, como por ejemplo costo, capacidad de concentrar fotones dado su índice de refracción, resistencia, etc. En este punto, PMMA adquiere gran importancia, ya que es un sustrato de bajo costo, el cual posee un índice de refracción más adecuado que el vidrio para realizar estudios relacionados con concentradores solares. Además, este material no se ha utilizado como sustrato para el depósito de moléculas

luminiscentes en su superficie (película delgada), lo cual hace de su uso un avance significativo.

#### 4.5. Tiempos de Vida TPP

Como se mencionó en los capítulos anteriores, las nanopartículas metálicas cambian las propiedades luminiscentes de las moléculas, aumentando su emisión, la cual depende de la separación que haya entre luminóforo-nanopartícula. Además de este efecto, se observa un cambio en el tiempo de vida ( $\tau$ ) de la molécula al interactuar con una nanopartícula metálica.

En ausencia de nanopartículas el tiempo de vida ( $\tau_0$ ) de una especie luminiscente y su rendimiento cuántico ( $Q_0$ ) viene dado por:

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (4-1)$$

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (4-2)$$

Donde  $\Gamma$  y  $k_{nr}$  corresponden a las constantes de desactivación radiativa y no radiativa, respectivamente. En ausencia de nanopartículas, el cuadro cinético de desactivación del estado excitado es el siguiente:

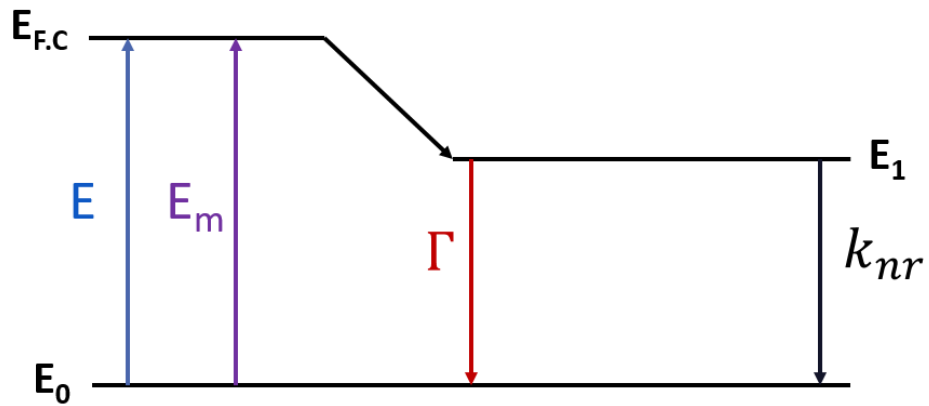


Figura 4-8: Esquema simplificado de desactivación de la fluorescencia de una molécula en ausencia de nanopartículas.

En presencia de nanopartícula, existen nuevos caminos de desactivación que conducen a un nuevo diagrama, que puede ser esquematizado como sigue:

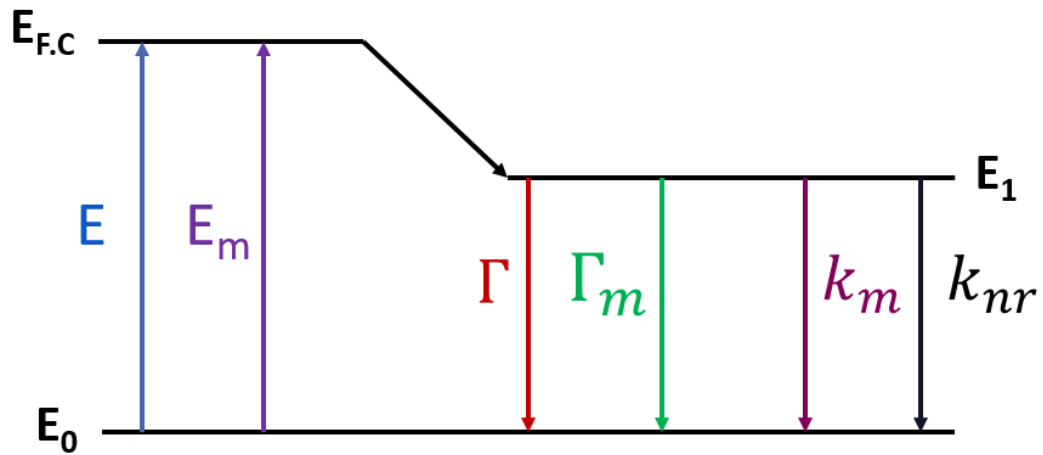


Figura 4-9: Esquema de desactivación de la fluorescencia de una molécula en ausencia de nanopartículas.

Donde  $E_m$  es la contante de velocidad de activación,  $\Gamma_m$  la constante de desactivación radiativa y  $k_m$  es la constante de desactivación no radiativa en presencia de nanopartículas. De esta manera, el tiempo de vida cambia y ahora en rendimiento cuántico pasa a ser una eficiencia cuántica, los que están definidos por la siguientes expresiones<sup>5</sup>:

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}} \quad (4-3)$$

$$\eta_y = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}} \quad (4-4)$$

De esta forma, si  $\Gamma_m$  incrementa,  $\tau_m$  disminuye (el decaimiento es más rápido), por lo tanto, la eficiencia cuántica aumenta y debe existir un aumento en la luminiscencia de la molécula en estudio, resultados que se mostraron en la sección anterior.

Con lo anteriormente expuesto, se hace necesario determinar los tiempo de vida de las molécula en estudio.

El estudio de los distintos tiempos de vida se realizó utilizando las mismas condiciones que para los estudios de amplificación, es decir, se registraron los decaimientos de la molécula de TPP en los diferentes sustratos (PMMA y vidrio), con distintas nanopartículas (AgNp y AuNp) y con los dos mecanismos de separación (PDDA y SiO<sub>2</sub>).

Las mediciones se efectuaron en el equipo Lifetime II, el cual utiliza la técnica de conteo de fotones individuales correlacionadas en el tiempo (TCSPC por sus siglas en inglés), el cual se basa en el hecho de que la probabilidad de detectar un fotón en un tiempo  $t$  después de un pulso de excitación es directamente proporcional a la intensidad de

emisión en ese tiempo  $t$ . Para obtener el perfil de decaimiento de la muestra, se realizan una serie de pulsos de excitación<sup>6</sup>. La excitación de la muestra fue producida por un láser de 457,8 nm, el cual posee un ancho de 100 ps.

La figura 4-10 muestra el decaimiento y los residuos del ajuste utilizado de la molécula TPP, depositada sobre PMMA y sobre un sustrato de PMMA tratado con AgNp@SiO<sub>2</sub>.

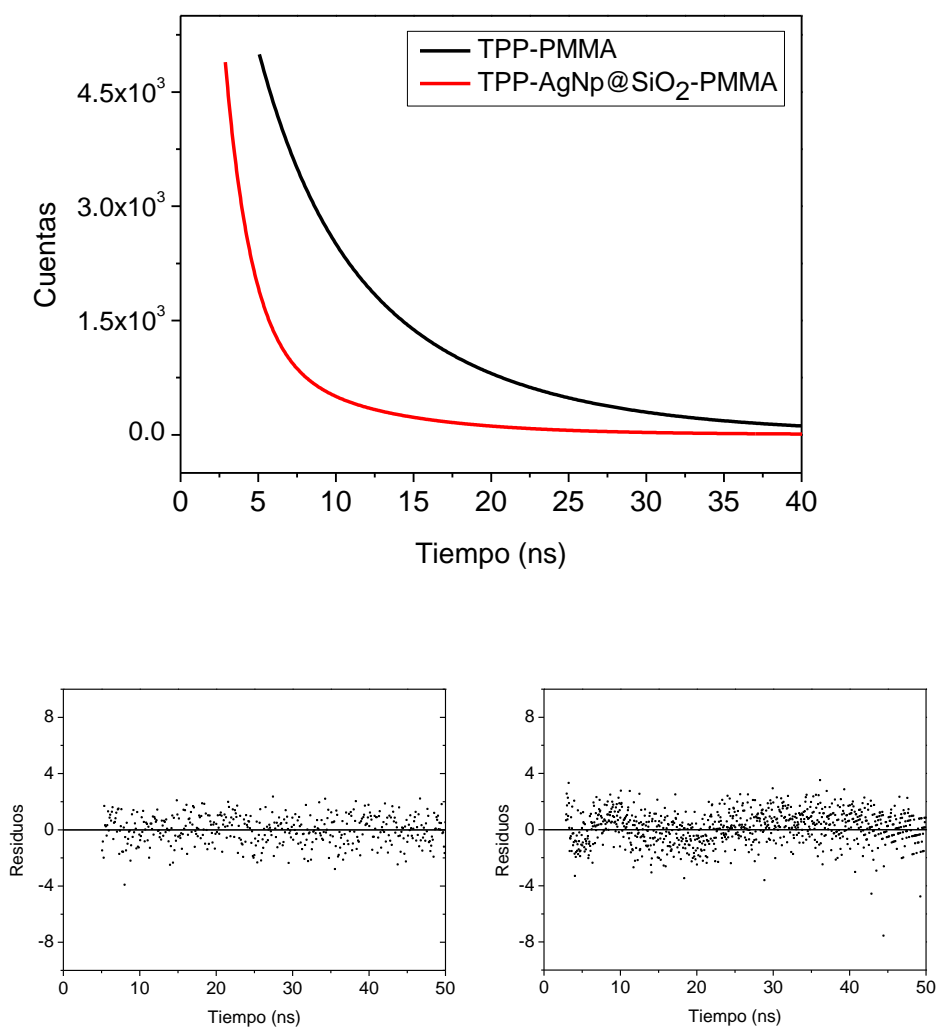


Figura 4-10: Perfil de decaimiento de la fluorescencia de TPP en presencia y ausencia de Np. Residuos del ajuste multiexponencial utilizado.

Para determinar los tiempos de vida a partir del perfil de decaimiento, se debe realizar un ajuste de un modelo monoexponencial o multiexponencial los datos experimentales. De forma teórica, el decaimiento se expresa de la siguiente manera:

$$I(t) = I_0 + \sum_{i=1}^n A_i e^{-t/\tau_i} \quad (4-5)$$

Donde  $A_i$  es el factor pre-exponencial de la especie  $i$ ,  $t$  es el tiempo y  $\tau_i$  es el tiempo de vida de la especie  $i$ . Decaimientos monoexponenciales dan cuenta de la presencia de una sola especie emisora, mientras que decaimientos multiexponenciales indican la presencia de más de una especie luminiscente o que el fluoróforo se encuentra en un medio heterogéneo. Se considera un ajuste adecuado si el parámetro estadístico  $\chi^2_{red}$  se encuentra entre 0,8 y 1,8. Además, debe existir una dispersión aleatoria de los residuos, que mide la dispersión de los obtenidos experimentalmente con respecto al valor calculado.

En el caso de las muestras en estudio, se encuentran en estado sólido, depositadas sobre medios heterogéneos, por lo tanto, los decaimientos siguen un patrón multiexponencial (ver tabla 4-1 y 4-2). Cuando esto ocurre, se hace necesario determinar cuál es el peso de cada una de las componentes en el decaimiento. Para ello se define la contribución fraccional de cada una de las especies como:

$$f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_i A_i \tau_i} \quad (4-6)$$

Finalmente, para hacer una comparación más conveniente de los cambios que experimenta la molécula en los distintos medios, se utiliza el valor medio de  $\tau$ , definido por:

$$\langle \tau_i \rangle = \sum_i f_i \tau_i \quad (4-7)$$

Todos los resultados obtenidos a partir de los parámetros mencionados anteriormente se muestran en la tabla 4-1 y 4-2.

Los resultados muestran que los tiempos de vida de TPP disminuyen de pasar desde la solución, al sustrato y luego al ensamble con nanopartículas metálicas. Estos resultados están en concordancia con lo señalado en la literatura<sup>7,8</sup>.



Tabla 4-1: Tiempos de vida de la molécula TPP en solución y en los distintos ensambles utilizando como sustrato PMMA.

	Tiempos de vida (ns)		Factor pre-exponencial*		Fracción		< $\tau$ >	$\chi^2$
	$\tau_1$	$\tau_2$	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>		
<b>TPP-solución</b>	8,18 ± 0,01	-	4853	-	1	0	8,18	1,22
<b>TPP-PMMA</b>	3,73 ± 0,01	10,8 ± 0,07	1659	3398	0,144	0,856	9,78	1,06
<b>TPP-AgNp</b>	1,69 ± 0,02	6,73 ± 0,05	3662	1310	0,412	0,588	4,65	1,24
<b>TPP-PDDA-AgNp</b>	1,64 ± 0,02	7,27 ± 0,07	4248	695	0,580	0,420	4,01	1,28
<b>TPP-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	1,67 ± 0,02	7,15 ± 0,05	3782	1224	0,419	0,581	4,85	1,41
<b>TPP-AuNp</b>	1,86 ± 0,02	6,37 ± 0,06	3857	1212	0,482	0,518	4,20	1,16
<b>TPP-PDDA-AuNp</b>	1,62 ± 0,01	6,66 ± 0,07	4256	723	0,589	0,411	3,69	1,18
<b>TPP-AuNp@SiO<sub>2</sub></b>	1,72 ± 0,01	7,3 ± 0,1	4340	607	0,628	0,372	3,80	1,23

\* Los errores asociados al factor pre-exponencial no son informados ya que estos son menores al 1

Tabla 4-2: Tiempos de vida de la molécula TPP en solución y en los distintos ensambles, utilizando como sustrato vidrio.

	Tiempos de vida (ns)			Factor preexponencial*			Fracción			$\langle \tau \rangle$	$\chi^2$
	$\tau_1$	$\tau$	$\tau_3$	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>		
<b>TPP-solución</b>	8,18 ± 0,01	-	-	4853	-	-	1	0	0,000	8,18	1,22
<b>TPP</b>	1,55 ± 0,02	4,18 ± 0,13	-	4521	565	-	0,748	0,252	0,000	2,21	1,17
<b>TPP-AgNp</b>	1,69 ± 0,05	4,37 ± 0,13	-	1534	515	-	0,535	0,465	0,000	2,94	1,25
<b>TPP-PDDA-AgNp</b>	1,13 ± 0,03	2,80 ± 0,06	-	4132	1187	-	0,584	0,416	0,000	1,82	1,18
<b>TPP-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	1,71 ± 0,03	4,00 ± 0,05	-	3220	1700		0,447	0,553	0,000	2,98	1,10
<b>TPP-AuNp</b>	1,12 ± 0,04	2,55 ± 0,14	7,74 ± 2,26	3495	1770	35	0,45	0,519	0,031	2,07	1,16
<b>TPP-PDDA-AuNp</b>	1,15 ± 0,02	2,33 ± 0,06	-	4227	1151	-	0,644	0,356	0,000	1,57	1,24
<b>TPP-AuNp@SiO<sub>2</sub></b>	1,61 ± 0,07	3,38 ± 0,42	8,41 ± 2,20	3649	1461	101	0,504	0,423	0,073	2,85	1,15

\* Los errores asociados al factor pre-exponencial no son informados ya que estos son menores al 1

### 4.6. Cumarina 6.

Una vez encontradas las condiciones óptimas para obtener la mayor amplificación utilizando como referencia la molécula TPP (ver secciones 4-1 a 4-5), se realizó el estudio de amplificación para la molécula Cumarina 6. Para ello se deben conocer las propiedades espectroscópicas de la molécula y su espectro de absorción y emisión, el cual se muestra en la figura 4-11, en una solución de cloroformo.

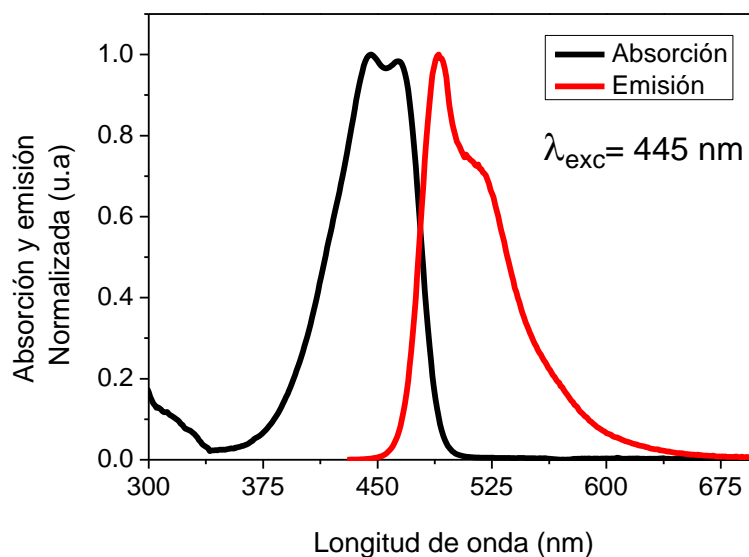


Figura 4-11: Espectros de absorción y emisión de la molécula Cumarina 6 en solución de cloroformo.

La molécula tiene un máximo de absorción en 445 nm y un máximo de emisión en 490 nm. A partir de estos máximos se calcula el corrimiento de Stokes, el cual es  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , menor que la molécula TPP, por lo tanto, la autoabsorción en esta molécula es

mayor. Asimismo, la molécula posee un coeficiente de extinción molar de  $54.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y un rendimiento cuántico de  $0,78^9$ .

Para encontrar la concentración que produce la mayor intensidad de emisión, se prepararon un conjunto de soluciones de Cumarina 6 en cloroformo/FORMVAR, que varían en el rango de  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  hasta  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ . cada medida se realiza aplicando  $50 \mu\text{L}$  de solución de Cumarina 6 sobre el sustrato de PMMA, utilizando la técnica *Spin Coating* (ver sección 2-8) Los espectros de emisión se muestran en la figura 4-12.

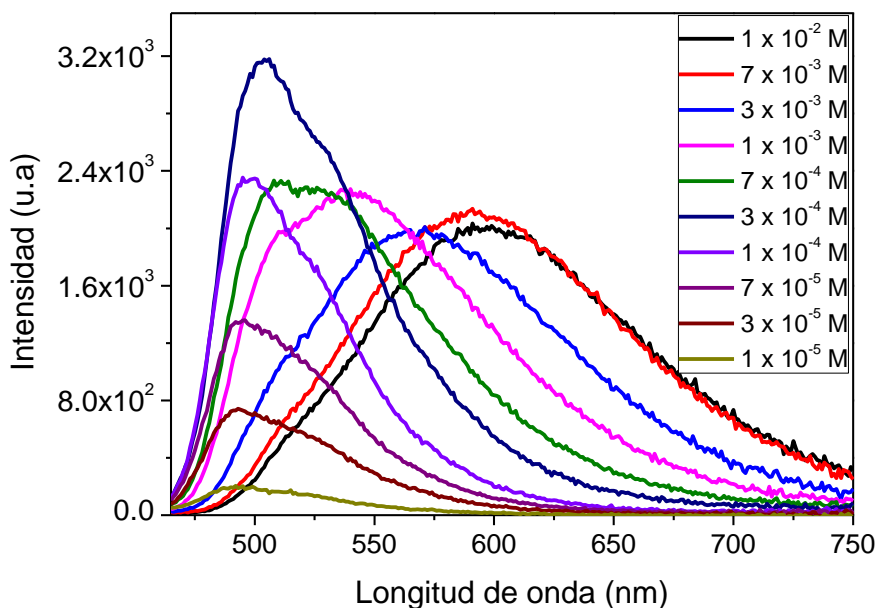


Figura 4-12: Efecto en la fluorescencia de Cumarina 6 en función de la concentración depositada sobre el sustrato de PMMA.

Los espectros de emisión de Cumarina 6 siguen la siguiente tendencia. Primero, la intensidad comienza a aumentar a medida que la concentración de molécula depositada crece, siendo este rango el que cubre desde  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  hasta  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ . Luego de esta

concentración, el máximo de absorción comienza a desplazarse hacia mayores longitudes de onda, además, la banda de emisión empieza a ensancharse. Este efecto de concentración se debe a la formación de dímeros por parte de la Cumarina 6. En general, los dímeros tienden a formarse cuando los sistemas moleculares poseen alto momento dipolar<sup>10,11</sup>. Los dímeros generan bandas de emisión a mayores longitudes de onda que las especies monoméricas<sup>12</sup>, tal como se muestra en el espectro, además, poseen generalmente una menor emisión que la especie monomérica<sup>13</sup>. Por todo lo expresado, queda claro que la concentración óptima de Cumarina 6 será aquella en donde no exista generación de dímeros y la emisión sea la máxima. En este caso la concentración es  $3 \times 10^{-4}$  M.

Encontrada la concentración óptima de trabajo, se realizó el estudio de amplificación de la luminiscencia de la molécula, utilizando como sustrato PMMA con AgNp@SiO<sub>2</sub> depositadas sobre la superficie, el sistema que permite la mayor amplificación (sección 4-6 y figura 4-7).

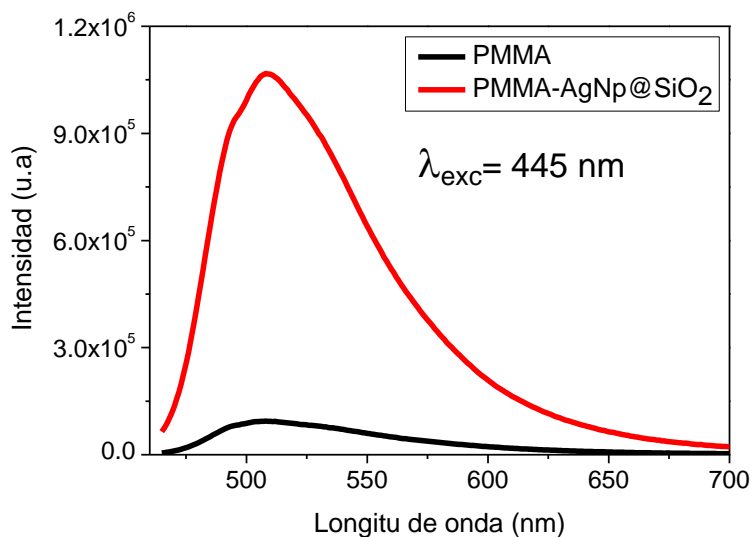


Figura 4-13: Espectros de emisión de la molécula de Cumarina 6 depositada sobre PMMA sin nanopartículas y con AgNp@SiO<sub>2</sub>.

El factor de amplificación encontrado para cumarina 6 es de 11 (ecuación 5-30), siendo menor al compararlo con la amplificación de TPP (hasta 20 veces). Estudios relacionan la menor amplificación a compuestos con altos rendimientos cuánticos, como lo es la cumarina 6, los cuales tienden a ser amplificados en menor medida a aquellas moléculas que poseen un rendimiento cuántico bajo<sup>14</sup>.

La figura 4-14 muestra el decaimiento del estado excitado de la Cumarina 6 en un sustrato sin nanopartículas y en un ensamble con AgNp@SiO<sub>2</sub>.

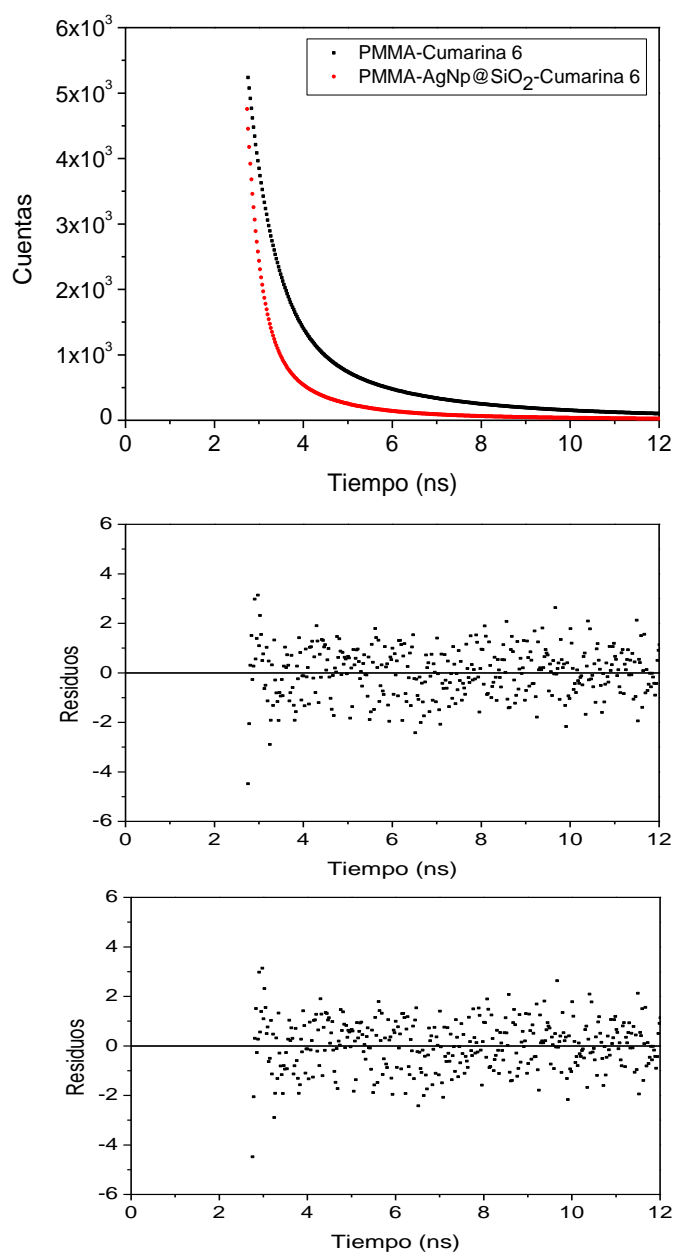


Figura 4-14: Decaimiento de la emisión de Cumarina 6. Residuos del ajuste utilizado.

Los tiempos de vida obtenidos a partir del ajuste multiexponencial de ambos perfiles de decaimiento, así como el de la muestra en solución, son resumidos en la tabla 3. Los valores de los factores pre-exponenciales, fracciones y  $\chi^2_{red}$  se encuentran en los anexos.

Tabla 4-3: Tiempo de vida de Cumarina 6 en solución y depositados sobre sustratos de PMMA sin y con AgNp@SiO<sub>2</sub>.

	$\tau_1$ (ns) (Fracción)	$\tau_2$ (ns) (Fracción)	$\tau_3$ (ns) (Fracción)	$\langle\tau\rangle$ (ns)
<b>Cumarina 6-solución</b>	2,58 ± 0,004 1,00	- -	- -	2,58
<b>Cumarina 6-PMMA</b>	0,59 ± 0,01 0,311	2,02 ± 0,06 0,371	7,19 ± 0,13 0,318	3,22
<b>Cumarina 6-PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	0,29 ± 0,01 0,342	1,12 ± 0,03 0,421	4,86 ± 0,08 0,237	1,72

Con los datos de la tabla 4-3 es posible comprobar que los tiempos de vida para Cumarina 6 en fase sólida, depositadas sobre la superficie de PMMA, disminuyen en presencia de AgNp@SiO<sub>2</sub>, mismo resultado obtenido para la molécula TPP. Cabe destacar que la molécula Cumarina 6, en fase sólida, posee tres tiempos de vida. Esto indica que la molécula se encuentra en un medio heterogéneo o que existe la posibilidad que haya más de una especie, conduciendo a distintos tiempos de vida. Esto último concuerda con el experimento de concentración de Cumarina depositada sobre los sustratos (figura 4-12), en el que la banda de emisión se desplazaba hacia mayores longitudes de onda y además su ancho de banda a media altura aumentaba, lo cual es atribuido a la presencia de especies



asociadas. Estas asociaciones explicarían la existencia de varias componentes en el análisis del tiempo de vida en estado sólido.

#### 4.7. Hexafluorurofosfato de Tris (2,2' bipyridina) rutenio (II) (Ru(bby))

Finalmente, se estudió la amplificación de la molécula Hexafluorurofosfato de Tris (2,2' bipyridina) rutenio (II). Al igual que para las otras moléculas en estudio, el primer paso es conocer el espectro de absorción y emisión de la molécula.

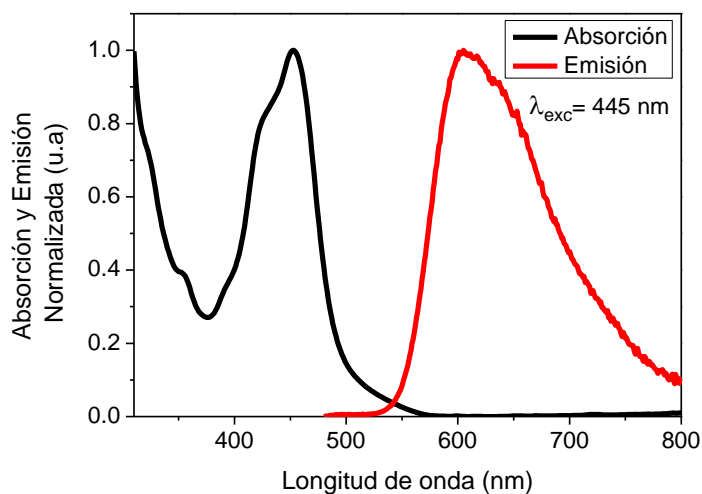


Figura 4-15: Espectros de absorción y emisión de la molécula Hexafluoruro de Tris (2,2' bipyridina) rutenio (III) disuelta en diclorometano.

La molécula tiene un máximo de absorción en 450 nm y un máximo de emisión en 600 nm. Su corrimiento de Stokes es de  $5500 \text{ cm}^{-1}$ , característica principal, ya que, de las moléculas seleccionadas para este trabajo, es la que posee un mayor corrimiento de

Stokes, lo cual permite una menor pérdida de la eficiencia óptica del LSC debido a que las pérdidas por autoabsorción son mínimas. El rendimiento cuántico de esta molécula es 0,042<sup>15</sup>.

Nuevamente, se busca la concentración óptima para obtener una mayor emisión luminiscente por parte de la molécula cuando es depositada sobre una superficie de PMMA. Para esto, al igual que para las otras moléculas, se efectuó un estudio de intensidad de emisión con distintas concentraciones de moléculas depositadas sobre la superficie del sustrato de PMMA. Las soluciones se prepararon disolviendo la molécula en diclorometano/FORMVAR 0,01 % p/v.

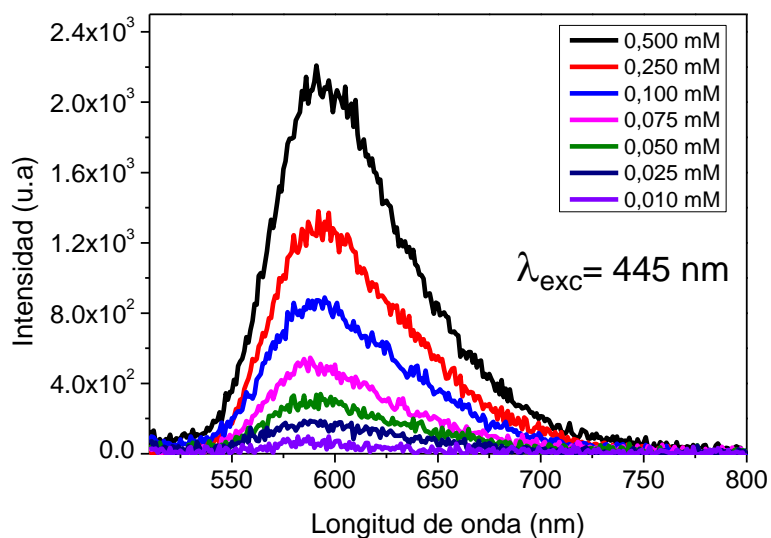


Figura 4-16: Efecto del aumento de la concentración de Hexafluorurofosfato de Tris (2,2' bipiridina) rutenio (III) depositada sobre el sustrato de PMMA.

A diferencia de las moléculas TPP y Cumarina 6, el complejo de Rutenio no presenta mayores cambios en su banda de emisión al aumentar la concentración, observándose solo un aumento de intensidad. Esto se debe principalmente a sus

propiedades moleculares, que no permiten la autoabsorción o la formación de dímeros como en la molécula de Cumarina 6. Sin embargo, el complejo de Rutenio tiene baja solubilidad, por lo tanto, no es posible utilizar concentraciones mayores a  $5 \times 10^{-4}$  M.

Encontrada la concentración óptima, se ejecutó el estudio de amplificación de la luminiscencia de la molécula. Para esto se registraron los espectros de emisión sobre los sustratos de PMMA, sin AgNP@SiO<sub>2</sub> y con AgNP@SiO<sub>2</sub>, excitado la muestra con una línea láser de 445 nm.

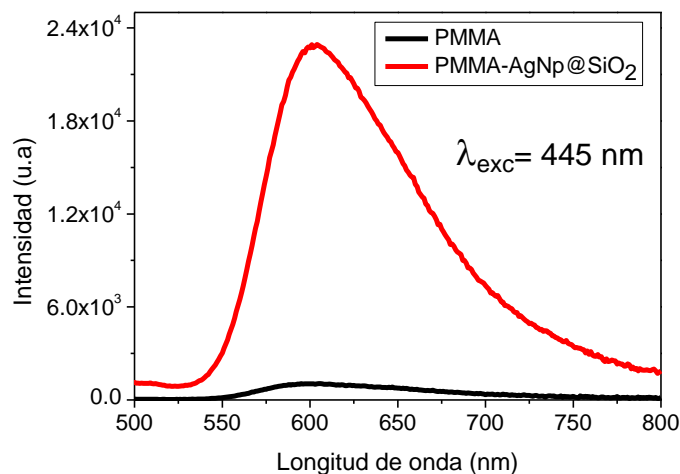


Figura 4-17: Espectros de emisión de la molécula de Hexafluoruro de Tris (2,2' bipyridina) rutenio (III) sin nanopartículas y con AgNP@SiO<sub>2</sub> sobre sustratos de PMMA.

El factor de amplificación de Ru(bby) es 21 cuando la molécula es excitada a 445 nm, valor que es superior al de la Cumarina 6 y similar al de TPP cuando es excitada a 514 nm. El alto factor de amplificación concuerda con el valor del rendimiento cuántico de la molécula, es cual es 0,04, y como se dijo anteriormente, a menor valor de rendimiento cuántico se espera obtener una mayor amplificación.

El decaimiento del estado excitado de Ru(bby) en ausencia y presencia de AgNp@SiO<sub>2</sub> se muestra en la figura 4-18, excitado con un láser de 457,8 nm

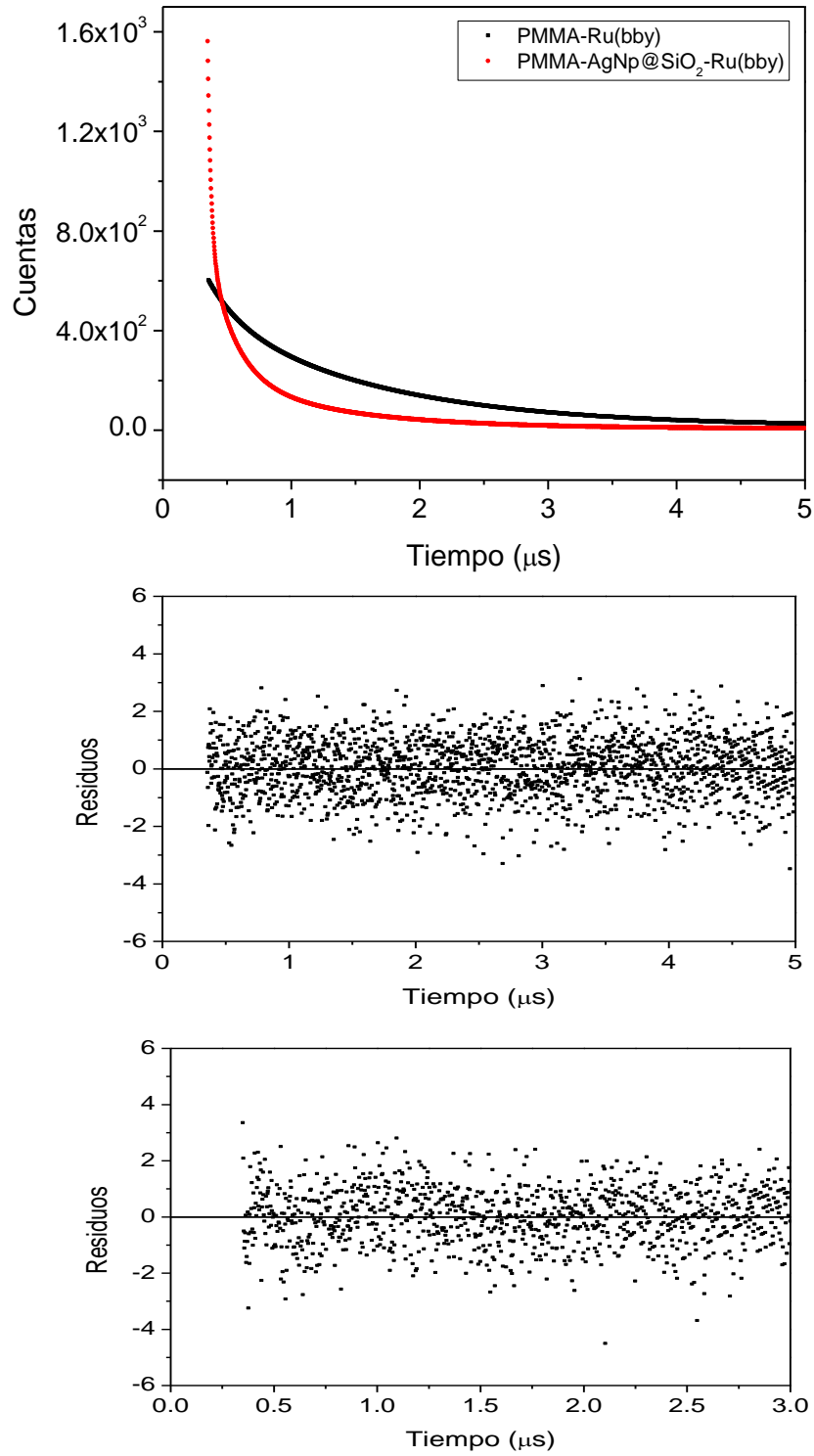


Figura 4-18: Decaimiento de la emisión de Ru(bby). Residuos de los ajustes utilizados.

A partir del decaimiento, se realizaron los ajustes multiexponenciales correspondientes para determinar los tiempos de vida, los factores pre-exponenciales. Los resultados de los tiempos de vida se muestran en la tabla 4. Para el detalle del ajuste, ver tabla completa en la sección anexos.

Tabla 4-4: Tiempos de vida Ru(bby)

	$\tau_1$ (ns) (Fracción)	$\tau_2$ (ns) (Fracción)	$\tau_3$ (ns) (Fracción)	$\langle\tau\rangle$ (ns)
<b>Ru(bby)-solución</b>	$312 \pm 2$ 0,756	$1735 \pm 130$ 0,244	- -	659
<b>Ru(bby)-PMMA</b>	$245 \pm 21$ 0,058	$1300 \pm 20$ 0,942	- -	1239
<b>Ru(bby)-PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	$25 \pm 1$ 0,342	$200 \pm 6$ 0,421	$919 \pm 18$ 0,237	310

Al tratarse de un complejo de un metal de transición, el tiempo de vida de la molécula Ru(bby) es dos órdenes de magnitud más grande que el de TPP y Cumarina 6. Al depositarlo en el sustrato de PMMA, su tiempo de vida aumenta desde 659 ns (en solución) a 1239 ns. Como se espera, al estar en contacto con AgNp@SiO<sub>2</sub> el tiempo de vida disminuye, siendo ahora de 310 ns.

#### 4.8. Conclusiones

- La mayor amplificación de la luminiscencia se obtiene cuando se utilizan AgNp@SiO<sub>2</sub>, tal como lo demuestran los experimentos realizados con la molécula TPP.
- La amplificación de la luminiscencia es dependiente de la longitud de onda de excitación de la muestra.
- Los factores de amplificación máximos obtenidos para TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) son 22, 11 y 21 respectivamente.
- El estudio del decaimiento de la luminiscencia del estado excitado permitió determinar la disminución en los tiempos de vida de cada una de las moléculas.

## 4.9. Bibliografía

1. Debije, M. G. & Verbunt, P. P. C. Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment. *Adv. Energy Mater.* **2**, 12–35 (2012).
2. Wilson, L. R. Luminescent solar concentrators: a study of optical properties, re-absorption and device optimisation. *Ph.D thesis*, Edinburgh, Heriot-Watt University (2010).
3. Kim, J. B., Leonard, J. J. & Longo, F. R. A Mechanistic Study of the Synthesis and Spectral Properties of mero-Tetraarylporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3986–3992 (1972).
4. Bonnett, R. *et al.* Photophysical properties of meso-Tetraphenylporphyrin and some meso-Tetra(hydroxyphenyl)porphyrins. *Photochem. Photobiol.* **48**, 271–276 (1988).
5. Lakowicz, J. R. (2006), *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Third edition; Springer, New York.
6. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. (2012) *Molecular Fluorescence*. Second Edition Wiley-VCH, Weinheim, 292-294
7. Aslan, K. & Geddes, C. D. Fluorescence : Platform Technology for Ultrafast and Ultrabright Assays promises to fundamentally address two underlying physi-. *Society* **77**, 8057–8067 (2005).



8. Aslan, K., Wu, M., Lakowicz, J. R. & Geddes, C. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1524–1525 (2007).
9. Reynolds, G. A. & Drexhage, K. H. New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp-pumped dye lasers. *Opt. Commun.* **13**, 222–225 (1975).
10. Gnanaguru, K. Ramasubbu, K. Venkatesan, K and Ramamurthy, V. A study on the photochemical dimerization of coumarins in the solid state. *Chem. Informationsd.* **16**, 2337–2346 (2016).
11. Wagner, B. O. & Hammond, G. S. Mechanisms of photochemical reactions in solution. *J. Organomet. Chem.* **85**, 1–14 (2002).
12. Chambers, R. W., Kajiwarra, T. & Kearns, D. R. Effect of dimer formation of the electronic absorption and emission spectra of ionic dyes. Rhodamines and other common dyes. *J. Phys. Chem.* **78**, 380–387 (1974).
13. Arbeloa, F. L., Ojeda, P. R. & Arbeloa, I. L. Dimerization and trimerization of rhodamine 6G in aqueous solution. Effect on the fluorescence quantum yield. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **84**, 1903 (2004).
14. Lakowicz, J. R. Radiative decay engineering: Biophysical and biomedical applications. *Anal. Biochem.* **298**, 1–24 (2001).
15. Van Houten, J. & Watts, R. J. Temperature Dependence of the Photophysical and Photochemical Properties of the Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) Ion in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4853–4858 (1976).

# CAPÍTULO 5

## **5. Modelamiento interacción radiación electromagnética-nanopartícula**

### **5.1.Introducción**

Uno de los factores que debe ser considerado en la amplificación de las señales luminiscentes, es el metal empleado en la síntesis de las nanopartículas utilizadas. La amplificación encontrada es debida a la interacción de la radiación electromagnética incidente con las nanopartículas, que genera un campo eléctrico adicional en el lugar en que se encuentra el luminóforo. Esta interacción se manifiesta por la presencia del plasmón de resonancia, definido como la oscilación coherente de la nube electrónica que se encuentra en resonancia con la radiación electromagnética incidente. La frecuencia a la que se produce la resonancia depende del tipo de metal, el tamaño, la forma y el medio que rodea la nanopartícula.

En este capítulo se presentan un conjunto de cálculos basado en un modelo teórico de interacción de la radiación electromagnética con nanopartículas metálicas. Este modelo entrega el fundamento, que permiten explicar cualitativamente, algunos efectos observados en los resultados de los capítulos 3 y 4, como lo son el desplazamiento del plasmón de resonancia cuando las nanopartículas son recubiertas y llevadas a los diferentes sustratos. También nos permite explicar la razón del mayor efecto en la

amplificación de la intensidad de fluorescencia producido por las nanopartículas de plata ante las nanopartículas de oro.

Los cálculos de campo eléctrico y de los espectros de extinción, consideran la aproximación denominada *Modified Long Wavelength Approximation* (MWLA), que corrige los valores obtenidos con la aproximación de campo electrostático constante, aplicable solo a sistemas esferoides pequeños comparado con la longitud de onda de la radiación incidente (ver sección 5.1.)

## 5.2. Plasmón de resonancia y función dieléctrica

Con el objeto de explicar las tendencias encontradas cuando la radiación electromagnética incide sobre una nanopartícula metálica esférica de radio **a**, inserta en un medio dieléctrico  $\epsilon_m$  (figura 5-1), primero aplicaremos el modelo cuasiestático, el que considera que la nanopartícula esférica se ubica en un campo eléctrico generado por una radiación electromagnética de longitud de onda  $\lambda$ . Este campo se puede considerar constante si cumple con la relación:

$$\frac{a}{\lambda} \leq 0,05 \quad (5-1)$$

Con **a** menor que 25 nm si la radiación incidente está en el rango visible del espectro electromagnético. Si la nanopartícula esférica se encuentra bajo la acción del campo eléctrico de la radiación electromagnética incidente de intensidad **I**.

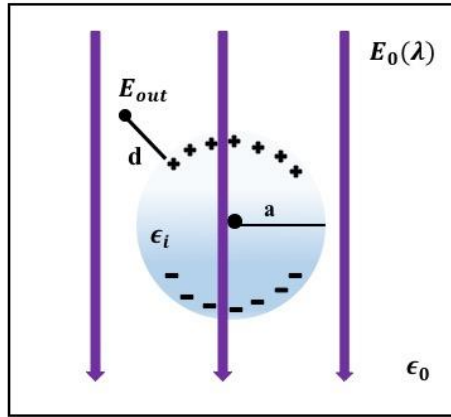


Figura 5-1: Efecto de la radiación incidente sobre la nube electrónica de la nanopartícula metálica.

La polarización  $\alpha$  del sistema metálico para una esfera de radio  $a$  es:

$$\alpha = g_d a^3 \quad (5-2)$$

Donde  $g_d$  es una función dependiente de la función dieléctrica del metal que compone la nanopartícula, dada por:

$$g_d(\lambda) = \frac{\epsilon_i(\lambda) - \epsilon_0}{\epsilon_i(\lambda) + \chi \epsilon_0} \quad (5-3)$$

En esta ecuación,  $\chi$  corresponde a un parámetro dependiente de la geometría de la nanopartícula ( $\chi = 2$  para una esfera),  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula,  $\epsilon_i(\lambda)$  es la función dieléctrica compleja del metal, dependiente de la longitud de onda, escrita como:

$$\epsilon_i(\lambda) = \epsilon_1(\lambda) + i\epsilon_2(\lambda) \quad (5-4)$$

A partir de esta ecuación, se deduce que la función  $g_d(\lambda)$  también es una función compleja.

$$g_d(\lambda) = \text{Real } g + i\text{Im}g \quad (5-5)$$

Entonces, se debe determinar la componente real e imaginaria de la función  $g_a$  para poder realizar los cálculos posteriores. A partir de la ecuación 5-3 y 5-4, realizando el álgebra correspondiente, se tiene que:

$$\text{Real } g = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0) + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (5-6)$$

$$\text{Im } g = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2 (1 + \chi)}{(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (5-7)$$

Por lo tanto, el módulo de  $g_a$  es:

$$|g_d| = \left\{ \left[ \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0) + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_2^2} \right]^2 + \left[ \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_2 (1 + \chi)}{(\varepsilon_1 + \chi\varepsilon_0)^2 + \varepsilon_2^2} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (5-8)$$

Para una esfera pequeña los coeficientes de absorción y scattering están dados por las siguientes ecuaciones:

$$Q_{\text{abs}} = 4\pi \text{Im}(g_d) \quad (5-9)$$

$$Q_{\text{scatt}} = \frac{8}{3} l^4 |g_d|^2 \quad (5-10)$$

$$l = 2\pi a (\varepsilon_0)^2 \quad (5-11)$$

Donde  $Q_{\text{abs}}$  y  $Q_{\text{scatt}}$  son la eficiencia de absorción y scattering respectivamente. Además, en estas ecuaciones no están considerados los efectos cuadrupolares. La eficiencia de extinción de la nanopartícula es comparable con el espectro de absorción coloidal, llamado espectro de extinción, es decir:

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{abs}} + Q_{\text{scatt}} \quad (5-12)$$

Esta ecuación es empleada más adelante para calcular el espectro de extinción de una nanopartícula de oro o plata, que se comparará con los espectros de extinción de las soluciones coloidales o de las nanopartículas depositadas sobre los sustratos (capítulo 3).

Como se vio en el capítulo 3, las nanopartículas depositadas sobre los distintos sustratos tienen forma de oblatos y, por lo tanto, las ecuaciones anteriormente mencionadas deben ser modificadas para obtener resultados adecuados a la geometría de las nanopartículas metálicas. Un oblatos se puede caracterizar como lo siguiente:

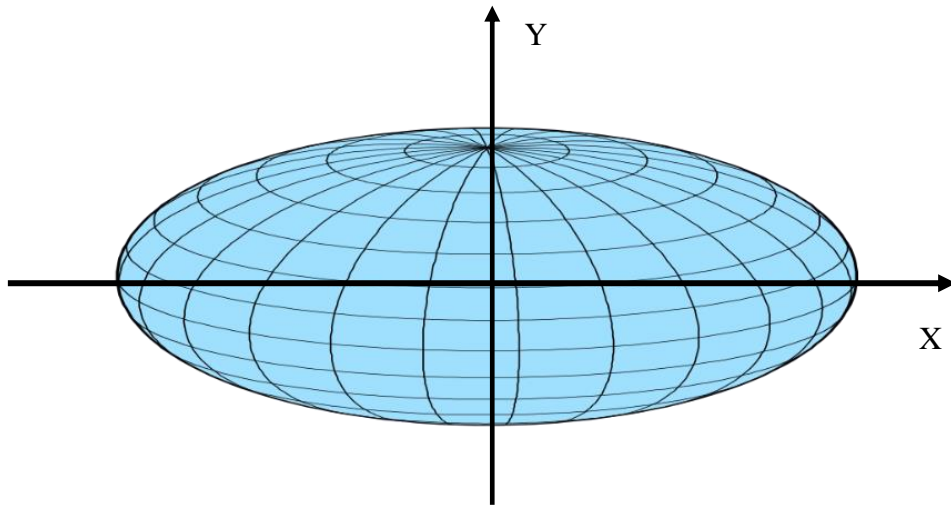


Figura 5-2: Oblato. El eje y corresponde al eje menor (a) y el eje x corresponde al eje mayor (b).

El oblatos posee un eje corto (y), llamado **a** para nuestro caso, y un eje largo (x = z), llamado **b**. En un tratamiento cuasiestático, se encuentra que el momento dipolar inducido ( $\mu$ ) en un esferoide tipo oblatos es:

$$\mu = \alpha E \quad (5-13)$$

Con  $\alpha$  la polarizabilidad, la cual está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha = g_d * \frac{\xi_0 f^3}{3Q(\xi_0)} \quad (5-14)$$

Los parámetros  $\xi_0$ ,  $Q(\xi_0)$ ,  $f$  y  $\chi$  (que está contenida en el parámetro  $g_d$ , ecuación 5-2) son dependientes de la geometría de la nanopartículas y están definidos mediante las siguientes ecuaciones.

$$\xi_0 = \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)^2 \quad (5-15)$$

$$Q(\xi_0) = \frac{1}{2} \xi_0 \ln \left(\frac{\xi_0+1}{\xi_0-1}\right) - 1 \quad (5-16)$$

$$\chi = -1 + \frac{1}{(\xi_0^2-1)Q(\xi_0)} \quad (5-17)$$

$$f = (b^2 - a^2)^{1/2} \quad (5-18)$$

Siendo  $a$  y  $b$  son los semi ejes menor y mayor respectivamente.

La aproximación cuasiestática (ecuación 5-1) no es válida para las nanopartículas en estudio, ya que como se observó en el capítulo 3, el tamaño de las nanopartículas de oro y plata empleadas en este trabajo superan largamente el tamaño permitido para la aplicación de ésta, cuando la excitación de la muestra se encuentra en el rango de 400 – 500 nm. Para corregir la aproximación cuasiestática se utiliza la *aproximación de longitud de onda larga* (MLWA por sus siglas en inglés), la cual es una corrección electrodinámica.

Las correcciones electrodinámicas de la aproximación MLWA suponen dos condiciones. La primera de ellas se refiere a la amortiguación de la radiación cuando la nanopartícula es de mayor tamaño, lo que se traduce en la disminución de la polarización inducida por el campo eléctrico aplicado, proveniente del campo eléctrico de la radiación



incidente. La segunda condición alude a la polarización dinámica, es decir, la interferencia entre la radiación emitida en diferentes puntos de la superficie de la nanopartícula.

En la aproximación MLWA el momento dipolar, ahora dinámico, se expresa como:

$$\mu_{\text{ind}}^0 = \alpha[E + E_{\text{rad}}] \quad (5-19)$$

Donde la corrección radiativa del campo eléctrico  $E_{\text{rad}}$  es:

$$E_{\text{rad}} = \frac{2}{3} ik^3 \mu + \frac{k^2}{b} \mu \quad (5-20)$$

Sustituyendo la ecuación 5-20 en 5-19 obtenemos que el momento dipolar dinámico es el siguiente:

$$\mu_{\text{ind}}^0 = \left(1 - \frac{\alpha k^2}{b} - \frac{2ik^3\alpha}{3}\right)^{-1} \quad (5-21)$$

Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad del oblató descrito en la ecuación 5-14 y  $k$  es el número de onda, definido por:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5-22)$$

De esta forma, la corrección electrodinámica permite corregir  $Q_{\text{ext}}$  (ecuación 5-12) además de modificar el campo eléctrico amplificado (sección 5.2). Para ello, la ecuación 5-12 se debe multiplicar por el cuadrado absoluto del término en paréntesis de la ecuación 5-21, es decir:

$$|D|^2 = \left[ \left(1 - \frac{\alpha k^2}{b} - \frac{2ik^3\alpha}{3}\right)^{-1} \right]^2 \quad (5-23)$$

El término en el paréntesis es un número complejo, posee una componente real y una imaginaria, por lo tanto, debe ser desarrollado de tal manera que ambas componentes queden separadas. A través del desarrollo algebraico se obtiene:

$$|D|^2 = \left[ \left( 1 - \frac{\alpha k^2 \text{Re}(g)}{b} + \frac{2k^3 \alpha \text{Im}(g)}{3} \right)^2 + \left( \frac{\alpha k^2 \text{Im}(g)}{b} + \frac{2k^3 \alpha \text{Im}(g)}{3} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5-24)$$

### 5.3. Campo eléctrico y factor de amplificación

Experimentalmente el factor de amplificación (**F.A**) de un sistema emisor se evalúa mediante el cuociente entre las intensidades emitidas por el fluoróforo en presencia de nanopartícula (**I<sub>F-Np</sub>**) y la emisión del fluoróforo sin nanopartícula (**I<sub>F</sub>**), es decir:

$$F.A = \frac{I_{F-Np}}{I_F} \quad (5-25)$$

Teniendo en cuenta que la intensidad de la radiación electromagnética es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico de esta radiación, se puede obtener una estimación del campo eléctrico de amplificación (**E<sub>amp</sub><sup>2</sup>**), que viene dado por:

$$E_{amp}^2 = \frac{E_{0,F-Np}^2}{E_{0,F}^2} \quad (5-26)$$

Para una nanopartícula con forma de esferoide oblato, el campo eléctrico de amplificación es el siguiente

$$|E_{amp}|^2 = |1-g|^2 + \left[ \frac{2\text{Re}[(1-g)g^*]}{Q(\xi_0)} + \frac{|g|^2}{Q_{\xi_0}^2(\xi_0^2-1)} \right] * \left[ \frac{-(\xi_0^2-1)^{\frac{1}{2}} + \xi_0^2 \sin^{-1}(1/\xi_0)}{(\xi_0^2-1)^{\frac{1}{2}} + \xi_0^2 \sin^{-1}(1/\xi_0)} \right] \quad (5-27)$$

Esta expresión debe ser corregida por la aproximación MLWA, multiplicando por el factor de la ecuación 5-24. Además, los experimentos realizados en esta tesis sitúan al luminóforo a una distancia  $\mathbf{d}$  de la nanopartícula de semieje  $\mathbf{a}$ , mientras que la ecuación 5-27 calcula el campo eléctrico en la superficie de ésta. Para corregir este hecho se debe multiplicar la ecuación 5-7 por el siguiente término<sup>1</sup>:

$$\delta = \left( \frac{a^3}{(a+d)^3} \right)^2 \quad (5-28)$$

Una expresión general que mide la amplificación total, considerando efectos como la cinética de desactivación del estado excitado, está dada por<sup>2,3</sup>:

$$F.A(\lambda) = |E_{\text{Amp}}(\lambda_{\text{exc}}, \mathbf{d})|^2 \cdot |E_{\text{Amp}}(\lambda_{\text{emi}}, \mathbf{d})|^2 \cdot \left( \frac{\Gamma^f}{\Gamma_{\text{Np}}^f} \right)^2 \quad (5-29)$$

$|E_{\text{Amp}}(\lambda_{\text{exc}}, \mathbf{d})|^2$  es el campo eléctrico de amplificación debido a la excitación,  $|E_{\text{Amp}}(\lambda_{\text{emi}}, \mathbf{d})|^2$  es el campo eléctrico de amplificación debido a la emisión y  $\left( \frac{\Gamma^f}{\Gamma_{\text{Np}}^f} \right)^2$  es el cociente entre las constantes de velocidad de desactivación del luminóforo en ausencia y presencia de nanopartículas, respectivamente. A partir de estas ecuaciones queda manifiesto que la amplificación es dependiente, al igual que el plasmón de resonancia, de la función  $\mathbf{g}\mathbf{a}$ , que a su vez es dependiente del medio que rodea a la nanopartícula y la función dieléctrica del material. Éste último punto es relevante si se quiere estimar que tipo de nanopartícula genera una mayor amplificación, ya que la función dieléctrica es particular para cada material, por lo tanto, su amplificación también lo será.

#### **5.4. Efecto en el máximo de absorción en distintos medios.**

Como se observa en las figura 3-3 y 3-7, la longitud de onda del máximo de absorción del plasmón de resonancia es dependiente del medio en que se encuentran las nanopartículas. Desde el punto de vista teórico se encuentra que, el cambio en la constante dieléctrica que rodea a la nanopartícula, cambia su función  $\epsilon_a$  (ecuación 5-2) y como consecuencia, cambia la posición del máximo del espectro de extinción.

Para el caso de las nanopartículas en solución coloidal, el medio que rodea a la nanopartícula son las moléculas de citrato, para las cuales se utiliza una constante dieléctrica media de 2,0<sup>4,5</sup>. Para el caso de las nanopartículas recubiertas, el medio que la rodea es el SiO<sub>2</sub>, para la que se definió una constante dieléctrica media de 2,5<sup>6,7,8</sup>. Finalmente, para las nanopartículas depositadas sobre los sustratos la constante dieléctrica utilizada es 1,8, correspondiente a una estimación promedio entre la constante dieléctrica del citrato y la constante dieléctrica del aire, que es 1,0. Estos valores estimados de constantes dieléctricas son utilizados para calcular el espectro de extinción para una nanopartícula de plata de 60 nm de diámetro, semejante al observado en las imágenes TEM.

Los espectros de extinción calculados utilizando la ecuación 5-12 se muestran en la figura 5-3, donde se observa el desplazamiento hacia el rojo del plasmón de resonancia al aumentar la constante dieléctrica del medio que rodea la nanopartícula.

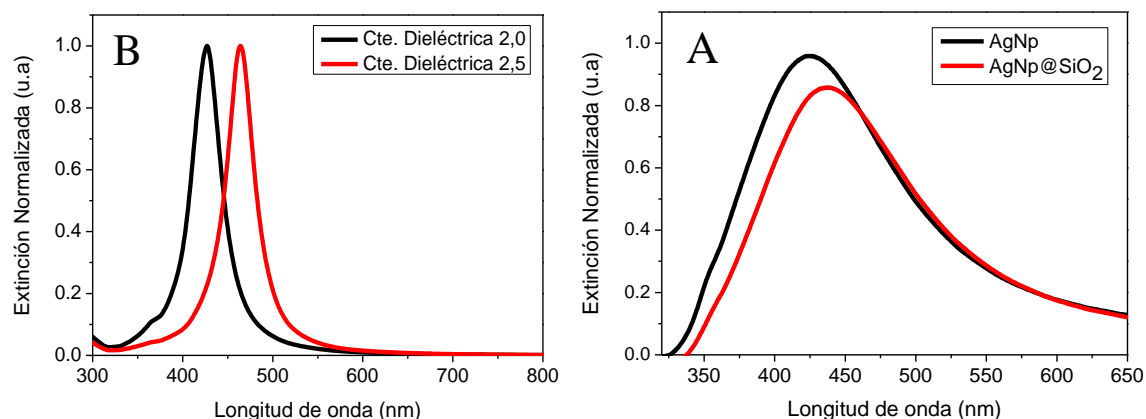


Figura 5-3: Extinción experimental de una solución coloidal de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub> (A) y calculada para una nanopartícula de 60 nm de diámetro (B) con distintas constantes dieléctricas del medio que rodea a AgNp.

Este resultado concuerda con los espectros UV-Visible obtenidos experimentalmente para las soluciones coloidales de AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>. El empleo de la ecuación 5-12 proporciona una explicación satisfactoria del cambio producido en los espectros de extinción al cambiar el medio que rodea a las nanopartículas

### 5.5. Efectos del cambio de forma de la nanopartícula

Como se observa al depositar las nanopartículas en los distintos sustratos, se forma una segunda banda a mayores longitudes de onda de la banda principal. Este comportamiento es explicado por el cambio de forma de las nanopartículas, lo que quedó evidenciado en las imágenes AFM de las distintas nanopartículas. Cuando no están recubiertas, existe una pérdida de la forma esférica, lo que conlleva a una geometría tipo oblato. Para las nanopartículas recubiertas este efecto no es tan significativo debido a la

estabilidad que le da el recubrimiento. En términos de la aproximación MLWA, la función  $g_a$  es dependiente de la geometría de la nanopartícula a través del parámetro  $\chi$ . Para una esfera el valor de este parámetro es 2, mientras que para un oblató el valor es mayor y viene dado por la ecuaciones 5-15, 5-16 y 5-17, que a su vez se relacionan con el largo de los eje mayor y menor del esferoide. De esta forma, se simuló el efecto en el cambio en el parámetro  $\chi$  en el plasmón de resonancia de AgNp, para compararlos con los resultados obtenidos experimentalmente. Para ello, los valores de  $a$  y  $b$  de la ecuación 5-16 fueron obtenidos a partir de las imágenes AFM (figura 3-10D). A partir de estos datos se calcularon dos valores de  $\chi$ , 2,5 de 3,1 ya que existe una distribución de oblatos, no siendo todos de la misma geometría. Los resultados de esta simulación se muestra en la figura 5-4.

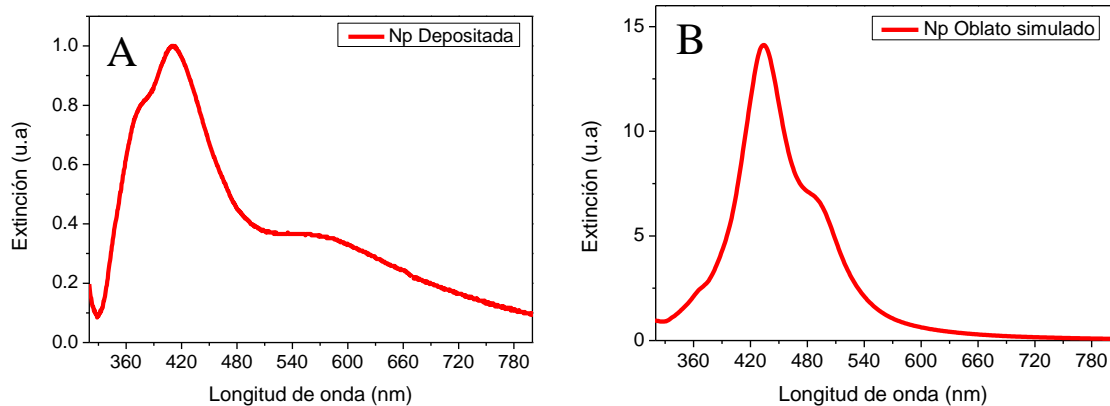


Figura 5-4: Efecto en el cambio de geometría de AgNp. Extinción experimental (A), Extinción modelada (B).

Queda de manifiesto que el cambio de geometría desde una esfera a un oblató genera la aparición de una banda a mayores longitudes de onda de la banda perteneciente a la nanopartícula esférica, lo que concuerda con los resultados obtenidos

experimentalmente. Los cálculos teóricos realizados consideraron solo dos valores de  $\chi$ , es decir, dos oblatos distintos, sin embargo, existe una distribución de oblatos con distintos valores geométricos, lo que explica el ancho de la banda observada experimentalmente, que es superior al ancho de los espectros de extinción calculados. En la sección anexos se muestran los espectros de extinción calculados para las nanopartículas de oro, utilizando como valores para el cálculo de  $\chi$  los valores de los perfiles de las imágenes AFM. Los resultados tienen la misma tendencia que los conseguidos con las nanopartículas de plata.

## 5.6. Efecto del metal en la amplificación.

El factor de amplificación de nanopartículas de plata (AgNp y AgNp@SiO<sub>2</sub>), con respecto al de nanopartículas de oro (AuNp y AuNp@SiO<sub>2</sub>), revela que las primeras tienen un mayor desempeño. Para explicar estos hechos, utilizamos nuevamente cálculos teóricos que permiten aclarar este comportamiento. Trabajos anteriores han definido que la amplificación de la fluorescencia ( $E_{\text{amp}}^2$ ) es dependiente de la función  $g_a$  de cada nanopartícula, dada por la ecuación 5-27, de sus características geométricas dadas por la ecuaciones 5-15 a 5-18 y de la distancia de separación entre nanopartícula-luminóforo (ecuación 5-28).

Los valores utilizados para realizar los cálculos de  $E_{\text{amp}}^2$ , a partir de la ecuación 5-27, se muestran en la tabla 5-1. La figura 5-5 muestra  $E_{\text{amp}}^2$  con respecto a la longitud de onda para nanopartículas de plata y oro, considerando la distancia de separación nanopartícula-luminóforo de 5 nm.

Tabla 5-1: Valores utilizados para la simulación de  $E_{amp}^2$ .

	AgNp	AuNp	AgNp@SiO <sub>2</sub>	AuNp@SiO <sub>2</sub>
<b>a</b>	24 nm	10 nm	36 nm	12 nm
<b>b</b>	60 nm	19 nm	50 nm	16 nm
$\chi$	6,1	2,8	3,1	2,2
<b>Cte. dieléctrica</b>	1,7	1,7	2,0	2,0

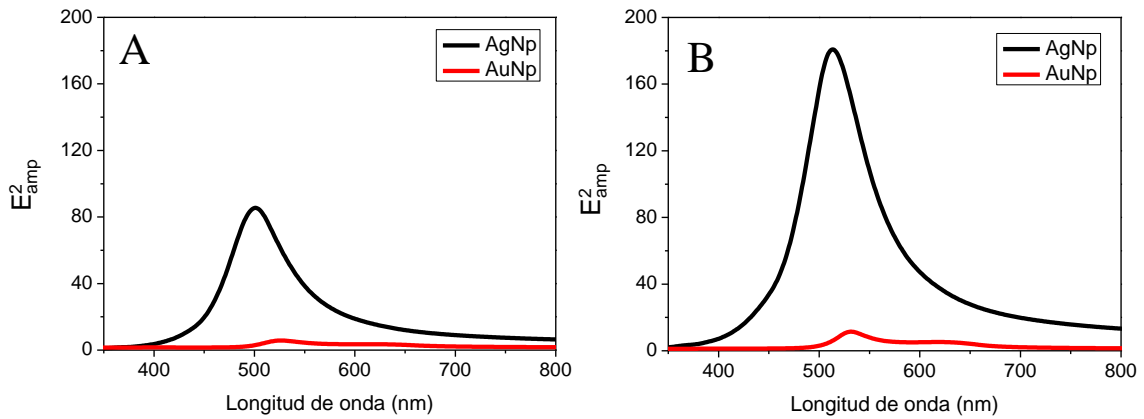


Figura 5-5:  $E_{amp}^2$  de AgNp y AuNp con distintos medios que rodean a las nanopartículas. Aire (A) y SiO<sub>2</sub> (B).

Se establece claramente que  $E_{amp}^2$  para la plata es mayor a la del oro, tanto para las partículas que simulan un oblato (AgNp y AuNp), como para aquellas que simulan a una nanopartícula más esférica (AgNp@SiO<sub>2</sub> y AuNp@SiO<sub>2</sub>), confirmando los resultados experimentales obtenidos en el capítulo 4. Además, si se comparan  $E_{amp}^2$  de nanopartículas tipo oblato (AgNp) con nanopartículas esféricas (AgNp@SiO<sub>2</sub>) se concluye que las últimas generan una mayor amplificación, nuevamente ratificando los resultados obtenidos experimentalmente.



Un hecho importante a tener en cuenta son los valores de  $E_{\text{amp}}^2$  que se muestran en los espectros de la figura 5-5. Éstos indican que la amplificación máxima debe ser aproximadamente 180 veces, sin embargo, los resultados experimentales muestran que la amplificación máxima obtenida es de 22 veces. La explicación a esto se relaciona con la ecuación 5-29, donde  $E_{\text{amp}}^2$  es solo uno de los términos involucrados en el factor de amplificación de las nanopartículas sobre los luminóforos. También hay que considerar el factor cinético involucrado en la amplificación de las señales luminiscentes, el cual es siempre menor a 1, por lo que conduce siempre a una disminución del factor de amplificación. En el capítulo 4 se estableció que para todas las moléculas el tiempo de vida en presencia de nanopartículas disminuía, por lo tanto, las constantes de velocidad de la ecuación 5-29 aumentan y hacen que el factor de amplificación disminuya. Por ejemplo, para la molécula de TPP, el tiempo de vida disminuye aproximadamente a la mitad, por lo que el término relacionado con los procesos cinéticos hace que el factor de amplificación disminuya en un cuarto del valor obtenido de  $E_{\text{amp}}^2$ . De esta manera, los resultados del factor de amplificación se acercan a los obtenidos experimentalmente, dando cuenta de la interacción entre nanopartícula-luminóforo.

## 5.7. Conclusiones

- La aproximación MLWA permite explicar cualitativamente los efectos de desplazamiento del plasmón de resonancia, el cambio de geometría de las nanopartículas y la amplificación que éstas generan.
- La posición del máximo del plasmón de resonancia es dependiente de la constante dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula, desplazándose hacia mayores longitudes de onda a medida que este parámetro crece. Esto explica el comportamiento de las nanopartículas en solución, depositadas sobre los sustratos y el recubrimiento con SiO<sub>2</sub>.
- El cambio de geometría desde una esfera a un oblato desplaza el plasmón de resonancia hacia mayores longitudes de onda, lo que explica la aparición de una banda a mayores longitudes de onda cuando las nanopartículas son depositadas en los sustratos.
- La simulación de las distintas nanopartículas permitió demostrar que efectivamente AgNp amplifican la luminiscencia en mayor medida que AuNp, para los parámetros utilizados a partir de la caracterización realizada en el capítulo 4.

## 5.8. Bibliografía

1. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*, First Edition, Windsor, 3, 92-94, (2006).
2. Gersten, J. & Nitzan, A. Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles. *J. Chem. Phys.* **75**, 1139–1152 (1981).
3. Lutz, H. -P., Wild, U. P., King, A. P., Ernst, R. R. & Wokaun, A. Energy transfer in surface enhanced luminescence. *J. Chem. Phys.* **79**, 509–514 (2003).
4. Salabat, A., Shamshiri, L. & Sahrakar, F. Thermodynamic and transport properties of aqueous trisodium citrate system at 298 . 15 K. **118**, 67–70 (2005).
5. Tubio, G., Nerli, B. B., Pic, G. A. & Ven^, A. Liquid – liquid equilibrium of the Ucon 50-HB5100 / sodium citrate aqueous two-phase systems. **65**, 3–8 (2009).
6. Gao, L., Lemarchand, R. & Lequime, M. Refractive index determination of SiO<sub>2</sub> layer in the UV/Vis/NIR range: Spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs. *J. Eur. Opt. Soc.* **8**, 13010 (2013).
7. Dienel, T., Bauer, C., Dolamic, I. & Brühwiler, D. Spectral-based analysis of thin film luminescent solar concentrators. *Sol. Energy* **84**, 1366–1369 (2010).
8. Gray, P. R. *Analysis and design of analog integrated*. Fourth Edition. New York. **21**, 1373–1381 (2001).

# CAPÍTULO 6

## 6. Eficiencia óptica de un LSC ( $\eta_{\text{opt}}$ )

### 6.1. Introducción

En este capítulo se calcula la eficiencia óptica ( $\eta_{\text{opt}}$ ) del dispositivo LSC, construido con los sistemas moleculares propuestos en este trabajo de tesis, y su funcionamiento es analizado en términos de la hipótesis formulada al inicio de este trabajo (capítulo 1 sección 1-2)

Cabe destacar que, los estudios de amplificación de la luminiscencia, mostrados en los capítulos anteriores, fueron realizados empleando un arreglo óptico de *iluminación frontal* de la muestra. En esta técnica, la emisión de la muestra es medida en la misma cara en que recibe la radiación de excitación. En un LSC, la emisión debe ser medida en el borde de este dispositivo, por esta razón, en el inicio de este capítulo, se realiza un estudio donde la emisión es medida empleando un arreglo óptico de 90°, configuración que permite cuantificar la emisión en el borde del dispositivo del LSC.

Dado que los rendimientos de los LSC son medidos respecto de la capacidad de generar fotocorriente en respuesta de la radiación recibida del sol, en esta sección se muestra las mediciones de corriente eléctrica generada en el borde del LSC cuando los distintos ensambles son irradiados con luz policromática proveniente de un simulador solar. Además, y con el objeto de incrementar los valores de  $\eta_{\text{opt}}$  encontrados, se llevó a

cabo un estudio de concentración de las especies que se encuentran incorporadas en el LSC, optimizando el valor de la concentración de fluoróforo hasta alcanzar el máximo de rendimiento del dispositivo.

Finalmente, en este capítulo se muestra un estudio de fotoestabilidad de los luminóforos empleados en esta tesis. Para este propósito, el dispositivo LSC es irradiado a longitud de onda de absorción de cada uno de los sistemas empleados. Este estudio permite comparar el efecto que ejerce las nanopartículas metálicas en el fotoblanqueamiento de las especies irradiadas.

## **6.2. Emisión borde del LSC.**

Los estudios de amplificación de la luminiscencia, mostrados en los capítulos anteriores, fueron realizados empleando la técnica de excitación frontal de la muestra, donde la radiación emitida proviene de la cara frontal de la matriz (figura 6-1 A). En un LSC es necesario conocer la emisión transmitida a través de su interior hasta llegar al borde del dispositivo (figura 6-1 B), radiación que debe ser medida para determinar la  $\eta_{opt}$  del LSC. Un esquema de lo mencionado se muestra en la figura 6-1. La amplificación medida en la cara frontal de la matriz no es necesariamente la misma amplificación medida en el borde, dado que, existen procesos que pueden hacer que los fotones emitidos por parte de las moléculas no lleguen al detector, por ejemplo, fotones que escapen a través de las caras del LSC, la absorción de los fotones por otras moléculas, etc.

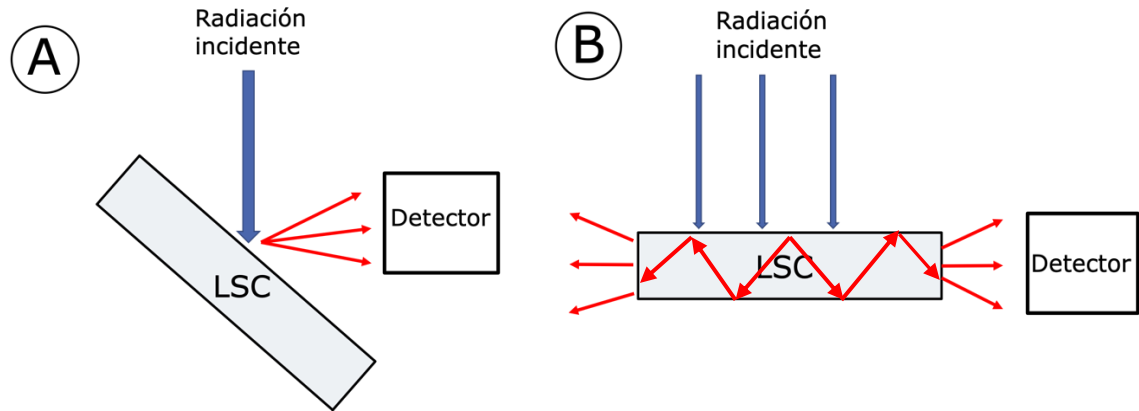


Figura 6-1: Disposición geométrica para la medición de fluorescencia.

A) Emisión frontal. B) Emisión medida en 90.

Para registrar los espectros de emisión en el borde de la matriz, la muestra se posiciona en  $90^\circ$  con respecto a la fuente de excitación. En esta configuración, un borde de la matriz transparente de 2 mm de espesor, se enfrenta con el sistema de detección del fluorímetro, midiendo así, la luz proveniente del borde del LSC. La figura 6-2 muestra el arreglo geométrico empleado para realizar estas medidas.

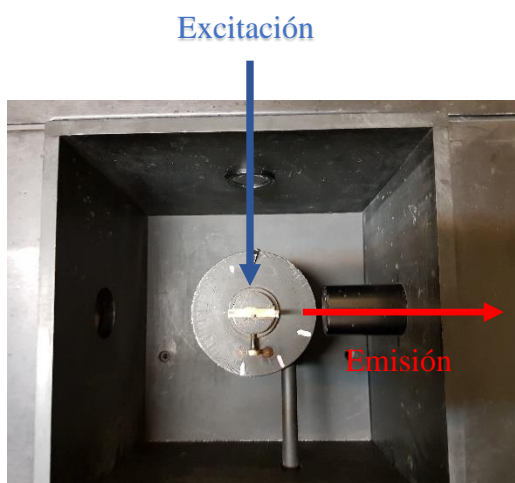


Figura 6-2: Arreglo óptico del fluorímetro para la medida de fluorescencia en el borde del LSC.

Con este arreglo óptico, se registraron los espectros de emisión de cada uno de los sistemas moleculares en estudio, depositados en los ensamblajes construidos en esta tesis. La figura 6-3 muestra los espectros de emisión y valores de los factores de amplificación obtenidos para cada sistema molecular. Además, la tabla 6-1 compara los valores de amplificación de la luminiscencia cuando la emisión es medida en la cara frontal y en el borde de la matriz.



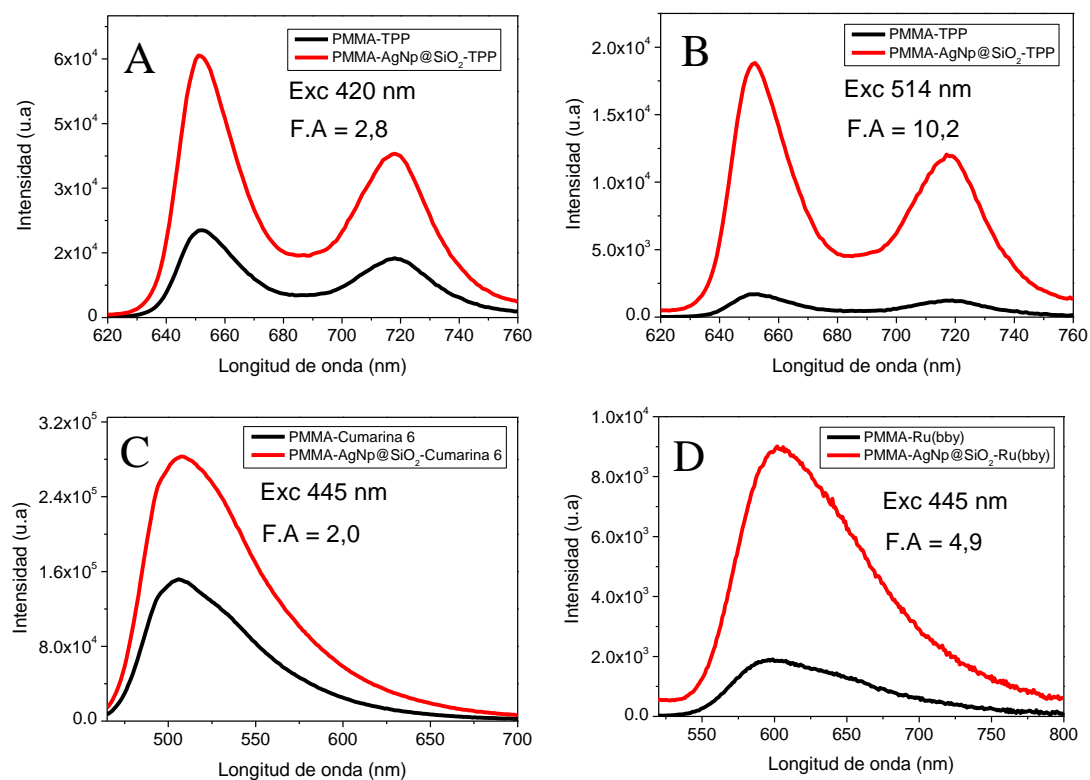


Figura 6-3: Emisión medida en el borde del LSC. A) y B) TPP. C) Cumarina 6. D) Ru(bby).

Tabla 6-1: Factor de amplificación (F.A) cuando la emisión es medida en la cara frontal del LSC y en su borde

Molécula	F.A (E. frontal)	F.A (E.borde)
<b>TPP (exc 420 nm)</b>	6,0	2,8
<b>TPP (exc 514 nm)</b>	19	10
<b>Cumarina 6</b>	11	2,0
<b>Ru(bby)</b>	21	4,9

Del incremento de la intensidad de luminiscencia mostradas en la figura 6-3, es posible destacar dos efectos:

- Primero, todas las muestras que contienen AgNp@SiO<sub>2</sub> aumentan su emisión, por lo tanto, se espera que la eficiencia óptica del LSC aumente, puesto que llegan más fotones al borde de la matriz.
- Segundo, el incremento es menor al obtenido cuando la emisión es observada en la cara frontal del LSC.

El hecho que la amplificación sea mayor en la cara que en el borde, nos indica que parte de los fotones emitidos escapan del LSC, conduciendo a una disminución de la eficiencia óptica. Esto se relaciona con el término llamado eficiencia por escape ( $R$  en ecuación 1-1), debido a que el índice de refracción del material no es suficiente para mantener el máximo de fotones que son emitidos en el interior de la matriz<sup>1,2</sup>. Además, como se muestra en la figura 3-10, la superficie creada con nanopartículas es rugosa, lo que favorece a que los fotones escapen del LSC con mayor facilidad.

Por otro lado, si comparamos la amplificación en las caras, con la de los bordes, se encuentra que para TPP el factor de amplificación disminuye a la mitad, al igual que Ru(bby), mientras que para Cumarina 6 disminuye en 5 veces. A partir de este resultado, se puede concluir que, junto a las pérdida por escape de fotones, existe otro mecanismo de pérdida de fotones en el LSC conformado de Cumarina 6. La principal diferencia que existe entre Cumarina 6 y TPP – Ru(bby) es el corrimiento de Stokes, los que son 1700 cm<sup>-1</sup>, 2500 cm<sup>-1</sup> y 5500 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Un corrimiento de Stokes pequeño implica que existe un recubrimiento importante entre los espectros de absorción y emisión,

aumentando la probabilidad que los fotones emitidos puedan ser reabsorbidos por el mismo sistema molecular. Este es el caso de Cumarina 6, que presenta la menor amplificación relativa, comparada con los otros sistemas moleculares.

Estos resultados inducen a pensar que los luminóforos más adecuados serían TPP y Ru(bby). Sin embargo, aún queda por evaluar su desempeño en la generación de la fotocorriente producida mediante la excitación con una fuente que simule el sol. Es importante destacar que hasta ahora todos los experimentos se han realizado con fuentes de excitación con un ancho de banda de longitudes de 8 nm, pero en la realidad, el desempeño de un LSC debe ser evaluado con una fuente que cubra toda la región visible del espectro electromagnético del sol, el cual varía desde 350 nm a 800 nm.

### 6.3. Eficiencia óptica ( $\eta_{opt}$ )

Teóricamente,  $\eta_{opt}$  viene dada por la ecuación 1-1

$$\eta_{opt} = (1-R) \cdot P_{RI} \cdot \eta_{FL} \cdot \eta_{Stokes} \cdot \eta_{abs} \cdot \eta_{host} \cdot \eta_{TIR} \cdot \eta_{self} \quad (1-1)$$

Sin embargo, la medida de  $\eta_{opt}$  no puede ser realizada evaluando cada término de esta ecuación. Desde el punto de vista experimental,  $\eta_{opt}$  se define como:

$$\eta_{opt} = \frac{C}{G} \quad (6-1)$$

Donde **C** corresponde al factor de concentración y **G** corresponde al factor geométrico del LSC, los cuales están definidos como<sup>3</sup>:

$$C = \frac{I_{LSC}}{I_{sc}} \quad (6-2)$$

$$G = \frac{A_{frontal}}{A_{borde}} \quad (6-3)$$

En la ecuación 6-2  $I_{LSC}$  corresponde a la corriente de medida en el borde del LSC y  $I_{sc}$  es la corriente medida de la celda fotovoltaica enfrentada a la fuente de radiación. En la ecuación 6-2  $A_{frontal}$  es el área expuesta a la fuente de radiación y  $A_{borde}$  es el área de colección de fotones. De esta forma, reemplazando en la ecuación 6-1 los valores de  $G$  y  $C$  se obtiene que:

$$\eta_{opt} = \frac{I_{LSC}}{I_{sc} \cdot G} \quad (6-4)$$

En términos de porcentaje, se define  $\% \eta_{opt}$  como:

$$\% \eta_{opt} = \frac{I_{LSC}}{I_{sc} \cdot G} \times 100 \quad (6-5)$$

Para medir las corrientes de la ecuación 6-5, se diseñó un montaje experimental el cual utiliza como fuente de iluminación un simulador solar equipado con una lámpara de arco de Xenón con un filtro de aire masa de 1,5, que simula el espectro solar y su inclinación (cenit). La detección de los fotones que llegan al borde de la matriz y, por lo tanto, la corriente que estos generan, se realizó con un sistema de fotodiodos en paralelo, mostrados en la figura 6-4 D. El montaje experimental para medir la fotocorriente se muestra en la figura 6-5 A, así como el chip de fotodiodos y el porta muestra que fue diseñado.

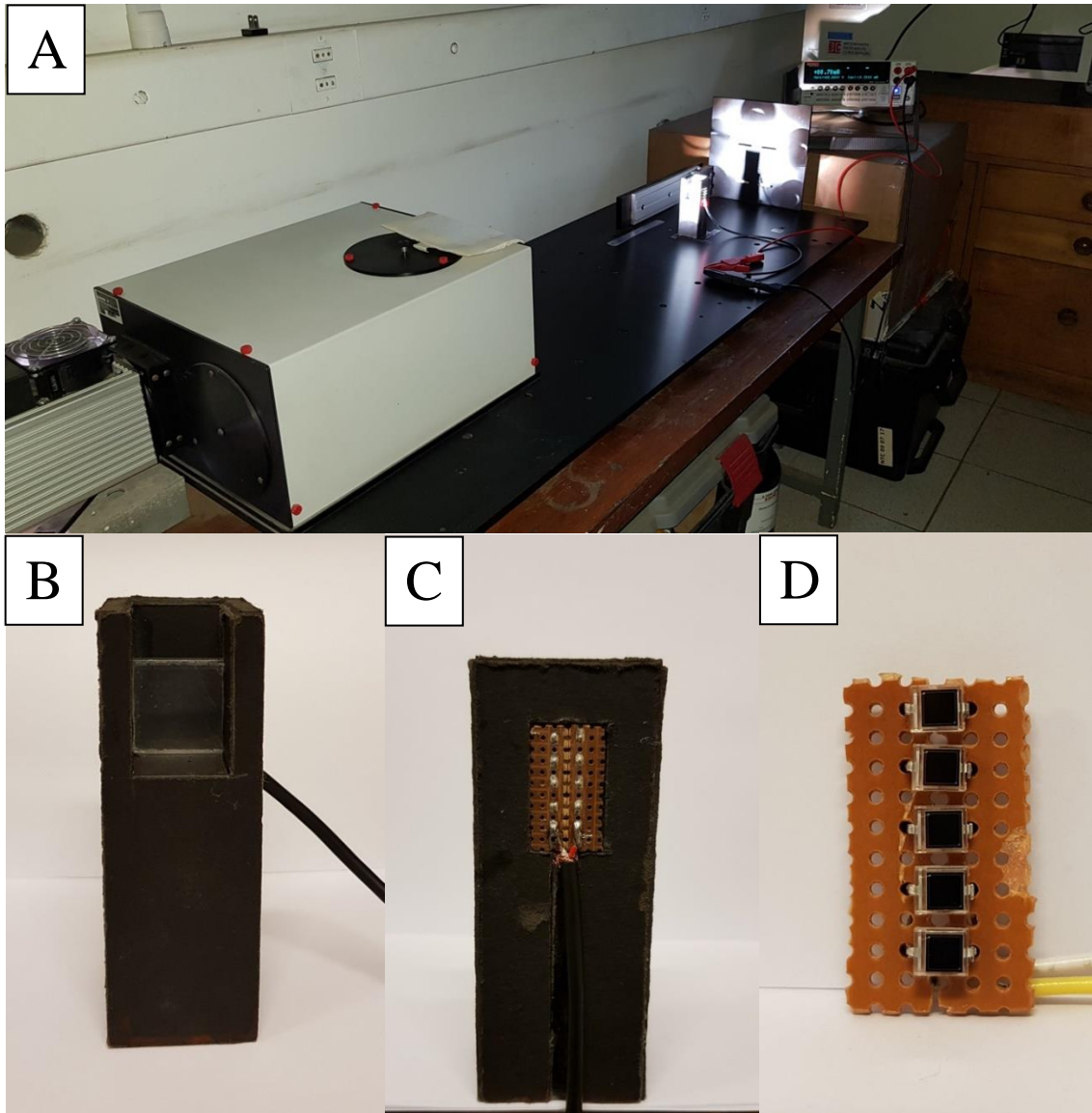


Figura 6-4: Montaje experimental para la medición de la eficiencia óptica. A) Arreglo óptico final. B) y C) Porta muestra LSC. D) Chip de fotodiodos

Para determinar  $\% \eta_{opt}$  lo primero que se calculó fue el factor G. Las dimensiones de los LSC utilizados fueron de 22 x 22 x 2 mm, por lo tanto:

$$G = \frac{22\text{mm} \times 22\text{mm}}{22\text{mm} \times 2\text{mm} \times 4} = 2,75$$

Este valor permanece constante durante todo el experimento ya que las dimensiones de los LSC no fueron cambiadas.

El siguiente paso es medir la corriente que generan los fotodiodos (reemplazan la celda fotovoltaica) al ser iluminados directamente con el simulador solar. Para ello, los fotodiodos fueron puestos en la misma posición en la que serán iluminados los LSC, de forma de evitar estimaciones erróneas debido a la distancia a la que se encuentran de la fuente de iluminación. La corriente que se generó de este experimento es 6,50 mA, que corresponde a  $I_{sc}$  en la fórmula 6-5.

Finalmente se midió la corriente que generada en el borde del LSC para cuatro situaciones distintas:

- 1- El sustrato sin tratamiento, es decir, el PMMA. El valor de la fotocorriente para este sistema es de 12  $\mu\text{A}$ , que corresponde a aproximadamente al 5 % del valor total y es una constante del sistema, por lo tanto, es descontada de las siguientes medidas.
- 2- PMMA solo con los luminóforos depositados.
- 3- El ensamble generado con PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub> sin las moléculas luminiscentes, para así determinar si las nanopartículas tienen un efecto

adicional en concentrar los fotones provenientes de la fuente de iluminación, por ejemplo, debido a la dispersión de la luz que éstas provocan.

- 4- El LSC que contiene con PMMA-AgNP@SiO<sub>2</sub>-Luminóforo, el que al ser comparado con cada uno de los experimentos anteriores dará cuenta del porcentaje de mejora del LSC producto de la utilización de nanopartículas metálicas.

Los resultados de corriente y  $\% \eta_{opt}$  de las combinaciones mencionadas anteriormente, calculadas con la ecuación 6-5, se muestran en las tablas 6-2 y 6-3, permitiendo cuantificar el efecto total que tienen AgNP@SiO<sub>2</sub> sobre un LSC con las distintas moléculas en estudio. Se descontó el efecto del PMMA.

Tabla 6-2: Corriente medida, en  $\mu\text{A}$ , en los LSC con TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) a una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M

LSC	I <sub>LSC</sub> ( $\mu\text{A}$ )		
	TPP	Cumarina 6	Ru(bby)
PMMA-Luminóforo	2,0	5,0	1,0
PMMA-AgNP@SiO <sub>2</sub> -Luminóforo	235	240	1,0
PMMA-AgNP@SiO <sub>2</sub>	195	200	185

Tabla 6-3: %  $\eta_{opt}$  de los LSC creados y calculados a través de la ecuación 6-4.

LSC	% $\eta_{opt}$		
	TPP	Cumarina 6	Ru(bby)
<b>PMMA-Luminóforo</b>	0,01	0,03	0,005
<b>PMMA-AgNP@SiO<sub>2</sub>-Luminóforo</b>	1,31	1,34	1,20
<b>PMMA-AgNP@SiO<sub>2</sub></b>	1,1	1,1	1,0

De las tablas 6-2 y 6-3 se encuentra que la corriente generada en el borde del LSC aumenta al utilizar AgNP@SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, pese al aumento en corriente y % $\eta_{opt}$  que presentan los LSC conformados por PMMA-AgNP@SiO<sub>2</sub>-Luminóforo en comparación a los valores obtenidos para los LSC constituidos por PMMA-Luminóforo, hay que considerar el efecto de dispersión generado solo por las nanopartículas recubiertas (AgNP@SiO<sub>2</sub>). Observando los valores de corriente para el sistema conformado por PMMA-AgNP@SiO<sub>2</sub>, se advierte que producen la mayor parte de corriente del sistema LSC.

Estudios teóricos muestran que la utilización de esferoides de plata incrementan la eficiencia de un LSC principalmente por el efecto de dispersión, llegando inclusive a alcanzar valores de 33 % $\eta_{opt}$ <sup>4</sup>, cuando se utilizan múltiples capas de nanopartículas. Además, estos estudios demuestran que mientras más esférica es la nanopartícula, mayor es la contribución a aumentar % $\eta_{opt}$ . Estos resultados concuerdan parcialmente con lo obtenido en este trabajo, ya que, a pesar de haber un incremento en % $\eta_{opt}$  a través de la utilización de AgNP@SiO<sub>2</sub>, los valores de % $\eta_{opt}$  solo alcanzan un 1,1 %. Esto se debe



a que estos estudios no consideran todos los efectos que ocurren en un LSC y que vienen dados por la ecuación 1-1.

El tema central de esta tesis es conocer el efecto que produce en la intensidad de emisión de los distintos luminóforos la incorporación de nanopartículas metálicas, cuando los distintos ensambles son expuestos a la radiación policromática de un simulador solar. Para conocer este efecto, en la tabla 6-2 se restó la corriente producida por la dispersión por parte de  $AgNp@SiO_2$ , dando origen a la tabla 6-4

En la tabla 6-4 se incluye el factor de amplificación (F.A) obtenido como el cociente de las fotocorrientes producidas por la iluminación de los ensambles con el simulador solar, es decir:

$$F.A \text{ (simulador solar)} = \frac{I_{con Np}}{I_{sin Np}} \quad (6-6)$$

Donde  $I_{con Np}$  corresponde a la fotocorriente medida en el borde del LSC por el luminóforo en presencia de nanopartícula y  $I_{sin Np}$  es la fotocorriente medida en el borde de l LSC por el luminóforo en ausencia de nanopartículas.

Tabla 6-4: Corriente generada por los luminóforos en estudio descontando la radiación dispersada por AgNP@SiO<sub>2</sub>

LSC	I <sub>LSC</sub> (μA)		
	TPP	Cumarina 6	Ru(bby)
PMMA-Luminóforo	2,0	5,0	1,0
PMMA-AgNP@SiO <sub>2</sub> -Luminóforo	42	40	30
F.A	21	8,0	30

En términos absolutos la mayor corriente, por lo tanto, la mayor eficiencia óptica (tabla 6-2 y 6-3) la genera la molécula Cumarina 6, sin embargo, no es la que presenta la mayor amplificación. Comparando Cumarina 6 con TPP en un LSC sin AgNP@SiO<sub>2</sub> la corriente que genera la primera es 2,5 veces superior, mientras que al utilizar AgNP@SiO<sub>2</sub> esta proporción disminuye, siendo ahora prácticamente igual a TPP. Este resultado es importante, ya que nos indica que en el caso de un LSC que presenta nanopartículas en su composición, no es necesario que la molécula luminiscente posea un alto rendimiento cuántico para que su eficiencia sea alta. Generalmente, moléculas con altos rendimientos cuánticos poseen corrimientos de Stokes bajos, lo que se traduce en un aumento de pérdidas por autoabsorción en un LSC, disminuyendo su eficiencia óptica. Al utilizar moléculas con rendimientos cuánticos del orden de 0,1, como lo es TPP, se pueden seleccionar luminóforos que posean un mayor corrimiento de Stokes y así evitar pérdida por autoabsorción. Además, es importante que las moléculas posean un amplio espectro de absorción, de manera que el espectro de extinción de la nanopartículas se superponga

con el espectro de absorción del luminóforo, para que la amplificación sea lo más efectiva posible. En el caso de Cumarina 6, el espectro de absorción cubre el rango espectral que va desde 350 nm hasta 500 nm, mientras que el plasmón de resonancia de AgNp@SiO<sub>2</sub> cubre el rango espectral desde 350 nm hasta 600 nm, por lo tanto, no es completamente aprovechado en este caso, mientras que la molécula TPP tiene un rango espectral que se superpone completamente al espectro de extinción de AgNp@SiO<sub>2</sub>, lo que podría explicar su mayor generación de corriente debido a la amplificación de la luminiscencia.

#### **6.4. Efecto de la concentración en el $\eta_{opt}$ .**

Uno de los factores optimizados fue la concentración de cada luminóforos que componen los LSC. La concentración óptima encontrada fue  $5 \times 10^{-4}$  M para todos los luminóforos, utilizando iluminación frontal. En un arreglo óptico en que la radiación de excitación incide en 90° sobre la matriz, la mayoría de los fotones proveniente de la radiación incidente (Sol para un LSC) no son absorbidos por los luminóforos contenidos en el ensamble, conllevando a bajos valores de  $\eta_{opt}$ . Por esta razón, se realizó un estudio de la corriente y el factor de amplificación en función de la concentración de cada uno de los luminóforos contenidos en el dispositivo LSC. Para ello, se siguió el mismo procedimiento experimental, depositando las moléculas luminiscentes a través de la técnica de *spin coating*, descrita en la sección 2-8. En este punto no se trabajó con Ru(bby), debido a que no es soluble a concentraciones superiores a  $5 \times 10^{-4}$  M. La tabla 6-5 muestra las corrientes medidas de cada uno de los LSC a distintas concentraciones de moléculas

depositadas, mientras que la figura 6-6 muestra la  $\% \eta_{opt}$  para los sistemas moleculares TPP y Cumarina 6 a distintas con concentraciones.

Tabla 6-5: Corriente medida y factor de amplificación en los LSC a distintas concentraciones de TPP y Cumarina 6 depositadas sobre matriz de PMMA.

	Corriente( $\mu$ A) [ ] = $5 \times 10^{-4}$	Corriente ( $\mu$ A) [ ] = $1 \times 10^{-3}$	Corriente ( $\mu$ A) [ ] = $5 \times 10^{-3}$	Corriente ( $\mu$ A) [ ] = $1 \times 10^{-3}$
<b>PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub>- Cumarina 6</b>	240	280	317	328
<b>PMMA-Cumarina 6</b>	5,0	13,7	19,7	21,8
<b>PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	200	190	203	205
<b>F.A</b>	8	5,1	5,8	5,6
<b>PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub>- TPP</b>	235	260	290	285
<b>PMMA-TPP</b>	2,0	5,3	8,0	9,0
<b>PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	195	200	193	197
<b>F.A</b>	20	11	12	9,7

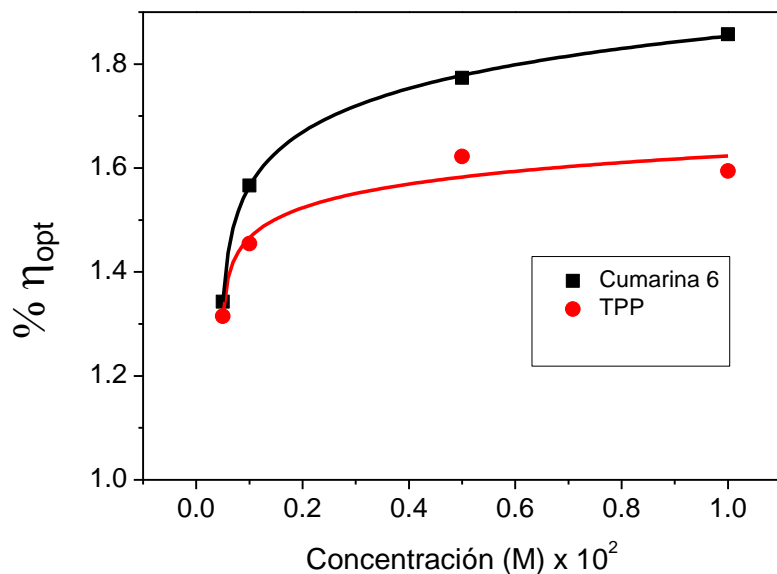


Figura 6-5:  $\% \eta_{opt}$  a distintas concentraciones de TPP y Cumarina 6. Línea continua solo marca tendencia.

La figura 6-5 muestra que a medida que la concentración de Cumarina 6 y TPP aumenta,  $\% \eta_{opt}$  también lo hace. Sin embargo, el valor de  $\% \eta_{opt}$  alcanza un valor máximo a concentraciones cercanas a  $5 \times 10^{-3}$  M. A concentraciones mayores, el  $\% \eta_{opt}$  tiende a ser constante. Este efecto puede ser atribuido a una disminución en el factor de amplificación de la luminiscencia de las moléculas a medida que la concentración aumenta (ver tabla 6-5). Por ejemplo, para TPP la amplificación alcanza un valor de 9,7 a una concentración de  $5 \times 10^{-4}$  M, mientras que solo alcanza un valor de 10 para la concentración de  $1 \times 10^{-2}$  M. Este efecto es explicado, teóricamente, en términos de la disminución del campo eléctrico generado por  $AgNp@SiO_2$  y que es percibido por los luminóforos. Al aumentar la concentración de moléculas depositadas, aumenta el grosor

de la capa moléculas luminiscentes, alejándolas de la superficie metálica nanoestructurada, conduciendo a una disminución del campo eléctrico percibido por los luminóforos y, por lo tanto, a su amplificación de la luminiscencia.

Otra explicación al efecto observado en la figura 6-5 es el aumento de la autoabsorción a medida que la concentración aumenta. A medida que hay una mayor cantidad de moléculas en el LSC, la probabilidad de que un fotón emitido sea reabsorbido por otra molécula crece, esto conduce a una disminución de la  $\% \eta_{opt}$ .

## 6.5. Fotoestabilidad

Como se ha reportado en la literatura, las nanopartículas metálicas aumentan la fotoestabilidad de las moléculas luminiscentes<sup>5,6</sup>. Este punto es relevante en un LSC, ya que las moléculas luminiscentes están expuestas a la radiación solar durante largos periodos de tiempo. De forma de evaluar si hay una mejora en la fotoestabilidad de los sistemas moleculares en estudio, se irradiaron las muestras por 180 minutos a la longitud de onda de absorción del luminóforo con luz monocromática, midiendo la intensidad de emisión luminiscente que se produce en uno de los bordes del LSC. Para este propósito, se utilizó el montaje experimental mostrado en la figura 6-5. Los resultados de este experimento se muestran en la tabla 6-6, comparando el porcentaje de decaimiento de la emisión luminiscente de cada una de las moléculas en ausencia y presencia de AgNp@SiO<sub>2</sub> a 40, 80 y 120 minutos. Los perfiles de decaimientos correspondientes se muestran en las figuras 8-18, 8-19 y 8-20 de la sección anexos.

Tabla 6-6: Porcentaje de decaimiento de la emisión para las moléculas TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) en los tiempos de 40, 80 y 120 minutos

	<b>% decaimiento 40 minutos</b>	<b>% decaimiento 80 minutos</b>	<b>% decaimiento 120 minutos</b>
<b>TPP</b>	67	74	77
<b>AgNp@SiO2-TPP</b>	54	60	63
<b>Cumarina 6</b>	7,0	12	15
<b>AgNp@SiO2- Cumarina 6</b>	4,0	8,0	10
<b>Ru(bby)</b>	11	14	15
<b>AgNp@SiO2- Ru(bby)</b>	5,0	7,0	9,0

Como se muestra en la tabla 6-6, la fotoestabilidad de los tres sistemas moleculares aumenta, esto quiere decir que su emisión luminiscente disminuye en menor proporción a medida que las muestras son excitadas en el tiempo. Este resultado está en directa relación con los valores de los tiempos de vida mostrados en el capítulo 4 (sección 4.7, 4.8 y 4.9), debido a que la disminución de los tiempo de vida, producido por la presencia de las nanopartículas, disminuye la probabilidad de desactivación del estado excitado a través de otros procesos, evitando el fotoblanqueamiento.

## 6.6. Futuras perspectivas para la mejora de $\eta_{opt}$

A pesar del aumento en  $\eta_{opt}$  producida por la utilización de AgNp@SiO<sub>2</sub>, hay varios factores que pueden ser mejorados. El primero de ellos se refiere a la pérdida de fotones por escape del LSC. Como lo vimos anteriormente, la amplificación en las caras del LSC es mayor que la que ocurre en el borde, indicio que los fotones no son atrapados por el sistema. Esto conduce a pérdidas significativas que deben ser disminuídas a través de un sistema que permita atrapar los fotones y que no son parte del estudio de esta tesis. Entre los métodos que permiten disminuir este efecto se encuentran la utilización de espejos de Bragg y la alineación de los luminóforos utilizados en la construcción de los LSC<sup>7,8,9,10</sup>. Por ejemplo, un estudio ha alcanzado valores de 7,1 % $\eta_{opt}$  utilizando moléculas luminiscentes con altos rendimientos cuánticos como Lumogen F RED305 o Amarillo fluorescente CRS040, incorporándolas dentro de la matriz transparente y usando reflectores difusos para evitar el escape de los fotones emitidos por parte de los luminóforos. Además, la superficie de los LSC es rugosa, tal como lo muestran las imágenes AFM, cuestión que también contribuye al escape de los fotones. Una forma de solucionar este problema es apilar otra matriz transparente que no posea rugosidad, de forma que los fotones que salen de la primera, entren en la segunda matriz transparente<sup>11,12</sup>.

Otra alternativa que cabe por explorar es la incorporación de AgNp@SiO<sub>2</sub> dentro de la matriz transparente, junto con las moléculas luminiscentes. Al utilizar esta metodología, la cantidad de moléculas luminiscentes aumentaría, lo que conduciría a una mayor absorción de fotones por parte del LSC.



A pesar de la mejoras que deben ser realizadas, es posible afirmar que la utilización de AgNp@SiO<sub>2</sub> en un LSC es una forma de incrementar su  $\eta_{opt}$ . Este incremento se produce a través dos mecanismos. El primero de ellos se relaciona con la amplificación de la luminiscencia a la que se ven sometidas las moléculas luminiscentes que se encuentran próximas a ellas. Este efecto es mayor cuando el rendimiento cuántico de la molécula es menor. Particularmente en esta tesis, las moléculas TPP y Ru(bby) son las que presentan una mayor amplificación de la luminiscencia. El segundo efecto se relaciona con la dispersión de la luz incidente que generan las nanopartículas, que conducen a que fotones que no provienen de la emisión luminiscente de las moléculas. Este efecto es el que se presenta mayoritariamente en los LSC creados en esta tesis y es independiente de las características de las moléculas. Esto prueba la tesis propuesta en este trabajo, pudiendo explorar nuevas mejoras para que los sistemas LSC estudiados tengan una mayor eficiencia óptica.

### 6.7. Conclusiones

- La emisión en el borde del LSC de las moléculas TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) aumenta al utilizar AgNp@SiO<sub>2</sub>.
- La eficiencia óptica de los LSC es aumentada al utilizar AgNp@SiO<sub>2</sub>.
- Existen 2 efectos que ayudan a la mejora de la eficiencia óptica del LSC, el primero se relaciona con la amplificación de la emisión de las moléculas en estudio y el segundo se relaciona con el efecto de dispersión que producen AgNp@SiO<sub>2</sub>.
- Las eficiencia ópticas máximas alcanzadas en este trabajo, para las moléculas TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) son 1,6, 1,8 y 1,2 respectivamente.
- La presencia de AgNp@SiO<sub>2</sub> mejora la fotoestabilidad de las moléculas en estudio.

## 6.8. Bibliografía

1. Merkkx, E. P. J., ten Kate, O. M. & van der Kolk, E. Rapid optimization of large-scale luminescent solar concentrators: evaluation for adoption in the built environment. *Opt. Express* **25**, A547 (2017).
2. Flood, A. & Kherani, N. P. Influence of luminescent material properties on stimulated emission luminescent solar concentrators (SELSCs) using a 4-level system. *Opt. Express* **25**, A1023 (2017).
3. Zhou, W., Wang, M. C. & Zhao, X. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) doped with DCJTb for luminescent solar concentrator applications. *Sol. Energy* **115**, 569–576 (2015).
4. Tummeltshammer, C., Brown, M. S., Taylor, A., Kenyon, A. J. & Papakonstantinou, I. Efficiency and loss mechanisms of plasmonic Luminescent Solar Concentrators. *Opt. Express* **21**, A735 (2013).
5. Guerrero, A. R. & Aroca, R. F. Surface-enhanced fluorescence with shell-isolated nanoparticles (SHINEF). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 665–668 (2011).
6. Geddes, C. D. *et al.* Silver Fractal-like Structures for Metal-Enhanced Fluorescence: Enhanced Fluorescence Intensities and Increased Probe Photostabilities. *J. Fluoresc.* **13**, 267–276 (2003).
7. Goldschmidt, J. C. *et al.* Theoretical and experimental analysis of photonic structures for fluorescent concentrators with increased efficiencies. *Phys. Status*

- Solids Appl. Mater. Sci.* **205**, 2811–2821 (2008).
8. de Boer, D. K. G. *et al.* Progress in phosphors and filters for luminescent solar concentrators. *Opt. Express* **20**, A395 (2012).
  9. Tummeltshammer, C., Taylor, A., Kenyon, A. J. & Papakonstantinou, I. Homeotropic alignment and Förster resonance energy transfer: The way to a brighter luminescent solar concentrator. *J. Appl. Phys.* **116**, 0–8 (2014).
  10. Zhang, B. *et al.* Highly Efficient Luminescent Solar Concentrators by Selective Alignment of Donor-Emitter Fluorophores. *Chem. Mater.* **31**, 3001–3008 (2019).
  11. Rowan, B. C., Wilson, L. R. & Richards, B. S. Advanced material concepts for luminescent solar concentrators. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **14**, 1312–1322 (2008).
  12. Carlotti, M., Ruggeri, G., Bellina, F. & Pucci, A. Enhancing optical efficiency of thin-film luminescent solar concentrators by combining energy transfer and stacked design. *J. Lumin.* **171**, 215–220 (2016).

# CAPÍTULO 7

## 7. Conclusiones

- Es posible realizar el depósito de nanopartículas sobre sustratos de vidrio y PMMA, evidenciado por las micrografías AFM.
- La separación nanopartícula-TPP puede realizarse de dos formas, recubriendo las nanopartículas o utilizando un separador (PDDA), siendo la primera opción la más adecuada para realizar los estudios posteriores, ya que permite mayores amplificaciones.
- El recubrimiento con  $\text{SiO}_2$  permite que las nanopartículas tengan una mayor estabilidad, no permitiendo aglomeraciones una vez depositadas sobre los sustratos y evitando su degradación.
- $\text{AgNp@SiO}_2$  son las que permiten una mayor amplificación entre todas las muestras estudiadas y, por lo tanto, son las que deben usarse para los estudios de amplificación y eficiencia óptica.
- La amplificación de la luminiscencia es dependiente de la longitud de onda de excitación, tal como lo muestra el estudio de la molécula TPP.
- No existe mayor diferencia en la amplificación al utilizar sustratos de vidrio o PMMA, por lo tanto, el uso de alguno de ellos queda supeditado a otras consideraciones. Por ser una alternativa novedosa en estudios de depósito de nanopartículas y luminóforos sobre la superficie, PMMA debe ser utilizado.

- Los factores de amplificación máximos de TPP, Cumarina 6 y Ru(bby) fueron 22, 12 y 20 veces respectivamente.

-La utilización de la aproximación MLWA permite describir cualitativamente los efectos que se producen al cambiar el medio en el que se encuentra la nanopartícula, su forma y la amplificación que éstas generan a una molécula luminiscente que se encuentra en sus cercanías.

- La amplificación en los bordes del LSC es menor a la amplificación medida en el frente del LSC, deduciendo que existe una pérdida de fotones, los cuales se escapan del LSC, conduciendo a una pérdida de intensidad.

- El dispositivo creado a partir de fotodiodos dispuestos en paralelo colocados en el borde del LSC permite medir la eficiencia óptica de manera adecuada, siendo una buena alternativa por sus bajos costos y fácil construcción.

- La utilización de AgNp@SiO<sub>2</sub> en un LSC genera una componente de dispersión de la radiación incidente, que se adiciona a la emisión luminiscente de las moléculas utilizadas en el LSC.

- La corriente que se genera en el dispositivo creado es mayor cuando se utiliza la molécula Cumarina 6 seguido por TPP y Ru(bby), sin embargo, el mayor efecto de amplificación de la luminescencia se observa en las moléculas TPP y Ru(bby).

- La utilización de AgNp@SiO<sub>2</sub> aumenta la fotoestabilidad de los 3 luminóforos utilizados en esta tesis.

-Finalmente, se demuestra en esta tesis que la utilización de nanopartículas metálicas, especialmente AgNp@SiO<sub>2</sub>, permite una amplificación de la señal luminiscente de distintos luminóforos, lo que condujo a una mejora en la eficiencia óptica del LSC, siendo una nueva alternativa para la creación de estos dispositivos.



# **CAPITULO 8**

## 8. Anexos

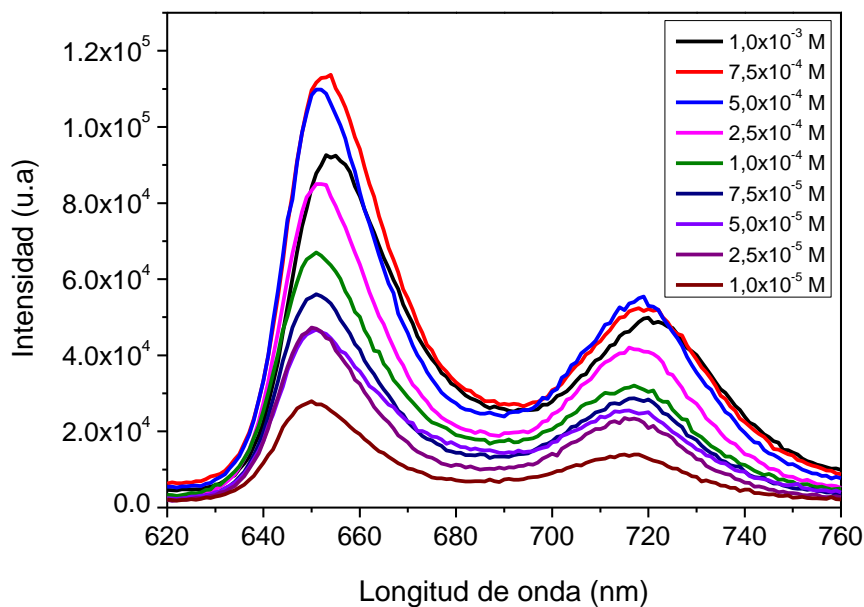


Figura 8-1: Espectros de emisión a distintas concentraciones de TPP sobre vidrio. Excitación 420 nm.

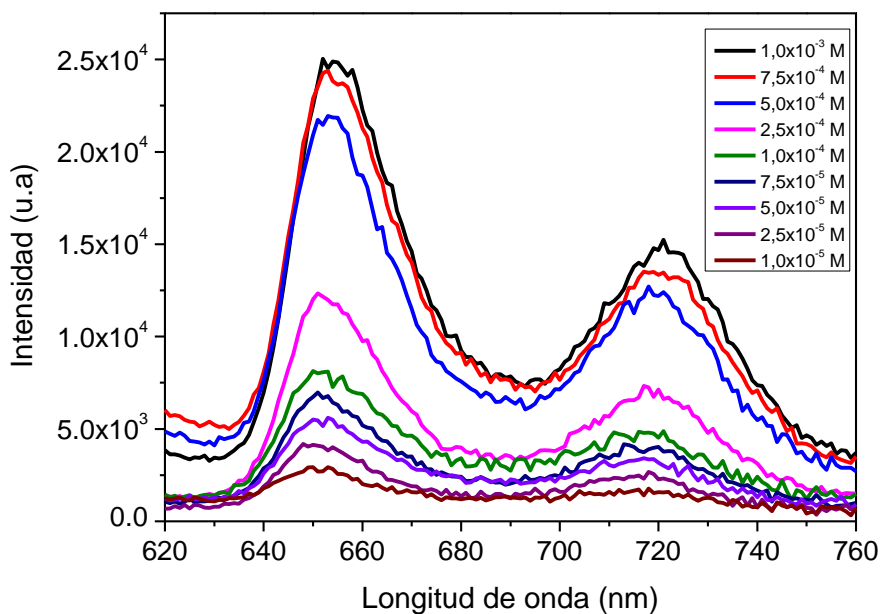


Figura 8-2: Espectros de emisión a distintas concentraciones de TPP sobre vidrio. Excitación 514 nm.

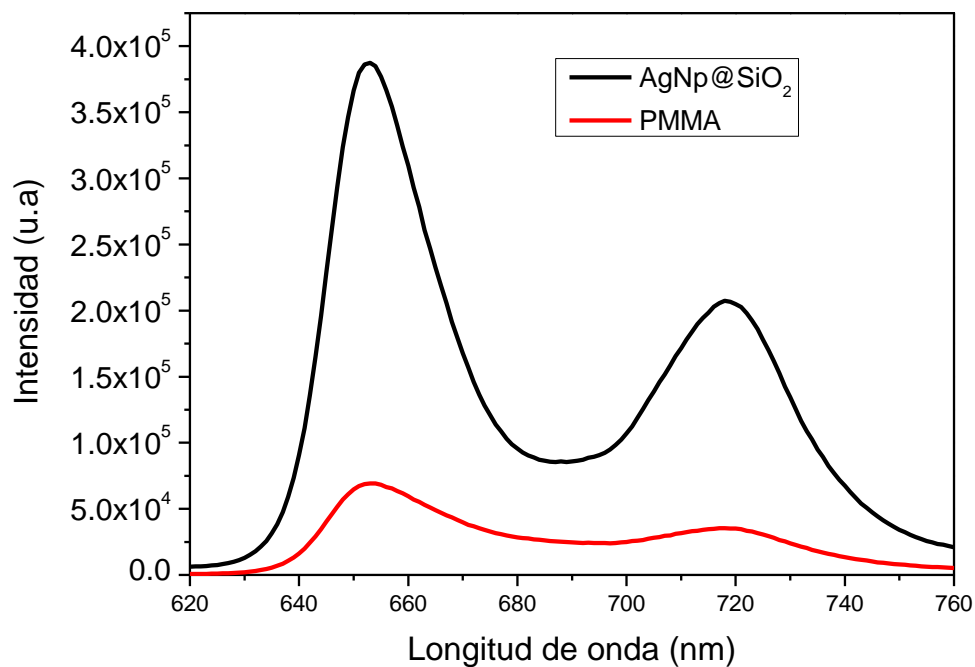


Figura 8-3: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA. Excitación 420 nm.

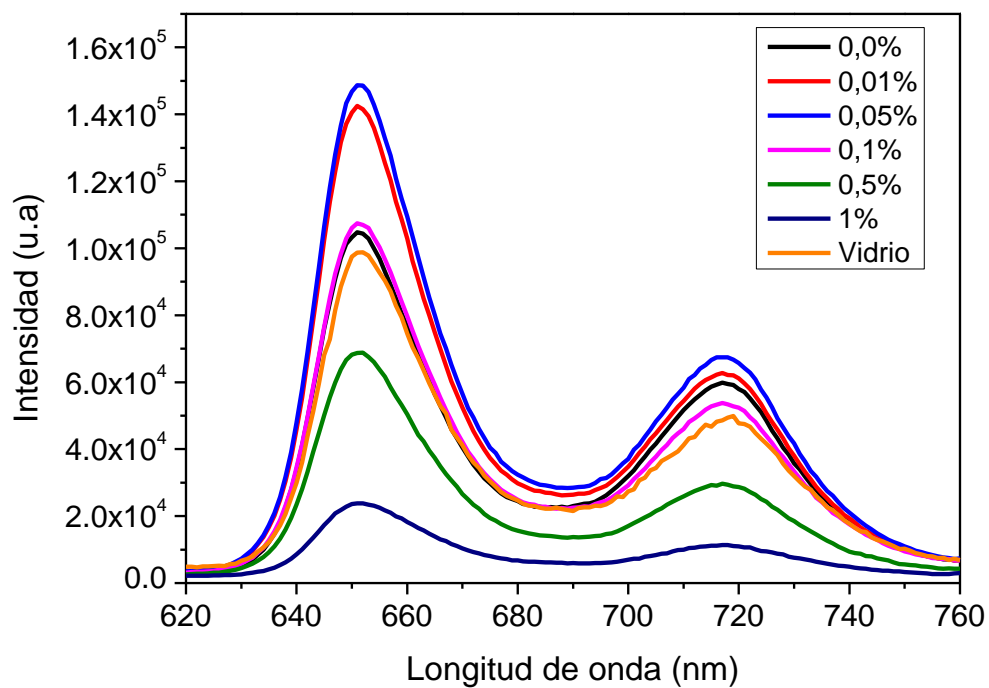


Figura 8-4: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 420 nm.

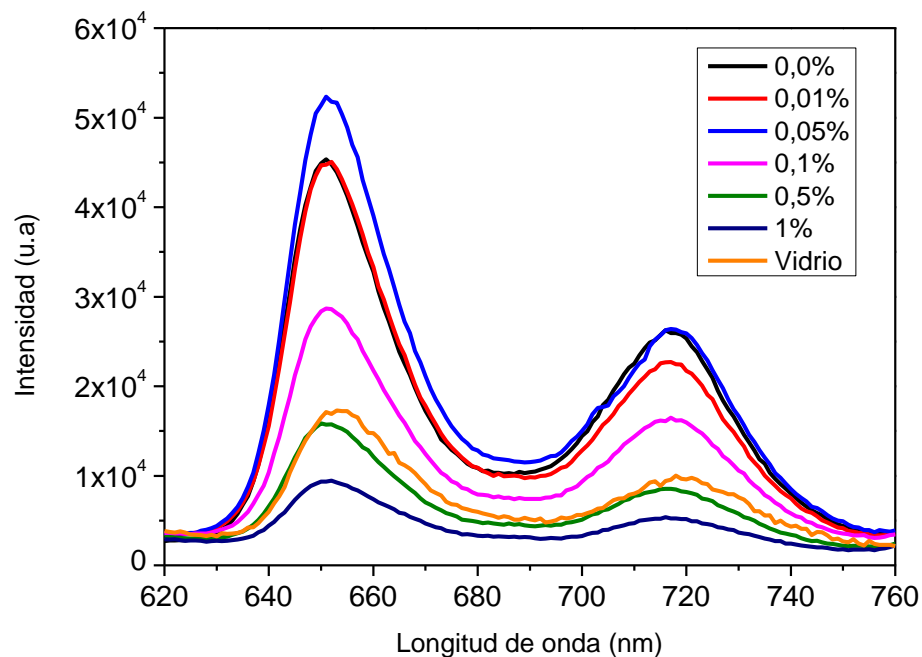


Figura 8-5: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 514 nm.

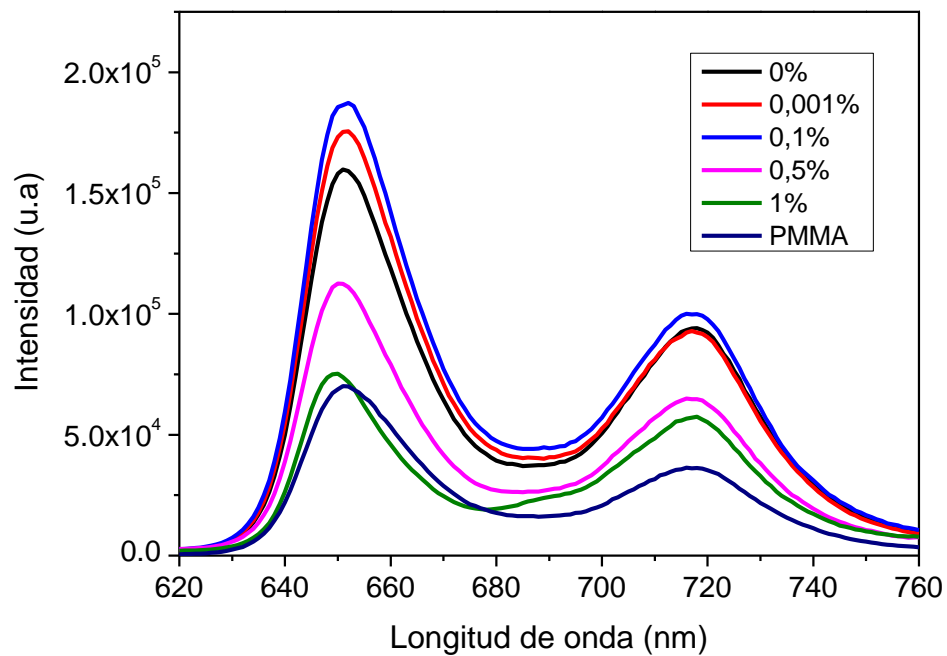


Figura 8-6: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 420 nm.

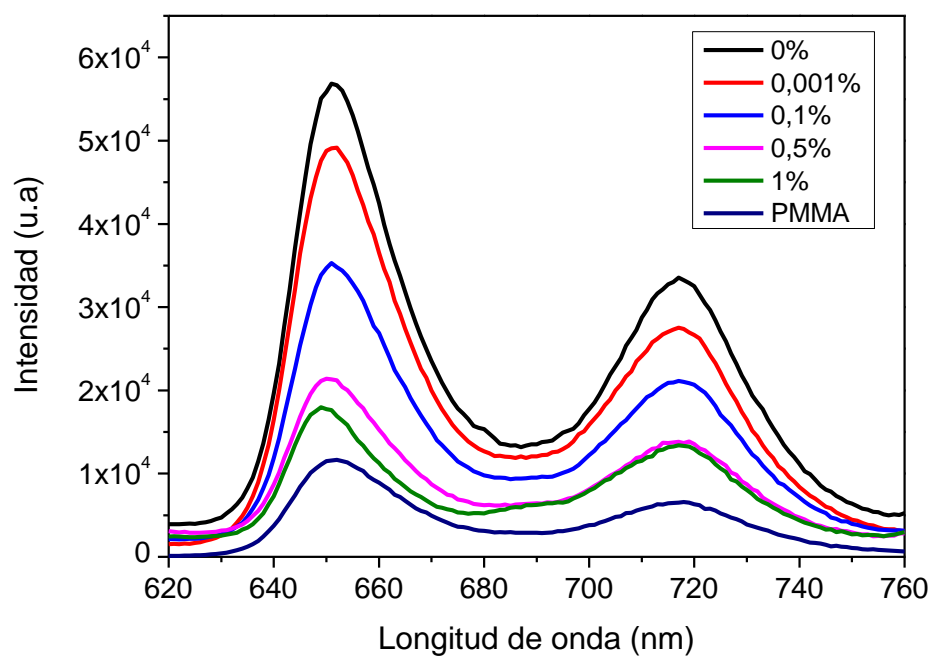


Figura 8-7: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AgNp. Excitación 514 nm.

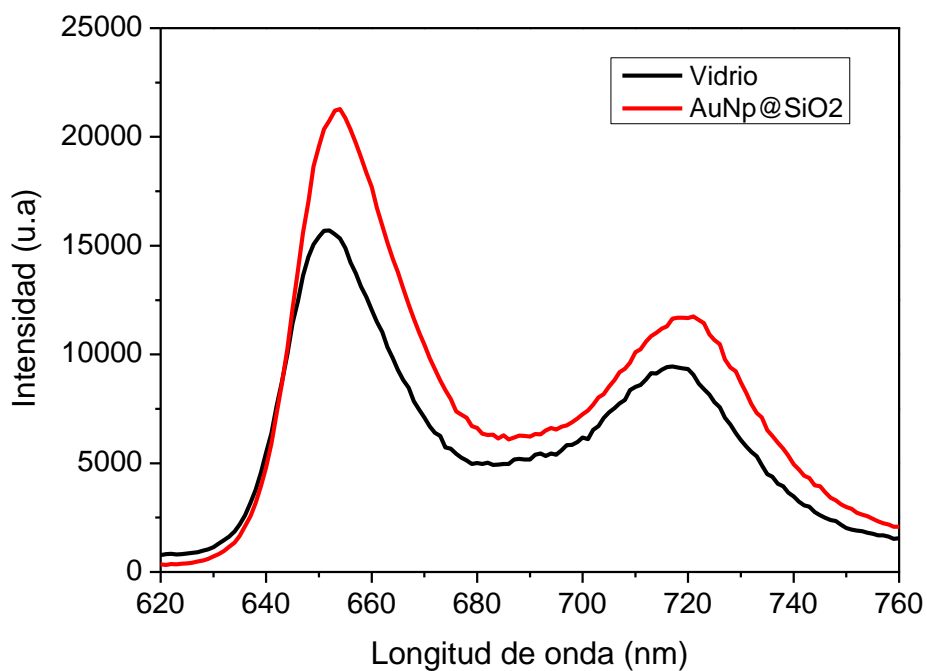


Figura 8-8: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio y AuNp@SiO<sub>2</sub>. Excitación 514 nm.

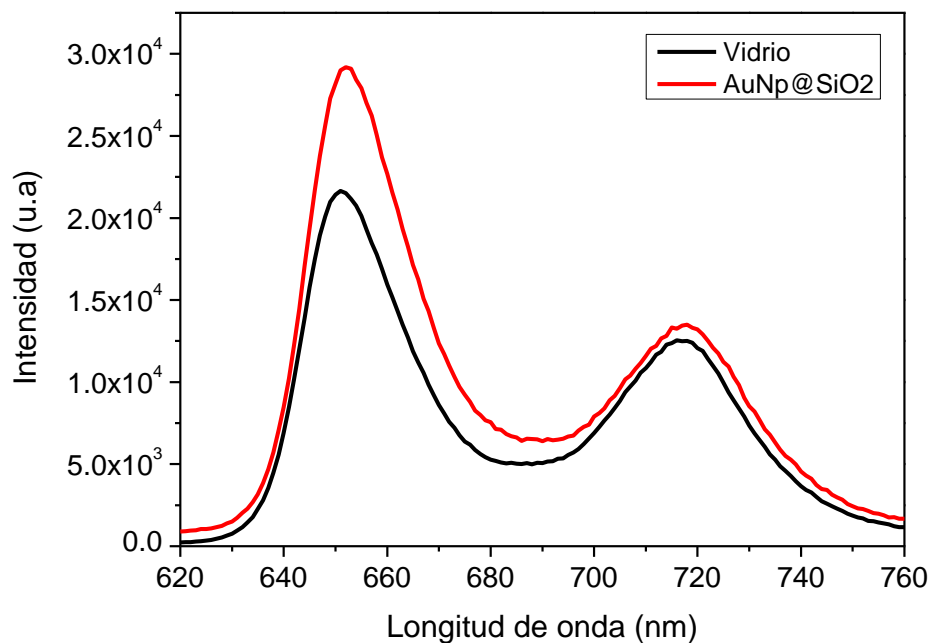


Figura 8-9: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio y AuNp@SiO<sub>2</sub>.  
Excitación 514 nm.

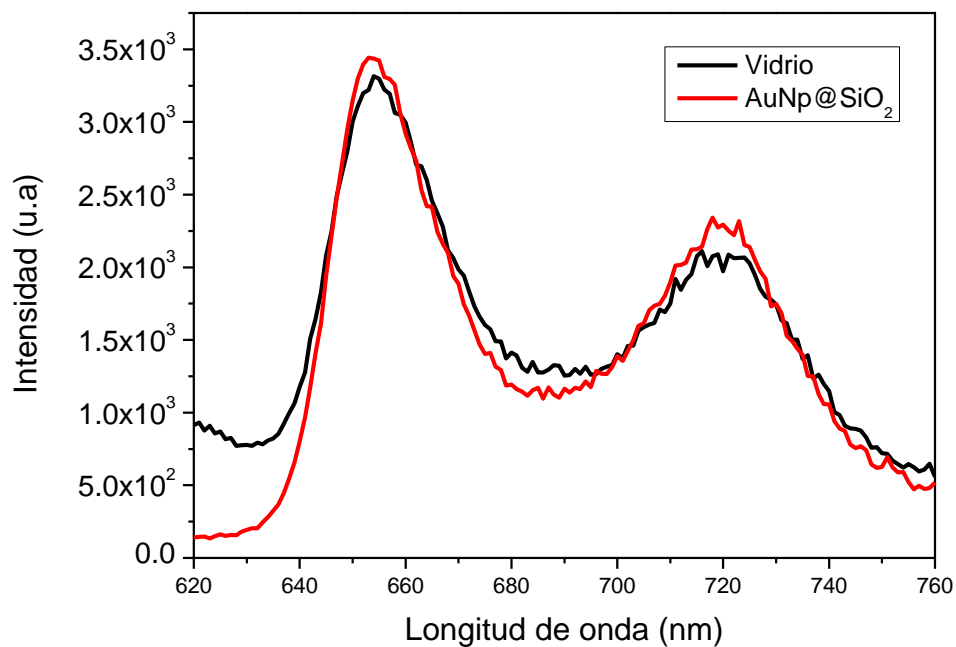


Figura 8-10: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA y AuNp@SiO<sub>2</sub>.  
Excitación 514 nm.

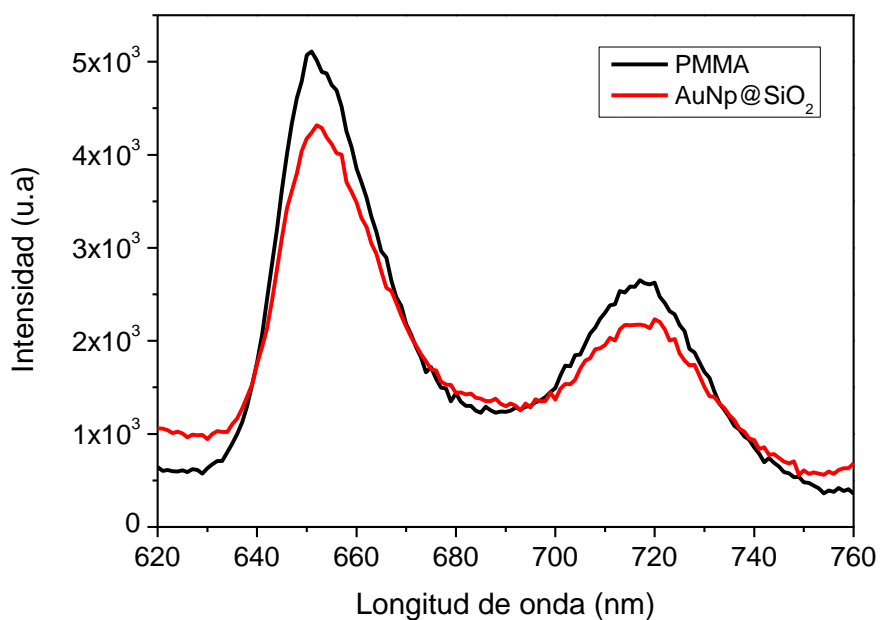


Figura 8-11: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA y AuNp@SiO<sub>2</sub>.  
Excitación 514 nm.

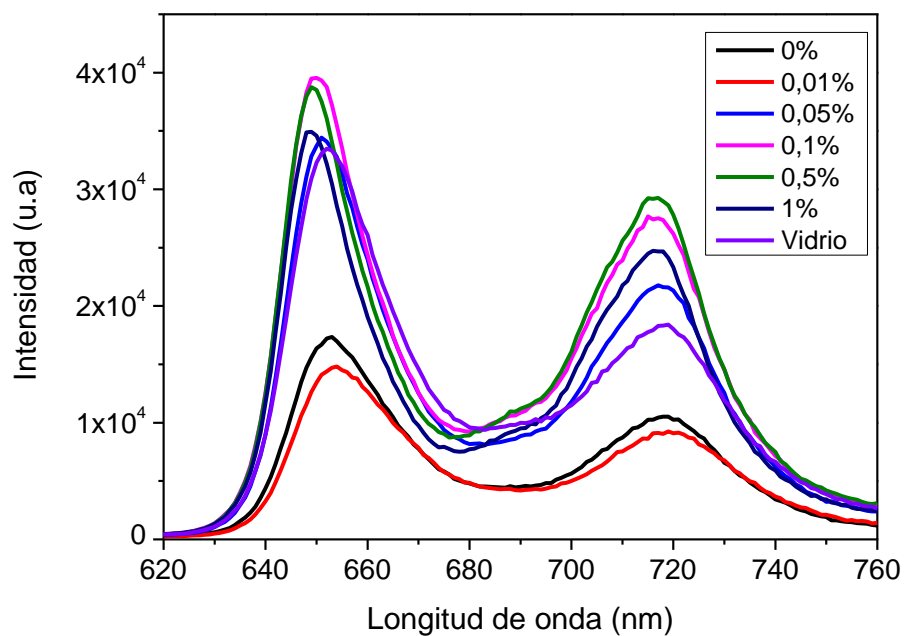


Figura 8-12: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 420 nm.

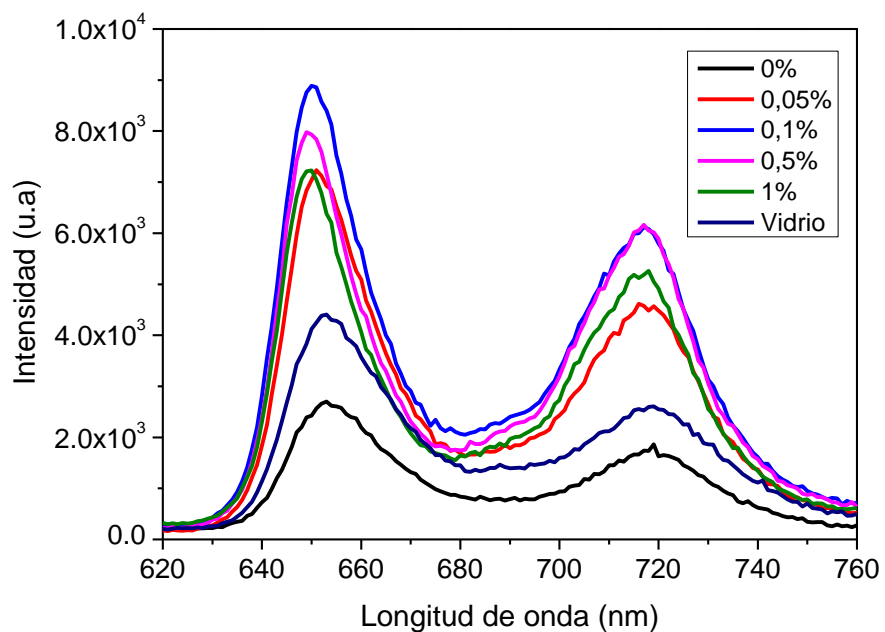


Figura 8-13: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de vidrio con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 514 nm.

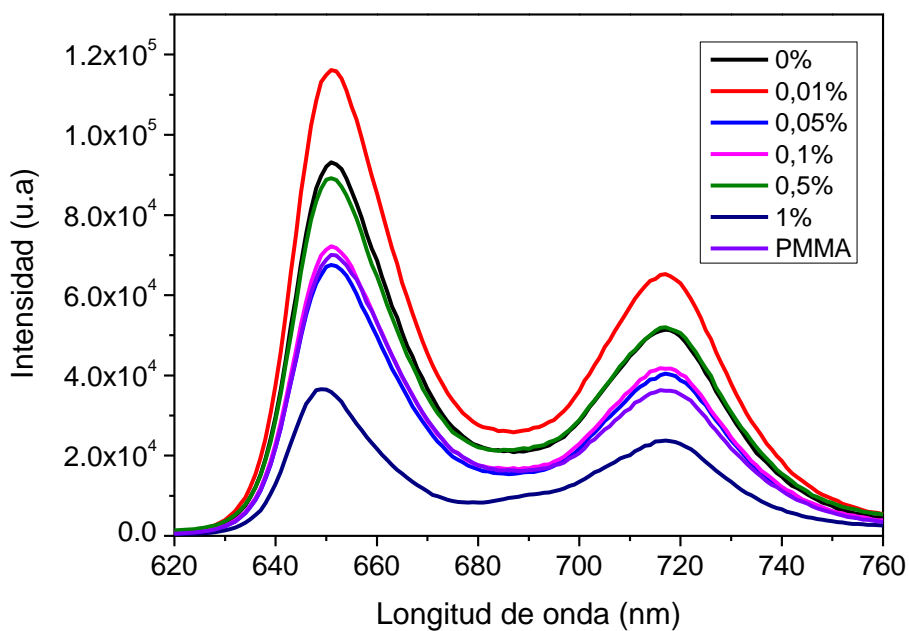


Figura 8-14: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 420 nm.



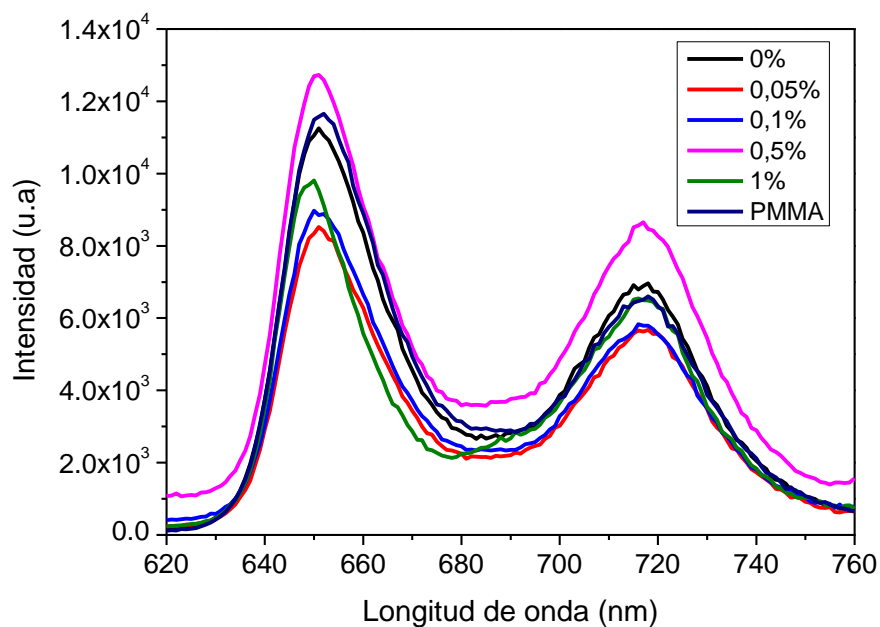


Figura 8-15: Espectros de emisión TPP sobre sustrato de PMMA con distintas concentraciones de PDDA como separador sobre AuNp. Excitación 514 nm.

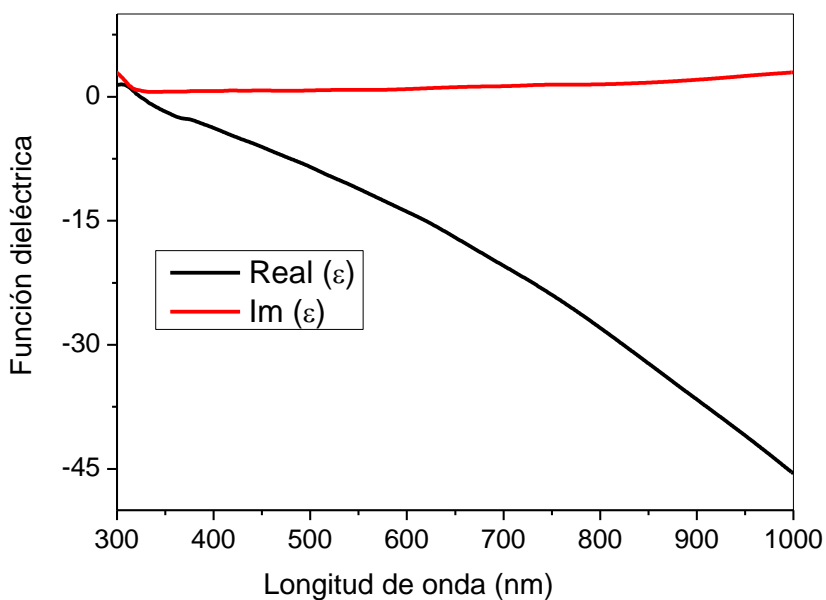


Figura 8-16: Función dieléctrica Plata.

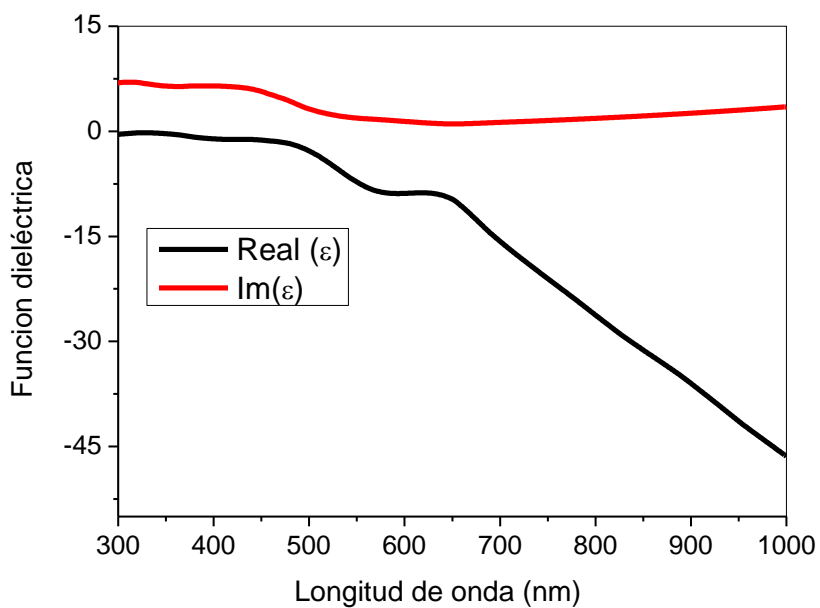


Figura 8-17: Función dieléctrica Oro.

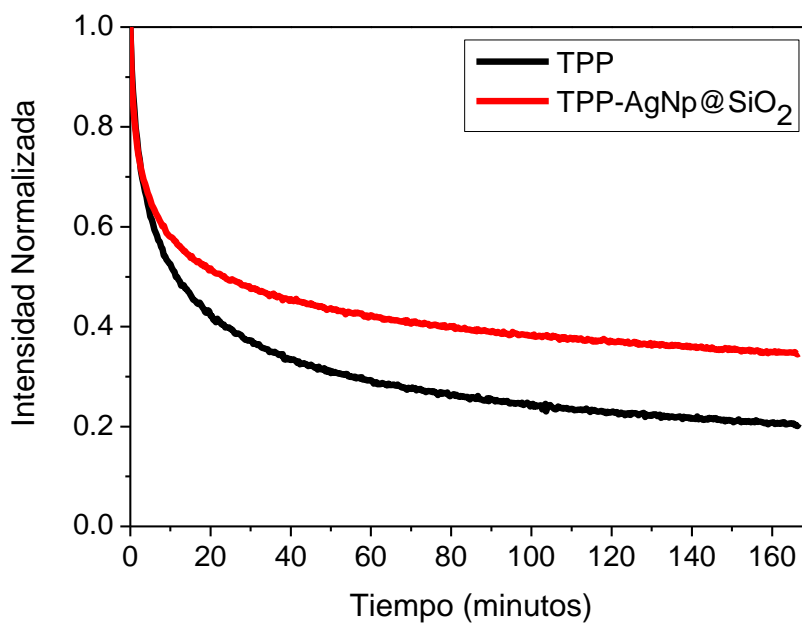


Figura 8-18: Perfil de decaimiento de la molécula TPP. Excitación 420 nm.

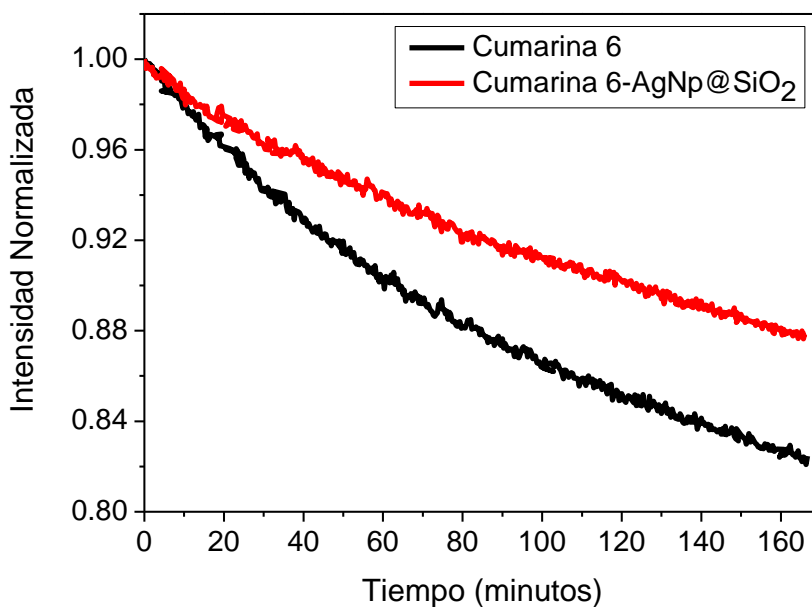


Figura 8-19: Perfil de decaimiento de la molécula Cumarina 6. Excitación 410 nm.

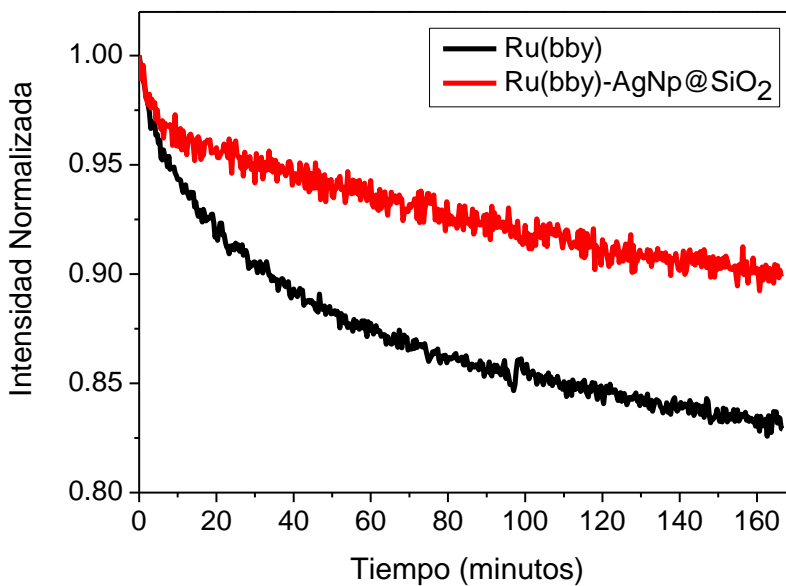


Figura 8-20: Perfil de decaimiento de la molécula TPP. Excitación 420 nm.

Tabla 8-1: Tiempos de vida de Cumarina 6

	Tiempos de vida (ns)			Factor preexpoencial*			Fracción			< $\tau$ >	$\chi^2_{\text{red}}$
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>		
<b>Cumarina-solución</b>	2,58 ± 0,004	-	-	4853	-	-	1	0	0	2,58	0,9
<b>Cumarina-PMMA</b>	0,59 ± 0,01	2,02 ± 0,06	7,19 ± 0,13	3779	1313	317	0,311	0,371	0,318	3,22	1,09
<b>Cumarina-PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	0,29 ± 0,01	1,12 ± 0,03	4,86 ± 0,08	3725	1201	155	0,342	0,421	0,237	1,72	0,81

Tabla 8-2: Tiempos de vida Ru(bby)

	Tiempos de vida (ns)			Factor preexpoencial*			Fracción			< $\tau$ >	$\chi^2_{\text{red}}$
	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>		
<b>Ru(bby)-solución</b>	312 ± 2	1735 ± 130	-	3081	179	-	0,756	0,244	0	659	1,10
<b>Ru(bby)-PMMA</b>	245 ± 21	1300 ± 20	-	146	445	-	0,058	0,942	-	1239	1,09
<b>Ru(bby)-PMMA-AgNp@SiO<sub>2</sub></b>	25 ± 1	200 ± 6	919 ± 18	3725	1201	155	0,342	0,421	0,237	310	0,81



