



UNIVERSIDAD DE CHILE-FACULTAD DE CIENCIAS- ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

**“AUMENTO DE LA EFICIENCIA ÓPTICA DE UN CONCENTRADOR
SOLAR LUMINISCENTE BASADO EN CLÚSTER METÁLICOS POR
LA INTERACCIÓN CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los
requisitos para optar al Título de:

QUÍMICA AMBIENTAL

JAVIERA IGNACIA JOFRÉ DONOSO

Director del Seminario de Título: Dr. Camilo Segura Paredes

Codirector: Dr. Igor Osorio Román

Patrocinante: Dr. Fernando Mendizábal Emaldia

Julio 2022

Santiago-Chile

UNIVERSIDAD DE CHILE-FACULTAD DE CIENCIAS- ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

JAVIERA IGNACIA JOFRÉ DONOSO

“AUMENTO DE LA EFICIENCIA ÓPTICA DE UN CONCENTRADOR SOLAR LUMINISCENTE BASADO EN CLÚSTER METÁLICOS POR LA INTERACCIÓN CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental.

Director Seminario de Título: Dr. Camilo Segura Paredes

Co-Director Seminario de Título: Dr. Igor Osorio Román

Patrocinante: Dr. Fernando Mendizábal Emaldia

Comisión Revisora y Evaluadora:

Presidente Comisión: Dr. Manuel Leiva Guzmán

Evaluador: Dra. Caroline Silva Danna

Resumen Biográfico



Mi nombre es Javiera Ignacia Jofré Donoso, nací en Santiago el 13 de octubre de 1997. Cursé mi enseñanza básica en el colegio Polivalente Domingo Matte Mesías y mi enseñanza media en el Liceo N°7 de niñas Luisa Saavedra de González, donde egresé el año 2015. Si bien los ramos científicos despertaron mi interés por la ciencia, al egresar del colegio no tenía decidido que estudiar, por lo comencé a buscar e investigar una carrera científica que estuviera relacionada directamente al área de la química. De esta manera, decidí e ingresé el año 2017 a la carrera de Química Ambiental en la Universidad de Chile. Mi trabajo de seminario de título para optar al título de Química Ambiental fue realizado bajo la tutela del profesor Camilo Segura Paredes en el Laboratorio de Luminiscencia a cargo del profesor Igor Osorio Román en la Universidad Austral de Chile, Valdivia.

Agradecimientos

En el proceso de la realización de este seminario de título, quiero agradecer principalmente al Dr. Camilo Segura Paredes por la confianza que puso en mi durante este proceso para llevar a cabo distintos desafíos personales como profesionales, su dedicación, apoyo y paciencia para enseñarme sus conocimientos y los necesarios para desarrollar este seminario de la mejor forma posible. También quiero agradecer al Dr. Igor Osorio Román que confió en este proyecto para llevarlo a cabo en las dependencias de su laboratorio en la Universidad Austral de Chile. Mencionar, además, su apoyo, enseñanzas y recomendaciones constantes para ir mejorando en cada proceso.

Agradecer al Dr. Fernando Mendizábal por su colaboración experimental y por su tiempo de explicarme en detalle lo realizado. Al Dr. Manuel Leiva por autorizarme a utilizar su laboratorio en la Universidad de Chile para realizar parte de los experimentos de este seminario de título.

A mis amigas/os del liceo y universidad, con quienes recorrimos la mayor parte de este proceso universitario juntos siendo un gran apoyo y a cada uno de los profesores que de alguna u otra forma fueron parte de mi formación académica y de mi gusto por la carrera.

Quiero agradecer a Isaías y a toda mi familia que siempre ha sido un pilar fundamental para mi dándome constantemente el apoyo y la motivación en cada decisión que he

tomado. Especialmente agradecer a mis padres, Matilde y Eduardo, y a mi hermana Camila que me han inculcado valores y enseñanzas en cada proceso de mi vida.

Finalmente, agradecer al proyecto FONDECYT N°1190246 por el financiamiento para la realización de este seminario de título.

Índice de Contenidos

Resumen Biográfico.....	ii
Agradecimientos	iii
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	xiv
Lista de Abreviaturas	xvi
Resumen.....	xvii
Abstract... ..	xix
1. Introducción	1
1.1 Fuentes de energía renovable	1
1.2 Concentradores Solares Luminiscentes	5
1.3 Moléculas Luminiscentes	8
1.4 Aumento de la fotoluminiscencia con Nanopartículas Metálicas	11
1.5 Matriz transparente y tratamiento de ensamble.....	15
1.6 Hipótesis	17
1.7 Objetivo General	18
1.8 Objetivos Específicos	18
2. Materiales y Métodos	19

2.1	Materiales	19
2.2	Síntesis de <i>Clústers</i> de oro recubiertos con glutatión	19
2.3	Modelación computacional de <i>Clúster</i> de oro sintetizados.....	20
2.4	Síntesis de Nanopartículas de oro	21
2.5	Recubrimiento de Nanopartículas de oro con SiO ₂	21
2.6	Síntesis de Nanopartículas de plata.....	22
2.7	Recubrimiento de Nanopartículas de plata con SiO ₂	22
2.8	Depósito de Nanopartículas metálicas en sustratos de vidrio y Plexiglás.	23
2.9	Caracterización TEM-SEM-AFM.....	23
2.10	Depósito de <i>clústers</i> de oro y capa de FORMVAR en el ensamble	25
2.11	Determinación UV-Visible y Fluorescencia	25
2.12	Tiempo de vida.....	26
2.13	Medición de corriente generada en CSL.....	26
3.	Resultados y Discusión.....	28
3.1	Caracterización de <i>clústers</i> de oro	28
3.1.1	Caracterización experimental.....	29
3.1.2	Caracterización teórica.....	37
3.2	Caracterización de nanopartículas metálicas	42

3.2.1	Caracterización de nanopartículas de oro	42
3.2.2	Caracterización de nanopartículas de plata	48
3.2.3	Caracterización superficial de sustratos mediante AFM.....	54
3.3	Amplificación de la luminiscencia y tiempos de vida	62
3.3.1	Amplificación en la emisión del <i>clústers</i> de oro en distintos sustratos.....	63
3.3.2	Tiempo de vida.....	68
3.4	Eficiencia óptica del CSL y Fotoestabilidad.....	78
3.4.1	Eficiencia óptica de los CSL creados.....	79
3.4.2	Fotoestabilidad	87
3.4.3	Proyecciones para la mejora de la eficiencia óptica de un CSL	88
4.	Conclusiones	90
5.	Bibliografía	93
6.	Anexos	114

Índice de Figuras

Figura 1. A) Demostración gráfica del paso y absorción de la radiación solar por la atmósfera. B) Espectro de radiación solar antes y después de atravesar la atmósfera ¹⁰	2
Figura 2. A) Representación esquemática de un Concentrador Solar Luminiscente. B) Representación visual de un CSL. C) Representación visual de un CSL en ventanas.	6
Figura 3. Representación gráfica del plasmón de resonancia superficial.	13
Figura 4. Representación esquemática de la medición de la fluorescencia. A) Superficie y B) Borde de sustrato ⁹¹	26
Figura 5. Esquema del sistema conformado para medir la corriente generada del CSL.	27
Figura 6. A) Solución de AuNCs-GSH bajo iluminación UV. B) Espectro de extinción y emisión de AuNCs-GSH en solución.	29
Figura 7. Espectro IR de polvo de GSH y del AuNCs-GSH.	30
Figura 8. A) Imagen TEM AuNCs-GSH. B) Distribución de tamaño de AuNCs-GSH.	31
Figura 9. Intensidad de emisión de sustratos medidas en sus bordes a diferentes concentraciones de AuNCs-GSH.	33
Figura 10. Fotografías bajo radiación UV de los sustratos con distintas concentraciones de AuNCs-GSH. A) 0,40 mg/ml. B) 0,80 mg/ml. C) 1,60 mg/ml. D) 3,2 mg/ml. E) 6,4 mg/ml. F) 12,8 mg/ml. G) 25,6 mg/ml.	34

Figura 11. Espectro de extinción y emisión de AuNCs-GSH depositado en sustrato sólido. La intensidad de emisión fue determinada en uno de los bordes del sustrato.....	35
Figura 12. Intensidad de emisión de AuNCs-GSH medida en la cara del sustrato incorporando diferentes números de capas de FORMVAR.....	36
Figura 13. Estructura molecular A) $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$. B) Glutati3n reducida. Au es amarillo, C es gris, H es blanco, N es azul, S es amarillo y O es rojo.....	39
Figura 14. Espectro de extinción de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ en fase solvente de metanol.....	40
Figura 15. Espectro de extinción de una soluci3n coloidal de AuNPs y AuNPs@SiO ₂	43
Figura 16. Fotografía de las nanopartículas de oro en soluciones coloidales. Izquierda AuNPs, derecha AuNPs@SiO ₂	44
Figura 17. a) Imagen SEM de AuNPs. b) Imagen SEM de AuNPs@SiO ₂ . c) Distribuci3n de tamaño de AuNPs@SiO ₂ . d) Distribuci3n de espesor de recubrimiento en AuNPs@SiO ₂	45
Figura 18. Fotografía de las nanopartículas de oro en sustratos de A) Plexiglás y B) vidrio. Izquierda AuNPs, derecha AuNPs@SiO ₂	46
Figura 19. Espectro de extinción de nanopartículas en soluci3n, sustrato de Plexiglás y sustrato de vidrio. A) AuNPs. B) AuNPs@SiO ₂	47

Figura 20. Espectro de extinción de una solución coloidal de AgNPs y AgNPs@SiO ₂	49
Figura 21. Fotografía de las nanopartículas de plata en solución coloidal. Izquierda AgNPs y derecha AgNPs@SiO ₂	50
Figura 22. A) Imagen SEM de AgNPs. B) Imagen SEM de AgNPs@SiO ₂ . C) Distribución de tamaño de AgNPs@SiO ₂ . D) Distribución de espesor de recubrimiento en AgNPs@SiO ₂	51
Figura 23. Fotografía de las nanopartículas de plata en sustratos de A) Plexiglás y B) vidrio. Izquierda AgNPs, derecha AgNPs@SiO ₂	52
Figura 24. Espectro de extinción de nanopartículas en solución, sustrato de Plexiglás y sustrato de vidrio. A) AgNPs. B) AgNPs@SiO ₂	53
Figura 25. Micrografía AFM y perfil de altura de la superficie. A) AuNPs en sustratos de Plexiglás. B) AuNPs@SiO ₂ en sustratos de Plexiglás. C) AuNPs en sustratos de vidrio. D) AuNPs@SiO ₂ en sustratos de vidrio.	56
Figura 26. A) Micrografías de AgNPs en sustratos de Plexiglás. B) Micrografías de AgNPs@SiO ₂ en sustratos de Plexiglás. C) Micrografías de AgNPs en sustratos de vidrio. D) Micrografías de AgNPs@SiO ₂ en sustratos de vidrio.	59
Figura 27. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AgNPs@SiO ₂ . a) Medición en el borde del sustrato. b) Medición en la cara del sustrato.....	65

Figura 28. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AgNPs. a) Medición en el borde del sustrato. b) Medición en la cara del sustrato.	65
Figura 29. Diagrama simplificado de la desactivación de la fluorescencia de un sistema luminescente en ausencia de nanopartículas metálicas ¹¹⁵	69
Figura 30. Diagrama simplificado de la desactivación de la fluorescencia de un sistema luminescente en presencia de nanopartículas metálicas ¹¹⁵	70
Figura 31. Diagrama Fase-Modulación de AuNCs-GSH A) Plexiglás sin nanopartículas de oro. B) Plexiglás con AuNPs. C) Plexiglás con AuNPs@SiO ₂	74
Figura 32. A) Portamuestra. B) Fotodiodos. C) Portamuestra junto a sistema de fotodiodos en el borde. D) Sistema completo para la medición de la corriente.....	81
Figura 33. Cambio de eficiencia óptica en un período de 4 horas. A) Ensamblés en sustratos de Plexiglás. B) Ensamblés en sustratos de vidrio.....	88
Figura A1. Composición de la transición energética A, correspondiente a 350 nm.....	114
Figura A2. Composición de transición energética B, correspondiente a 365nm.....	110
Figura A3. Composición de la transición energética C, correspondiente a 382 nm.	111
Figura A4. Composición de transición energética D, correspondiente a 390 nm.....	112
Figura A5. Micrografía AFM sustrato de Plexiglás.....	112
Figura A6. Micrografía AFM del sustrato de vidrio.	113

Figura A7. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AgNPs@SiO ₂ . A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	113
Figura A8. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AgNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	114
Figura A9. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AuNPs@SiO ₂ . A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	114
Figura A10. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato de Plexiglás y sobre AuNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	115
Figura A11. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AuNPs@SiO ₂ . A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	115
Figura A12. Espectro de emisión de <i>clústers</i> de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AuNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.....	116
Figura A13. Diagrama Fase-Modulación de AuNCs-GSH con nanopartículas de plata en Plexiglás. A) AgNPs. B) AgNPs@SiO ₂	116
Figura A14. Diagrama Fase-Modulación en sustratos de vidrio. A) AuNCs-GSH. B) AuNCs-GSH y AuNPs. C) AuNCs-GSH y AuNPs@SiO ₂ . D) AuNCs-GSH y AgNPs. E) AuNCs-GSH y AgNPs@SiO ₂	117

Figura A15. Diagrama Fase-Modulación. A) Plexiglás-FORMVAR. B) Vidrio-FORMVAR.....118

Figura A16. Cambio de eficiencia óptica en un período de 4 horas aproximadamente. A) Ensamblados en sustratos de Plexiglás. B) Ensamblados en sustratos de vidrio.....118

Índice de Tablas

Tabla 1. Transiciones energéticas más significativas del espectro UV-Visible de absorción de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ obtenidos por el método DFT.....	41
Tabla 2. Altura promedio y ancho de la base de los distintos sustratos realizados.....	56
Tabla 3. Altura promedio y ancho de la base de los distintos sustratos realizados.....	59
Tabla 4. Datos de la rugosidad cuadrática media (R_q) en los distintos sustratos.....	61
Tabla 5. Factor de amplificación cuantificados en la superficie y borde de cada uno de los sustratos.....	66
Tabla 6. Tiempos de vida de AuNCs-GSH en solución y diferentes sustratos de Plexiglás y vidrio.....	75
Tabla 7. Tiempo de vida de sustratos de Plexiglás y vidrio junto a seis capas de FORMVAR. Medido con una fuente de excitación de 405 nm y una frecuencia de 10 KHz para el Plexiglás y 50 KHz para el vidrio.....	76
Tabla 8. Tiempo de vida (τ_2) del AuNCs-GSH al ser depositado en sustratos sólidos y $\langle \tau \rangle$ del AuNCs-GSH en solución.....	78
Tabla 9. Eficiencia óptica determinada en cada uno de los CSL con nanopartículas metálicas.....	83
Tabla 10. Promedio de la eficiencia óptica medida en el tiempo y porcentaje de incremento de η_{opt} mediante el efecto de las nanopartículas metálicas.....	83

Tabla 11. Corriente y eficiencia óptica determinada en los sustratos solo con nanopartículas metálicas.85

Tabla 12. Corriente proveniente de la amplificación de la luminiscencia en los CSL. ...86

Lista de Abreviaturas

AFM: Microscopía de Fuerza Atómica	I_{sc}: Intensidad de corriente de fotodiodos
AgNPs: Nanopartículas de plata	κ_{nr}: Constante de desactivación no radiativa
AgNPs@SiO₂: Nanopartículas de plata recubiertas con SiO ₂	κ_r: Constante de desactivación radiativa
APTES: (3-aminopropil) trietoxisilano	PDDA: Polidialildimetilamonio
AuNPs: Nanopartículas de oro	QDs: Puntos cuánticos o quantum dots
AuNPs@SiO₂: Nanopartículas de oro recubiertas con SiO ₂	R_q: Rugosidad cuadrática media
AuNCs-GSH: Clústers de oro estabilizado con glutatión	SEF: Fluorescencia mejorada de superficie
CSL: Concentrador Solar Luminiscente	SEM: Microscopía electrónica de Barrido
ERNC: Energía Renovable No Convencional	SPR: Plasmón de resonancia superficial
F.A: Factor de Amplificación	TEM: Microscopía electrónica de Transmisión
GEI: Gases de efecto invernadero	TEOS: Tetraetilortosilicato
GEN: Generación	τ: Tiempo de vida
I_{Lsc}: Intensidad de corriente del CSL	η_{ópt}: Eficiencia óptica

Resumen

Dado los problemas de contaminación que experimentamos, fuentes de energía eléctrica amigables con el medio ambiente han despertado interés en la comunidad científica. Una de ellas corresponde al uso de celdas fotovoltaicas para aprovechar la energía solar. Sin embargo, dado sus altos costos de producción, sistemas que permitan la concentración de la radiación solar han adquirido importancia. Entre ellos se encuentran los concentradores solares luminiscentes (CSL). Estos dispositivos aprovechan las propiedades espectroscópicas de las moléculas para concentrar la radiación solar. Los CSL, constan de una matriz transparente, que contiene luminóforos que absorben la radiación solar, los que luego emiten fotones que son transportados mediante múltiples reflexiones internas hacia los bordes del CSL en donde son concentrados. En uno de sus bordes se acopla una celda fotoeléctrica que transforma los fotones en energía eléctrica. La capacidad de concentrar fotones en un CSL se denomina eficiencia óptica y depende de las características moleculares de los luminóforos, especialmente de su intensidad de emisión. Así, el enfoque de este Seminario de Título es mejorar la eficiencia óptica de un CSL a través del uso de nanopartículas metálicas que son conocidas como amplificadoras de la luminiscencia.

Para su realización, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de oro y plata y *clústers* de oro. Luego se depositaron sobre matrices de vidrio y Plexiglás y se estudió el efecto amplificador de las nanopartículas sobre los *clústers* de oro. La amplificación en cada CSL creado se determinó mediante el factor de amplificación, concluyendo que las

nanopartículas de plata recubiertas con SiO_2 son la mejor opción para amplificar la luminiscencia del *clusters* de oro. Realizado estos estudios, se midió la eficiencia óptica de cada uno de los CSL creados alcanzando un porcentaje de eficiencia óptica máxima de 0,84%.

Abstract

Given the pollution problems we are experiencing, environmentally friendly sources of electrical energy have aroused interest in the scientific community. The use of photovoltaic cells to take advantage of solar energy is one of them. However, given their high production costs, systems that allow the concentration of solar radiation have become important. Among them are luminescent solar concentrators (LSCs). These devices take advantage of the spectroscopic properties of molecules to concentrate solar radiation. LSCs consist of a transparent matrix containing luminophores that absorb solar radiation, which emit photons that are transported through multiple internal reflections to the edges of the LSC where they are concentrated. A photoelectric cell is attached to one of its edges, which transforms photons into electrical energy. The ability to concentrate photons in a LSC is called optical efficiency and depends on the molecular characteristics of the luminophores, especially their emission intensity. Thus, aim of this work is to improve the optical efficiency of a LSC using metallic nanoparticles that are known as luminescence enhancers.

For this purpose, gold and silver nanoparticles and gold clusters were synthesized and characterized. They were deposited on glass and Plexiglas matrices and the enhancing effect of the nanoparticles on the gold clusters was studied. The amplification in each creates LSC was determined by the amplification factor, concluding that the SiO₂-coated silver nanoparticles are the best option to enhance the luminescence of gold clusters.

Once these studies were carried out, the optical efficiency of each of the LSCs was measured, reaching a percentage of maximum optical efficiency of 0.84%.

1. Introducción

1.1 Fuentes de energía renovable

La utilización de combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas natural, ha sido uno de los principales medios para la producción de energía eléctrica con tal de satisfacer la creciente demanda energética que ha significado el desarrollo y crecimiento de la población a nivel mundial^{1,2}. Sin embargo, su uso intensivo e indiscriminado en las últimas décadas, ha generado la preocupación de investigadores, autoridades y la población en general debido, principalmente, a que su combustión genera gases de efecto invernadero (GEI) que van a dar a la atmósfera. Los GEI son catalogados como uno de los impulsores del cambio climático³ y la quema de combustibles fósiles aportan aproximadamente un 68% del total emitido⁴. Para disminuir la producción de GEI y cambiar la matriz energética, los gobiernos han optado por la implementación de energías renovables no convencionales (ERNC). En Chile este plan está descrito en Energía 2050, en donde uno de sus principales objetivos es implementar medidas necesarias para que las ERNC constituyan el 60% en el año 2035, y al menos un 70% de la producción eléctrica para el año 2050⁵. Las ERNC tienen como principales características ser fuentes de energía limpia, inagotables y amigables con el medio ambiente, puesto que no emiten gases de efecto invernadero a la atmósfera^{6,7}. Entre las ERNC se encuentran la energía eólica, geotérmica, solar, biomasa, biogás y la energía de los mares⁸.

La energía solar, como su nombre lo indica, es aquella que proviene del Sol en forma de radiación electromagnética (figura 1-A), abarcando un rango de longitudes de onda que va desde los 250 nm hasta 2500 nm aproximadamente, teniendo su máxima intensidad en la zona visible del espectro, la cual alcanza valores máximos de irradiancia de hasta $1.4 \text{ [W/m}^2\text{nm]}^9$ (figura 1-B).

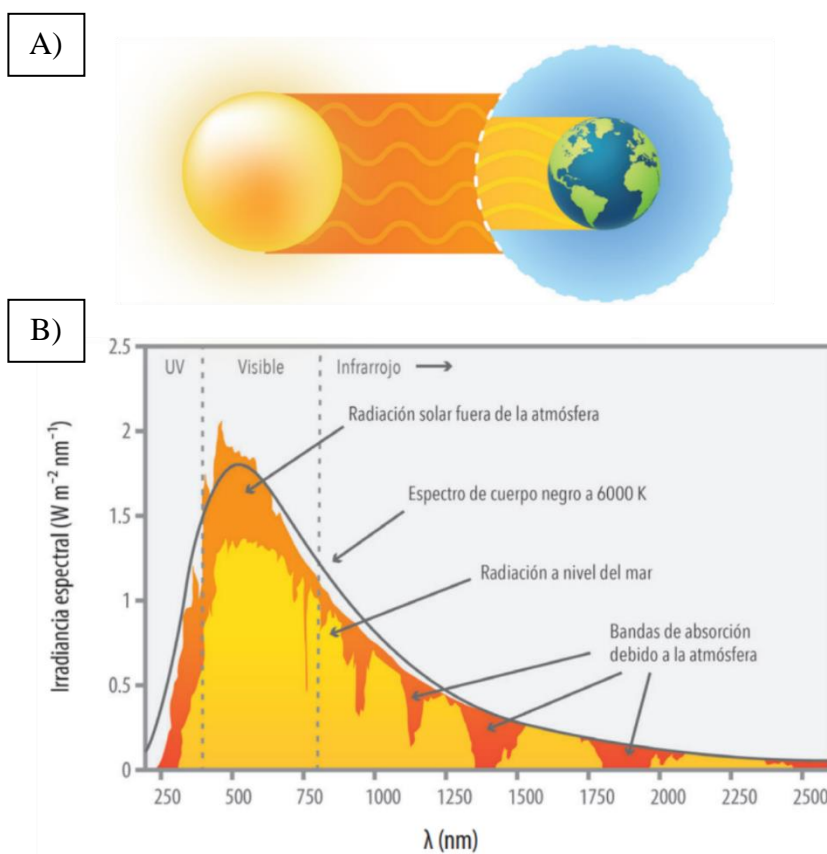


Figura 1. A) Demostración gráfica del paso y absorción de la radiación solar por la atmósfera. B) Espectro de radiación solar antes y después de atravesar la atmósfera¹⁰.

Para convertir la energía solar en energía eléctrica es necesario utilizar celdas solares o fotovoltaicas. Su funcionamiento se basa principalmente en el efecto fotoeléctrico, es decir, al irradiar con luz solar un material, generalmente semiconductor, los electrones que se encuentran en la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, lo que permite un flujo de electrones en el semiconductor, produciendo una corriente eléctrica. Dado que el flujo de electrones se relaciona directamente con la corriente producida por la celda solar, existen diferentes métodos para mejorar este parámetro. Uno de ellos es la unión entre dos materiales semiconductores de distinta naturaleza para formar el material final. Esta unión está conformada por un semiconductor con exceso de electrones, denominado de tipo n y un semiconductor con exceso de cargas positivas o agujeros, denominado de tipo p^{11,12,13}.

Las celdas fotovoltaicas, dependiendo de sus materiales de construcción, se pueden clasificar en cuatro categorías, catalogadas como generaciones. La primera generación (1GEN) corresponde a celdas solares fabricadas de materiales semiconductores de silicio cristalino y arseniuro de galio (GaAs); la segunda generación (2GEN) se basa en celdas de películas delgadas de silicio amorfo y microcristalino, telurio de cadmio/sulfuro de cadmio (CdTe/CdS) y celdas de cobre indio galio seleniuro (CIGS); la tercera generación (3GEN) incluye celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC), puntos cuánticos, perovskita, celdas orgánicas y poliméricas; por último, la cuarta generación (4GEN) utiliza materiales que combinan el bajo costo y flexibilidad de las películas delgadas de polímeros con la buena estabilidad de nanomateriales como nanopartículas metálicas, óxidos metálicos, nanotubos de carbono, grafeno y sus derivados^{11,14,15,16}. En

la actualidad las celdas 1GEN y 2GEN son las que se encuentran mayoritariamente disponibles comercialmente, mientras que las celdas 3GEN y 4GEN se encuentran en etapa de desarrollo¹¹.

La capacidad que tiene una celda fotovoltaica en convertir la luz solar en energía eléctrica se mide a través de su eficiencia, definida como la porción de energía en forma de luz solar que se puede convertir en electricidad mediante la celda fotovoltaica¹⁷. En la actualidad los valores máximos de eficiencia alcanzan hasta un 46%¹⁸ y los valores promedios son cercanos a un 20%¹⁹.

A pesar de que la utilización de celdas fotovoltaicas ayudaría a disminuir la emisión de gases de efecto invernadero para la producción de energía eléctrica, ésta posee algunos inconvenientes. Entre ellas se encuentra su adaptación al medio ambiente debido a que abarcan superficies extensas para producir suficiente energía y generalmente presentan altos costos de producción²⁰. Por consiguiente, la búsqueda de alternativas que permitan minimizar estos efectos ha sido un tópico de estudio en la última década. Una de las formas de reducir la superficie de las celdas fotovoltaicas es el uso de sistemas de concentración de la luz como, por ejemplo, lentes convergentes y/o espejos reflectantes²¹, que permiten acumular la radiación solar en áreas más pequeñas a las utilizadas habitualmente por las celdas fotovoltaicas. No obstante, estos sistemas presentan problemas adicionales como, por ejemplo, un aumento en los costos de producción de energía eléctrica a causa de la incorporación de sistemas de enfriamiento para funcionar adecuadamente, además de no ser capaces de captar la luz difusa

proveniente del Sol^{22,23}. Así, en los últimos años, la búsqueda y utilización de sistemas alternativos de concentración de la radiación solar que permitan una solución a los problemas descritos anteriormente ha adquirido importancia dentro de la comunidad científica²⁰. Entre estos sistemas se encuentran los Concentradores Solares Luminiscentes (CSL), los que aprovechan las propiedades de emisión de las moléculas para captar y concentrar la luz solar.

1.2 Concentradores Solares Luminiscentes

Los Concentradores Solares Luminiscentes son dispositivos ópticos que se componen, en su forma más sencilla, de una molécula luminiscente incorporada en una matriz transparente a la cual se le acopla una celda fotovoltaica en sus bordes, lugar donde es concentrada la luz (figura 2-A y 2-B). Estos dispositivos comenzaron a ser fabricados en la década de 1970, sin embargo, dado el escaso número de sistemas luminiscentes y las limitaciones técnicas que en ese momento se tenían, no fue hasta la década de 2010 que adquirieron un nuevo auge. Entre sus ventajas, en comparación a los sistemas clásicos de concentración, se encuentran sus bajos costos de producción, no requieren sistemas de enfriamiento, responden óptimamente tanto a la luz directa como difusa y proporcionan una gran adaptabilidad en su diseño como, por ejemplo, forma, color y transparencias permitiendo su incorporación como vidrios en ventanas de casas o edificios, entre otras estructuras^{20,24}.

Su funcionamiento, como se ejemplifica en la figura 2-A, consiste en que las moléculas luminiscentes absorben la radiación proveniente del Sol para luego emitir fotones de una

mayor longitud de onda, los cuales son conducidos mediante múltiples reflexiones internas hacia los bordes de la matriz transparente, lugar donde son concentrados y, posteriormente, convertidos en energía eléctrica por la celda fotovoltaica.

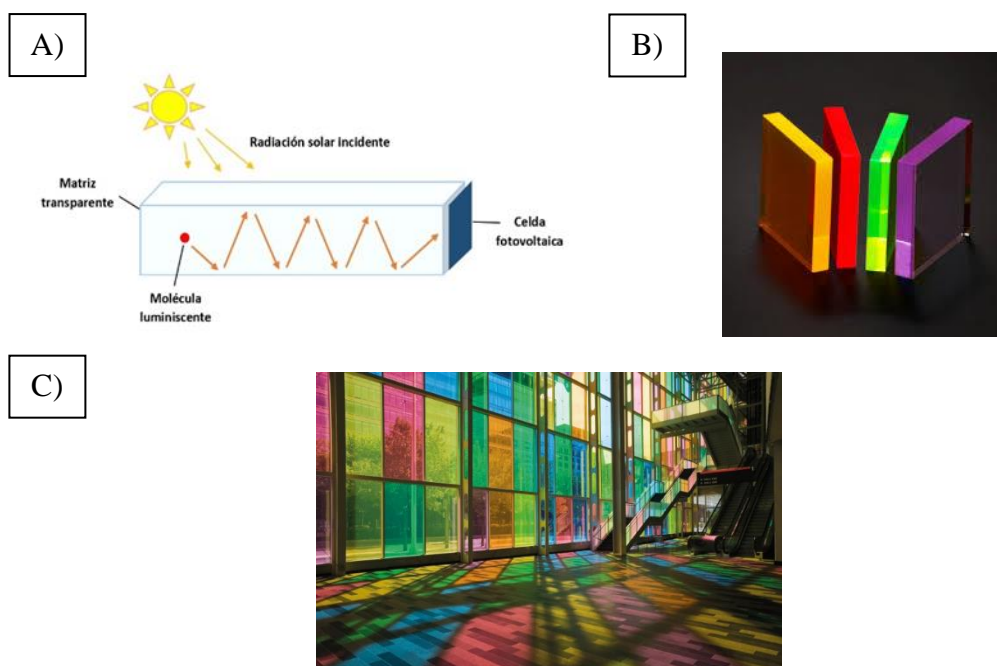


Figura 2. A) Representación esquemática de un Concentrador Solar Luminiscente. B) Representación visual de un CSL. C) Representación visual de un CSL en ventanas²⁵.

La capacidad que tiene un CSL en acumular la luz solar se denomina eficiencia óptica ($n_{\text{ópt}}$) y se define como la proporción de fotones que llegan al borde de la matriz transparente con respecto a los fotones que incidieron sobre la superficie de ésta. Desde un punto de vista teórico, la $n_{\text{ópt}}$ se puede dividir en una serie de eficiencias relacionadas a propiedades de la matriz transparente y de las moléculas luminiscentes. La ecuación 1 muestra que la $n_{\text{ópt}}$ es producto de diferentes eficiencias.

$$n_{\text{óptica}} = (1 - R)P_{TIR} * n_{\text{host}} * n_{TIR} * n_{\text{abs}} * n_{PLQY} * n_{\text{stokes}} * n_{\text{self}} \quad (1)$$

Entre los parámetros dependientes de la matriz transparente encontramos los siguientes^{20,26,27}:

Índice de reflexión (R): definida como la pérdida de fotones por la reflexión de la luz solar en la superficie de la matriz transparente.

Eficiencia de retención de fotones (P_{TIR}): asociada a la cantidad de fotones que son atrapados por la matriz transparente debido a sus propiedades ópticas como, por ejemplo, el índice de refracción.

Eficiencia de transporte de fotones (n_{host}): mide la capacidad del material transparente de transportar los fotones dentro de la matriz.

Eficiencia de suavidad de la matriz (n_{TIR}): relacionada con la suavidad o que tan lisa es la superficie del sistema de modo tal que los fotones emitidos no escapen.

Por otro lado, los parámetros relacionados con las propiedades moleculares y espectroscópicas de los luminóforos son^{20,26,27}:

Eficiencia de absorción (n_{abs}): correspondiente a la capacidad que tienen las moléculas luminiscentes de absorber la radiación solar. Se relaciona directamente con el coeficiente de extinción molar del luminóforo y el rango espectral en donde pueda absorber radiación solar.

Eficiencia de fotoluminiscencia (n_{PLQY}): asociada al rendimiento cuántico de luminiscencia de las moléculas luminiscentes que componen el CSL.

Eficiencia de Stokes (n_{stokes}): relacionada con la pérdida de energía (fotones) en el proceso de absorción y emisión de luz.

Eficiencia de reabsorción (n_{self}): correspondiente a la pérdida de fotones por la reabsorción de un fotón por otra molécula luminiscente que se encuentra presente en el CSL. Está estrechamente relacionado al corrimiento de Stokes entre la banda de absorción del luminóforo y su banda de emisión.

Por lo tanto, si uno de los parámetros descritos anteriormente se ve alterado, la eficiencia óptica del CSL cambiará, generando un amplio número de alternativas para su mejora. Así, la selección de las moléculas luminiscentes y la matriz transparente se hacen vitales en la construcción del CSL.

1.3 Moléculas Luminiscentes

Como ya se ha mencionado, para que un CSL funcione de forma adecuada, las moléculas luminiscentes deben poseer algunas características moleculares y espectroscópicas específicas. Idealmente, se requiere que las moléculas luminiscentes posean un alto rendimiento cuántico de emisión con valores superiores a 0,2, un espectro de absorción que abarque gran parte de la zona visible del espectro electromagnético, un alto corrimiento de Stokes equivalente a valores sobre los 2000 cm^{-1} y una alta fotoestabilidad^{20,27-29}. Inicialmente, el desarrollo de los CSL se vio limitado por los luminóforos empleados, ya que presentaban una escasa fotoestabilidad bajo irradiación solar y grandes pérdidas de reabsorción debido a la superposición de las bandas de absorción y de emisión del luminóforo³⁰. Así, en el último tiempo, las investigaciones se

han centrado en la búsqueda de luminóforos que posean las características más adecuadas y que de esta forma sean efectivos y eficientes para su uso en los CSL.

Así, los estudios se han enfocado en la síntesis de nuevos luminóforos clasificados en 3 categorías, los que cumplen con al menos dos de las características mencionadas en el párrafo precedente. Estas categorías corresponden a moléculas orgánicas³¹⁻³³, puntos cuánticos o quantum dots^{28,34,35} y complejos de tierras raras³⁶.

Las moléculas orgánicas exhiben un alto rendimiento de fluorescencia y presentan grandes coeficientes de extinción molar, es decir, una alta absorción de fotones. Además, tienen la ventaja que son altamente solubles en las matrices transparentes utilizadas comúnmente en CSL. Sin embargo, estos luminóforos presentan los siguientes inconvenientes para su uso en CSL: exhiben bandas de absorción estrechas, tienen una fotoestabilidad deficiente y bajos corrimientos de Stokes. Ejemplos de moléculas orgánicas más utilizadas en CSL han sido las rodaminas, cumarinas y derivados de perileno²⁰.

Por otro lado, los puntos cuánticos (QDs) son nanoestructuras semiconductoras que se han utilizado en CSL debido a las ventajas que presentan por sobre los luminóforos orgánicos. Dentro de ellas está la posibilidad de modular la longitud de onda del máximo de absorción ajustando el diámetro de la partícula. Además, presentan una alta fotoestabilidad y, en general, poseen altos corrimientos de Stokes, que alcanzan valores de hasta 6800 cm^{-1} aproximadamente³⁷. Desafortunadamente, muchos de los puntos

cuánticos utilizados presentan una naturaleza altamente tóxica al hacer uso de metales pesados como Cd y Pb^{20,29,30,37} en su fabricación y síntesis.

Por último, los complejos de iones de tierras raras han sido utilizados en CSL por su alta fotoestabilidad y su gran corrimiento de Stokes. Sin embargo, tienen bandas de absorción estrechas con bajos coeficientes de absorción, por lo que se requieren altas concentraciones que conducen a un aumento de su costo de producción y aumento de la reabsorción de los fotones emitidos por una molécula. Ejemplos de estos luminóforos, son el uranilo, el neodimio y los iones de holmio que fueron investigados en los inicios del CSL²⁴.

Dadas las dificultades que presentan las moléculas luminiscentes mencionadas anteriormente, es que ha sido necesario el estudio de nuevos sistemas luminiscentes que presenten mejores características y propiedades para su utilización en CSL. Un ejemplo de lo anterior corresponde a los llamados *clústers* metálicos (Au, Ag, Pt y Cu), definidos como un conjunto de unos pocos a cientos de átomos con un tamaño menor a 2 nm³⁸. Se caracterizan por presentar propiedades moleculares debido al fuerte confinamiento cuántico, es decir, cuando el tamaño de partícula se reduce a 2 nm o valores inferiores, la estructura de las bandas continuas de energía se transforman en bandas discretas, lo que resulta en una intensa absorción y emisión de luz^{38,39}.

Los *clústers* metálicos han atraído un gran interés, ya que exhiben propiedades físicas y químicas únicas como, por ejemplo, alto corrimiento de Stokes, gran sección transversal de absorción de fotones, buena fotoestabilidad, menor toxicidad, buena

biocompatibilidad y una longitud de onda de emisión que puede ser modulada⁴⁰. Sus propiedades de fotoluminiscencia dependen de distintos factores como el tamaño del *clústers*, cobertura de ligandos de superficie y su naturaleza, ensamblaje del *clústers* y estados de valencia de los átomos metálicos superficiales³⁸.

Específicamente, en lo que respecta a los ligandos de superficie, estos se utilizan para estabilizar a los *clústers* metálicos pues, de lo contrario, interactuarían fuertemente entre sí y se agregarían de forma irreversible para reducir su energía superficial. Hay distintos tipos de ligandos como, por ejemplo, tiolatos⁴¹, péptidos⁴², proteínas⁴³, dendrímeros⁴⁴, polímeros⁴⁵, entre otros, los cuales le confieren distintas propiedades de fotoluminiscencia al *clústers*³⁸.

En esta tesis se plantea el uso de *clústers* de oro como luminóforos en la construcción de un CSL, sin embargo estos sistemas poseen un inconveniente, sus rendimientos cuánticos de emisión no son competitivos con moléculas orgánicas y QDs⁴⁶. Por esta razón, se deben encontrar metodologías que permitan el incremento de su luminiscencia. Una de estas metodologías es el uso de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas que permiten el aumento de la emisión de un sistema que se encuentre cercano a ellas.

1.4 Aumento de la fotoluminiscencia con Nanopartículas Metálicas

Como se muestra en la ecuación 1, la intensidad de emisión luminiscente o rendimiento cuántico del luminóforo afecta la eficiencia óptica de CSL a través de la eficiencia de fotoluminiscencia, es decir, a mayor emisión se espera que este parámetro aumente.

Dado que en general los *clústers* metálicos poseen un rendimiento cuántico entre 0,1 y 0,5⁴⁷, un aumento en su emisión podría hacer que el CSL sea más eficiente. Una forma de lograrlo es utilizar nanopartículas metálicas, conocidas como amplificadoras de señales espectroscópicas como, por ejemplo, la luminiscencia⁴⁸.

Este efecto de amplificar la luminiscencia de un sistema molecular también conocido como Fluorescencia Mejorada de Superficie o Surface Enhanced Fluorescence (SEF, por sus siglas en inglés), surge de las propiedades plasmónicas que presentan las nanopartículas metálicas. Las propiedades plasmónicas surgen de la oscilación colectiva de los electrones de las nanopartículas que entran en resonancia cuando se les hace incidir radiación electromagnética con una frecuencia determinada (figura 3). Esto permite la formación de un campo eléctrico propio de la nanopartícula. El plasmón de resonancia superficial o Surface Plasmon Resonance (SPR, por sus siglas en inglés) es dependiente de la constante dieléctrica del medio circundante, el tamaño, la forma y composición de la nanopartícula metálica⁴⁹.

Cuando en la superficie conformada por nanopartículas, se adiciona una molécula luminiscente y se hace incidir luz, el campo eléctrico de las nanopartículas se adiciona al campo eléctrico de la radiación incidente, permitiendo que la molécula luminiscente perciba un campo eléctrico oscilante más intenso y que, por lo tanto, genere una mayor intensidad de emisión^{50,51}.

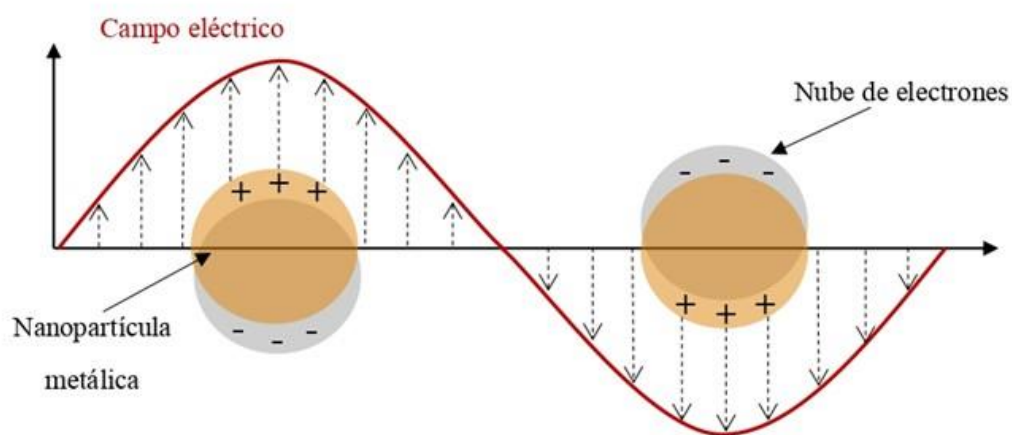


Figura 3. Representación gráfica del plasmón de resonancia superficial.

Entre las condiciones para que exista una amplificación de la luminiscencia se encuentra el solapamiento entre el espectro de absorción del luminóforo y el espectro de extinción de la nanopartícula metálica⁴⁸. Además, debe existir una separación espacial entre el luminóforo y la superficie nanoestructurada, para evitar procesos de transferencia de energía entre ellos que produzcan un apagamiento de la señal luminiscente en lugar de una amplificación. En literatura se informa que la distancia óptima para que se produzca amplificación se encuentra alrededor de los 2 nm⁵². Para producir la separación nanopartícula-luminóforo, se han utilizado diferentes metodologías entre las que se encuentran el depósito de capas de polielectrolitos cargados capa por capa (*layer by layer*)⁵³, películas de *Langmuir-Blodgett*⁵⁴ y el recubrimiento de las nanopartículas con distintos compuestos como aminas⁵⁵, SiO₂⁵⁶, carboxilatos⁵⁷ y tioles⁵⁸. Dentro de éstas, el recubrimiento con una capa de SiO₂ es la más útil para la utilización en CSL ya que, por un lado, realiza la función de separación entre nanopartícula y luminóforo y, por otro, le

otorga una estabilidad extra a la nanopartícula contra la descomposición al ser expuestas a agentes externos como, por ejemplo, la radiación solar.

Como se ha mencionado, las propiedades ópticas del plasmón de resonancia de las nanopartículas dependen de las características particulares del metal que se utilice. Por lo tanto, la elección de un material por sobre otro dependerá de la aplicación para las cuales sean utilizadas y de las propiedades que éstas tengan. En literatura, las nanopartículas de oro y plata se destacan para su uso en amplificación de la luminiscencia. No obstante, las nanopartículas de oro presentan una mayor estabilidad frente a procesos de oxidación en comparación a las de plata⁵⁹. Esta característica es importante en un CSL, ya que el sistema debe estar expuesto al sol durante periodos prolongados y es deseable que las nanopartículas no pierdan sus propiedades amplificadoras. Entre las características que posee el plasmón de resonancia de las nanopartículas de oro se encuentra su amplio espectro de extinción que varía entre 480 nm y 580 nm aproximadamente, con un máximo típicamente en 520 nm^{60,61}. Por otro lado, las nanopartículas de plata generalmente presentan una mayor amplificación de la luminiscencia, pero su estabilidad es menor en comparación a las nanopartículas de oro. Las nanopartículas de plata tienen un plasmón de resonancia que abarca el rango espectral que va desde 350 nm a 650 aproximadamente, con un máximo del plasmón de resonancia posicionado en 405 nm⁶².

El plasmón de resonancia de una nanopartícula metálica, puede ser modulado, como ya se mencionó, a través de la modificación de algunos parámetros como la constante

dieléctrica del medio que rodea a la nanopartícula, su forma, composición y el tamaño que ella posea^{49,63}. Lo anterior es relevante, ya que, si el máximo del plasmón de resonancia se encuentra en la región de mayor absorción de la molécula luminiscente, existirá una mayor amplificación de la luminiscencia, tal como se mencionó en las condiciones de amplificación de la luminiscencia⁵¹.

Por otro lado, un efecto adicional que le confieren las nanopartículas metálicas al luminóforo cercano a su superficie es un aumento de la fotoestabilidad, en términos del fotoblanqueamiento. Este efecto se explica a través de una disminución del tiempo de vida del estado excitado del luminóforo cuando existe interacción con las nanopartículas en comparación al tiempo de vida experimentado en ausencia de dicha interacción^{64,65}. Lo mencionado anteriormente es importante en un CSL, ya que se necesita que las moléculas a utilizar no pierdan sus propiedades luminiscentes al estar expuestas a largos periodos de tiempo al sol^{66,67}.

1.5 Matriz transparente y tratamiento de ensamble

Otro de los componentes importantes en un CSL es la matriz transparente que funciona como guía de onda, corresponde al material huésped de las moléculas luminiscentes y medio por el cual los fotones emitidos son conducidos por múltiples reflexiones internas a los bordes del CSL, lugar donde se concentran para luego ser convertidos en energía eléctrica. Por lo tanto, se deben utilizar materiales que minimicen la pérdida de fotones por escape de estos a través de las caras del CSL. Para que esto ocurra, el índice de

refracción del material huésped debe ser mayor que el del entorno exterior²⁶. Teóricamente, se ha demostrado que materiales que posean un índice de refracción entre 1,5 y 1,6 serán los más eficientes en atrapar fotones dentro de la matriz que actuará como guía de onda, alcanzando valores de hasta un 75% de atrape de los fotones emitidos por las moléculas luminiscentes^{20,29}.

Dentro de los materiales empleados habitualmente, se encuentran el Plexiglas⁶⁸ que es como se conoce comercialmente al polimetilmetacrilato (PMMA) o matrices de vidrio dado que confieren bajos costos de producción, índices de refracción óptimos, alta transparencia, estabilidad fotoquímica y ambiental^{24,66,69}.

Como último punto acerca de las matrices transparentes, cabe señalar que existen 2 formas distintas de incorporar las moléculas luminiscentes en ellas. La primera es agregar las moléculas luminiscentes dentro de la matriz⁷⁰, esto conlleva a que en el proceso de creado de la guía de onda las moléculas sean incorporadas, lo que puede producir descomposición de los luminóforos, siendo una posible desventaja. Sin embargo, esta metodología tiene la ventaja de que las moléculas luminiscentes no quedan expuestas a agentes externos que puedan dañarlas^{71,72}, además que permite aumentar la concentración de las moléculas luminiscentes a niveles óptimos que produzca una mayor eficiencia óptica. La segunda metodología es depositar las moléculas luminiscentes sobre la matriz transparente^{65,73}. Este procedimiento tiene la ventaja de utilizar menor cantidad de material y que disminuye la pérdida de fotones y, por ende, de eficiencia óptica del CSL por reabsorción (existe una menor probabilidad

que un fotón se encuentre con otra molécula en su camino por el CSL)^{74,75}. Otras ventajas son que se pueden utilizar luminóforos con baja solubilidad en la matriz transparente y las variadas formas de depósito de las moléculas sobre la matriz como, por ejemplo, spin-coating, sol-gel, doctor *Blanding*, *Langmuir-Blodgett*, pulverizado, entre otras⁷⁶⁻⁷⁸. Dentro de sus desventajas se encuentra que no es posible aumentar la concentración de las moléculas luminiscentes para que se produzca una mayor absorción de los fotones provenientes del sol, limitada por el espesor de la capa depositada sobre la guía de onda.

Con todo lo señalado anteriormente, en este seminario de título se estudiarán los cambios en la eficiencia óptica de un CSL conformado por una guía de onda de vidrio o Plexiglás, nanopartículas de oro y plata recubiertas con silicio y *clústers* de oro como luminóforos en comparación a aquel que no posee nanopartículas. Así se dilucidará el efecto en particular de las nanopartículas en el aumento de la luminiscencia de los *clústers*, en la eficiencia de fotoluminiscencia y, por lo tanto, la eficiencia óptica del CSL. Esto tiene como finalidad realizar una prueba de concepto, y analizar la posibilidad de transformar ventanas de edificios y casas en CSL, para la generación de energía limpia que sea amigable con el medio ambiente

1.6 Hipótesis

La interacción entre *clúster* de oro y nanopartículas metálicas recubiertas con SiO₂ producirá un aumento de la emisión luminiscente del *clústers*, lo que conducirá un incremento en la eficiencia óptica del Concentrador Solar Luminiscente.

1.7 Objetivo General

Mejorar la eficiencia óptica ($n_{\text{ópt}}$) de un Concentrador Solar Luminiscente.

1.8 Objetivos Específicos

1. Sintetizar *clústers* de oro y modelar computacionalmente sus propiedades ópticas.
2. Sintetizar y depositar nanopartículas metálicas recubiertas con SiO_2 y sin recubrimiento sobre matrices de vidrio y Plexiglás.
3. Estudiar la amplificación de la fluorescencia y tiempos de vida de los luminóforos en los ensambles creados.
4. Determinar y comparar la eficiencia óptica de los concentradores solares luminiscentes en presencia y ausencia de nanopartículas de oro.

2. Materiales y Métodos

2.1 Materiales

Solución de cloruro de oro (III) (HAuCl_4), citrato trisódico, clorhidrato de hidroxilamina, (3-aminopropil) trietoxisilano (APTES), silicato de sodio, AgNO_3 , etanol, amoníaco 30%, tetraetilortosilicato (TEOS), NaOH, cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA), poly(vinyl formal), metanol, borohidruro de sodio (NaBH_4), glutatión (GSH), agua Milli-Q, sustratos de vidrio (Corning ®) de dimensiones 25 mm x 25 mm x 1,7 mm y Plexiglás ® (PMMA) de dimensiones 24,7 mm x 24,7 mm x 2,7 mm.

2.2 Síntesis de *Clústers* de oro recubiertos con glutatión

Los *clústers* de oro (Au) se formaron a través de una ruta de síntesis utilizando metanol como disolvente, borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y glutatión (GSH) como agente protector y/o estabilizante. Para ello, se preparó 5 ml de una solución $1 \times 10^{-2} \text{M}$ de HAuCl_4 y se llevaron a baño de hielo. Posteriormente, a la solución de oro, se adicionaron 25 ml de metanol manteniendo en agitación por 5 minutos. Luego, se añadieron 50 mg de GSH y se agitó por otros 5 minutos. De forma paralela, se preparó una solución de NaBH_4 al 0,2% p/v en metanol y luego de transcurrido los 5 minutos de agitación, 5 ml de la solución de NaBH_4 fue agregada gota a gota a la solución que contiene el HAuCl_4 y el GSH y se, dejó reaccionar la mezcla por 5 minutos. Finalizando el proceso, se guardó la solución a 4°C por 24 horas para estabilizar la solución de los *clústers*.

2.3 Modelación computacional de *Clúster* de oro sintetizados

A partir de la caracterización con microscopía electrónica de transmisión, se determinó experimentalmente el tamaño promedio del *clúster* de oro, con este valor experimental, se propuso un *clúster* de oro estabilizado por los diferentes ligandos estabilizantes. En una primera etapa, se estudió a nivel del estado fundamental la estabilidad del *clúster* de oro y la energía de interacción con los ligandos propuestos en el estudio a nivel de Teoría de la Funcionalidad de la Densidad (TDF) a nivel B3LYP⁷⁹ con correcciones de dispersión del tipo Grimme (D3)⁸⁰. En una segunda etapa, se utilizaron cálculos de las geometrías de equilibrio del estado fundamental para estudiar los espectros de excitación. La energía de excitación se obtuvo utilizando el enfoque de la teoría de la perturbación dependiente del tiempo (TD)⁸¹, la que se basa en el método de aproximación de fase aleatoria (RPA). Los cálculos de TD no evalúan la división de la órbita de espín y los valores se promedian. Con este enfoque se identificó el estado singulete excitado y describió el proceso de fluorescencia asociado.

Los cálculos se realizaron utilizando el programa Turbomole 7.3⁸². El átomo de oro es descrito con 19 electrones de valencia (VE) usando la técnica de pseudopotencial (PP) cuasirelativista (QR) de tipo Stuttgart⁸³. Se usaron orbitales de polarización de tipo 2f en oro ($f = 0.20, 1.19$). Además, los átomos de C, N, O y S se tratarán a través de PP, utilizando conjuntos de bases de doble zeta con la adición de dos funciones de polarización de tipo d. Se utilizó un conjunto de base doble zeta más dos funciones de polarización de tipo p para el átomo de H.

2.4 Síntesis de Nanopartículas de oro

La síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) se realizó utilizando el método de Turkevich⁸⁴, donde se añadieron 100 ml de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al 0,01% p/v en un matraz Erlenmeyer. Esta solución es llevada a ebullición, y en este punto, rápidamente se agregó 1,0 ml de una solución de citrato de sodio al 1% p/v para continuar hirviendo la solución por 30 minutos. Luego se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente. Este procedimiento produce nanopartículas de 40 nm aproximadamente. Para crecer la nanopartícula y que produzca una mayor amplificación, se usó el siguiente procedimiento⁸⁵: En un matraz añadir 4 ml de la solución obtenida anteriormente y se adicionaron 53 ml de agua Milli-Q para, posteriormente, añadir 0,9 ml de citrato de sodio al 1% p/v y agitar durante 3 minutos. Luego, se agregaron HAuCl_4 al 1% p/v y se agitó por otros 8 minutos. Finalmente, se adicionaron gota a gota 1,4 ml de clorhidrato de hidroxilamina (10 mM) al matraz y se dejó agitando durante 1 hora.

2.5 Recubrimiento de Nanopartículas de oro con SiO_2

Para recubrir las nanopartículas de oro (AuNPs@SiO_2) se diluyeron con agua Milli-Q 15 ml de la solución coloidal sintetizada con anterioridad a 30 ml y se transfirió a un matraz. Se incorporaron 0,5 ml de APTES (0,5 mM) al matraz y se agito durante 20 minutos. Luego, se añadieron 2,8 ml de solución de silicato de sodio al 0,54% p/p a la solución coloidal y se agitó por 3 minutos a temperatura ambiente para, posteriormente, llevar el matraz a un baño de agua a 90°C y agitar durante 1 hora⁸⁵.

La solución coloidal resultante se transfirió a dos tubos Falcon de 15 ml y se centrifugaron durante 15 minutos. Finalmente, se decantó el sobrenadante para obtener las AuNPs@SiO₂.

2.6 Síntesis de Nanopartículas de plata

La síntesis de nanopartículas plata (AgNPs) se realizó mediante la metodología propuesta por Lee-Meisel⁸⁶, donde en un balón de 500 ml se disolvieron 90 mg de AgNO₃ en 490 ml de agua Milli-Q. Esta solución se llevó a ebullición y se adicionaron 10 ml de una solución de citrato de sodio 38,8 mM, manteniendo en ebullición durante 1 hora. Posteriormente, se realizó una selección de tamaño mediante el proceso de centrifugación, para lo cual la solución coloidal se transfirió a tubos Falcon de 15 ml y se centrifugaron a 1000 rpm durante 10 minutos, guardando el sobrenadante y eliminado el precipitado.

2.7 Recubrimiento de Nanopartículas de plata con SiO₂

Para recubrir las nanopartículas de plata (AgNPs@SiO₂) se usó la metodología reportada por S. Liu⁸⁷ modificando cantidades de volumen, TEOS y tiempo de centrifugación. En un matraz de aforo de 250 ml se adicionaron 45 ml de etanol, luego 1,25 ml de amoníaco al 30% y, por último, 9 ml del coloide centrifugado. La solución se homogenizó y se añadieron 300 µL de TEOS 40 mM, agitando vigorosamente la solución durante todo el procedimiento. Para terminar el proceso, la solución coloidal se dejó reposar durante 24 horas. Por último, el coloide obtenido se concentró, por lo que la solución fue

centrifugada a 5000 rpm por 40 minutos, eliminando el sobrenadante y recolectando el precipitado.

2.8 Depósito de Nanopartículas metálicas en sustratos de vidrio y Plexiglás.

Para el depósito de AuNPs, AuNPs@SiO₂, AgNPs y AgNPs@SiO₂ en los sustratos de vidrio y Plexiglás, se realizó una funcionalización de las matrices a utilizar. Para ello, tanto el vidrio como el Plexiglás se dejaron en agua regia durante 4 horas y luego se lavaron con abundante agua Milli-Q. Posteriormente, ambos sustratos se llevaron a una solución 1M de NaOH por 30 minutos, con la finalidad de que la superficie quede cargada negativamente. Transcurrido el tiempo, los sustratos son lavados rigurosamente con agua Milli-Q y depositados en una solución de un polímero catiónico al 1% p/v, polidialildimetilamonio (PDDA), durante 15 minutos para que la superficie de los sustratos quede cargada positivamente.

Realizada la funcionalización de los sustratos, se llevó a cabo el depósito de las nanopartículas de oro y plata. Para ello se agregaron, 400 µL de la solución coloidal correspondiente sobre los sustratos y se dejaron secar a temperatura ambiente para, posteriormente, añadir otros 400 µL de solución coloidal al reverso de cada sustrato.

2.9 Caracterización TEM-SEM-AFM

La caracterización del tamaño de los *clústers* de oro sintetizados se realizó a través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), en cambio, para la caracterización del tamaño y el recubrimiento de las nanopartículas metálicas en estudio se utilizó la técnica denominada microscopía electrónica de barrido (SEM) en la Unidad

de Microscopía Electrónica de la Universidad Austral de Chile. La técnica TEM permite proporcionar imágenes de alta resolución a partir de la interacción de un haz de electrones con la muestra. A partir de estas imágenes se puede determinar el tamaño, la forma y la distribución que existe en la muestra⁸⁸. Por otro lado, la técnica SEM también produce imágenes microscópicas escaneando la muestra mediante una proyección de un haz de electrones de alta energía, aunque, de una menor resolución que la técnica TEM⁸⁹. A medida que los electrones interactúan con la muestra originan distintos tipos de señales como, por ejemplo, electrones secundarios (BSE), electrones retrodispersados (EEB) y rayos X característicos, que serán detectadas y permitirán la formación de imágenes por parte del equipo⁹⁰. En este trabajo, las imágenes observadas corresponderán a las señales de electrones retrodispersados que se forman a partir de eventos de dispersión elástica, donde la trayectoria de los electrones primarios se desvía debido a la interacción con los núcleos de los átomos dentro de la muestra, lo que permitirá conocer información sobre la composición de la muestra en estudio. Las imágenes de electrones retrodispersados proporcionan información sobre la diferencia de material que existe en la muestra⁹¹.

Además, para la caracterización superficial de los sustratos realizados se utilizó la técnica microscopia de fuerza atómica (AFM), utilizando el equipo Witec Alpha 3000 (Facultad de Ciencias, Universidad de Chile) con un cantiléver de 75 kHz y una constante de fuerza de 10 N/m. Esta técnica otorga información cualitativa y cuantitativa sobre propiedades físicas como el tamaño, la morfología, la textura de la superficie y

rugosidad. Además, permite obtener información estadística como las distribuciones de tamaño, área de superficie y volumen⁹².

2.10 Depósito de *clústers* de oro y capa de FORMVAR en el ensamble

El sistema luminiscente correspondiente a los *clústers* de oro se incorporó sobre los sustratos de vidrio y Plexiglás cubiertos de las nanopartículas metálicas, mediante la adición de 400 μL de la solución del *clústers* y se dejaron secar a temperatura ambiente. Una vez que los sustratos junto a los *clústers* de oro se hayan secado, se incorporaron 6 capas de polivinilformal (FORMVAR) al 1% sobre cada sustrato mediante la técnica de spin-coating, añadiendo 500 μL de la solución de FORMVAR sobre la superficie en un programa de 1000 rpm por 30 segundos.

2.11 Determinación UV-Visible y Fluorescencia

Los espectros de extinción de las soluciones coloidales como de los sustratos se realizaron mediante la técnica de espectroscopía UV-Visible a través de un espectrofotómetro JACSO V-730 con un barrido de longitudes de onda desde 350 nm a 700 nm

La emisión luminiscente de las soluciones y los sustratos se midió en el espectrofotómetro de fluorescencia ISS Chronos DFD. En el caso de las muestras en sólido, se usó un compartimiento de muestra especial que permite ajustar el ángulo de la muestra con respecto al detector, alineando la cara o el borde de la muestra (figura 4). En todas las medidas se utilizó una fuente de excitación diodo láser de 405 nm y un filtro de corte de 435 nm para eliminar la radiación dispersada.

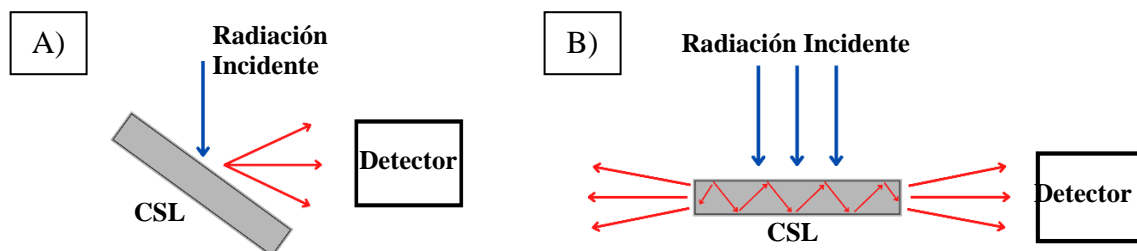


Figura 4. Representación esquemática de la medición de la fluorescencia. A) Superficie y B) Borde de sustrato⁹³.

2.12 Tiempo de vida

Las mediciones de tiempo de vida se realizaron con el equipo ISS Chronos DFD, el que utiliza el dominio de la frecuencia para obtener los tiempos de vida. En este experimento la muestra es excitada por una luz modulada sinusoidalmente a una determinada frecuencia. La respuesta fluorescente de la muestra se modula sinusoidalmente a la misma frecuencia, pero con un retardo en fase y parcialmente demodulada respecto a la excitación. Dicho cambio de fase y modulación van a caracterizar la respuesta armónica del sistema, a partir de lo cual se obtendrá los tiempos de decaimiento de la muestra fluorescente⁹⁴. Para los sustratos se utilizó la excitación de un diodo láser de 405 nm y una frecuencia de 1 KHz, en cambio, para la determinación del tiempo de vida del *clústers* sintetizado en solución se utilizó una excitación de 405 nm y una frecuencia de 5 KHz.

2.13 Medición de corriente generada en CSL

En los sustratos creados se midió la corriente generada para determinar la fotoestabilidad y eficiencia óptica que presentan los CSL al ser expuestos a una fuente de radiación

lumínica. Para llevar a cabo la medición, se creó un sistema conformado por una fuente de radiación MAX-350, que utiliza una lámpara de Xenón de 300W con un espejo de modulación UV-Vis del rango de 300 nm a 600 nm. Los sustratos se incorporaron a un portamuestra que contiene en el borde 5 fotodiodos en paralelo de Silicio OSRAM BPW 34, esto va conectado a un instrumento Gamry Interface 1000™ potentiostat/galvanostat/ZRA para medir la corriente generada. Un esquema simplificado sobre la medición de la corriente generada se muestra en la figura 5.

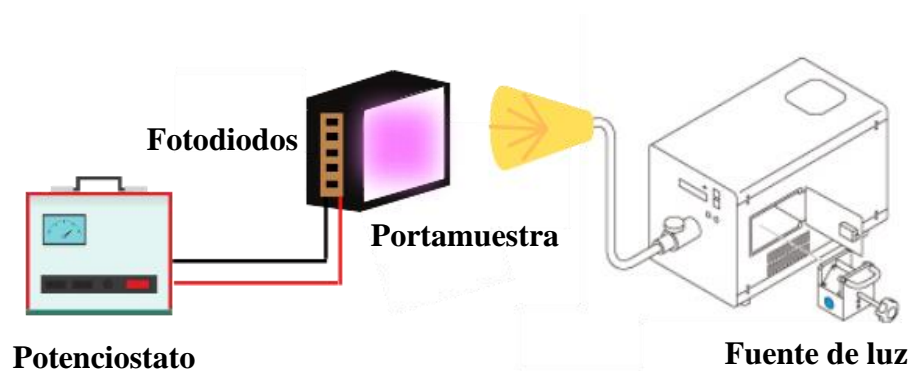


Figura 5. Esquema del sistema conformado para medir la corriente generada del CSL.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización de *clústers* de oro

La caracterización de los *clústers* de oro estabilizados con glutatión, AuNCs-GSH, se llevó a cabo mediante diferentes procedimientos, resumidos en una caracterización experimental y una teórica computacional. En la caracterización experimental, en primer lugar, se usó la espectroscopia UV-Visible y de fluorescencia para determinar los máximos de absorción y emisión que presenta el AuNCs-GSH sintetizado en solución. En segundo lugar, se analizó mediante espectros infrarrojos la estabilización del *clústers* con GSH, luego se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar el tamaño y detalles estructurales de los AuNCs-GSH. Posteriormente, para optimizar su rendimiento en un CSL, se realizó un estudio de la concentración óptima de los AuNCs-GSH que deben ser depositados sobre los sustratos, para ello, se midió la intensidad de emisión a diferentes concentraciones en el sustrato y luego se estudió el efecto de sellar la cara del sustrato donde se depositó el *clústers* con distintas capas de poly (vinyl formal) para minimizar la pérdida por escape de fotones.

La caracterización teórica computacional se realizó a través de un modelamiento del AuNCs-GSH estabilizado homogéneamente por los ligandos de GSH. Esto permitió obtener el espectro de absorción mediante el método de la teoría de funcionales de densidad (TDF) y determinar sus principales transiciones electrónicas.

3.1.1 Caracterización experimental

Los AuNCs-GSH se sintetizaron siguiendo el procedimiento detallado en la sección 2.2 del capítulo 2. Esta síntesis dio lugar a un precipitado color crema con una fluorescencia de color naranja bajo la iluminación de una lámpara UV, como se muestra en la figura 6-A. Además, se determinó que el máximo de extinción se encuentra en el rango de 340-400 nm, mientras que su emisión abarca el rango espectral de 450 a 800 nm con un máximo en 580 nm. La extinción de AuNCs-GSH dentro de 340-400 nm, se debe a transiciones HOMO→LUMO que surgen dentro de las subunidades del núcleo Au₁₃ del *clústers*, específicamente a transiciones intrabanda (sp→sp) y (d→sp)^{46,95}. El espectro de extinción y emisión de AuNCs-GSH se observa en la figura 6.

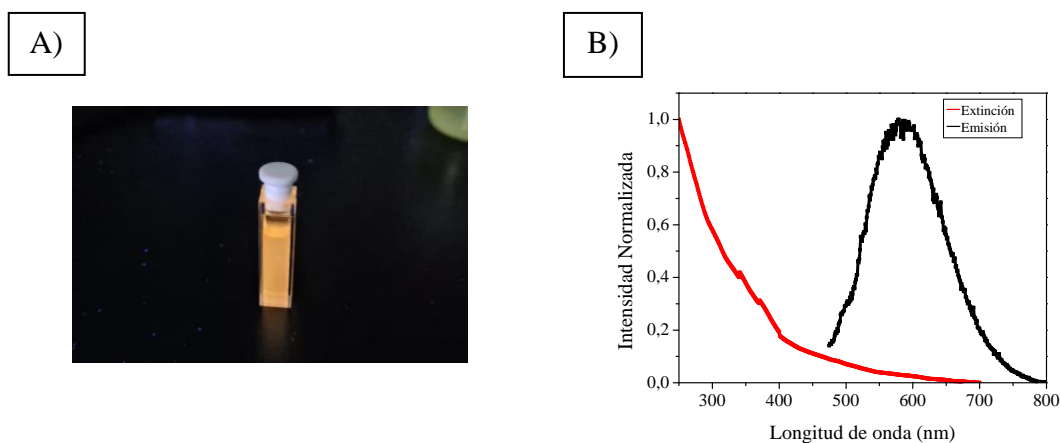


Figura 6. A) Solución de AuNCs-GSH bajo iluminación UV. B) Espectro de extinción y emisión de AuNCs-GSH en solución.

Adicionalmente, para confirmar que el AuNCs-GSH se encuentra estabilizado con glutatión se realizó un análisis mediante espectros infrarrojo del glutatión y del AuNCs-GSH sintetizado, como se muestra en la figura 7.

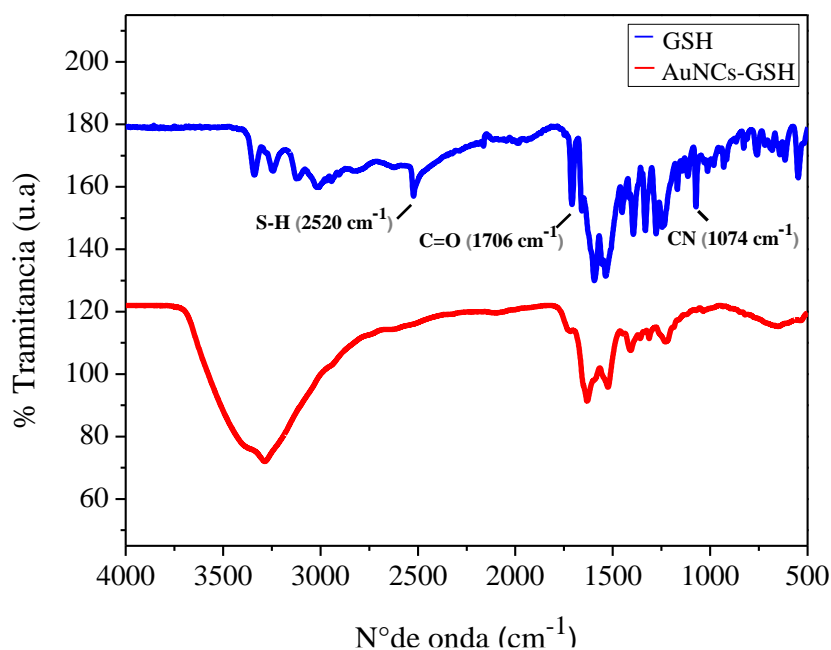


Figura 7. Espectro IR de polvo de GSH y del AuNCs-GSH.

De la figura 7 se observa en el espectro IR del GSH, distintas vibraciones correspondientes a los grupos funcionales que se encuentran en los aminoácidos que conforman la estructura del glutatión como es el glutamato, la cisteína y la glicina. Una frecuencia característica para (-C=O) a 1706 cm^{-1} , bandas anchas en torno a 1655 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} y 1532 cm^{-1} (simétrica -COO-), 1393 cm^{-1} (asimétrica -COO-), y 1279 cm^{-1} (-OH), lo que demuestra la presencia de -COOH en el espectro. En 1074 cm^{-1} se encuentra el pico perteneciente al grupo CN. Además, los picos alrededor de 3339 cm^{-1} a 3030 cm^{-1} (simétricos N-H y -OH) y 2520 cm^{-1} indican grupos -SH. Respecto al espectro IR del AuNCs-GSH, desaparece la vibración del grupo S-H en 2520 cm^{-1} , probablemente, como consecuencia de la formación de un enlace covalente entre Au y GSH. También, se observan bandas como (-C=O) a 1706 cm^{-1} , bandas anchas alrededor de 1631 cm^{-1} y

1529 cm^{-1} (simétrica -COO-), 1407 cm^{-1} (asimétrica -COO-) y 1228 cm^{-1} (-OH). En base a lo mencionado anteriormente, se observa que en el espectro IR del AuNCs-GSH hay un desplazamiento de algunas bandas con respecto a lo observado en el espectro del GSH lo que puede ser por la interacción entre los grupos funcionales del GSH con la superficie del AuNCs, de esta forma, se establece que el *clústers* de oro sintetizado se encuentra estabilizada por GSH.

El tamaño que presentan los AuNCs-GSH se estudió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), como se visualiza en la figura 8-A. Esta técnica permite obtener imágenes a partir de detección de los electrones transmitidos, provenientes de la interacción de un haz de electrones con la muestra en estudio como se mencionó en la sección 2.10 del capítulo 2.

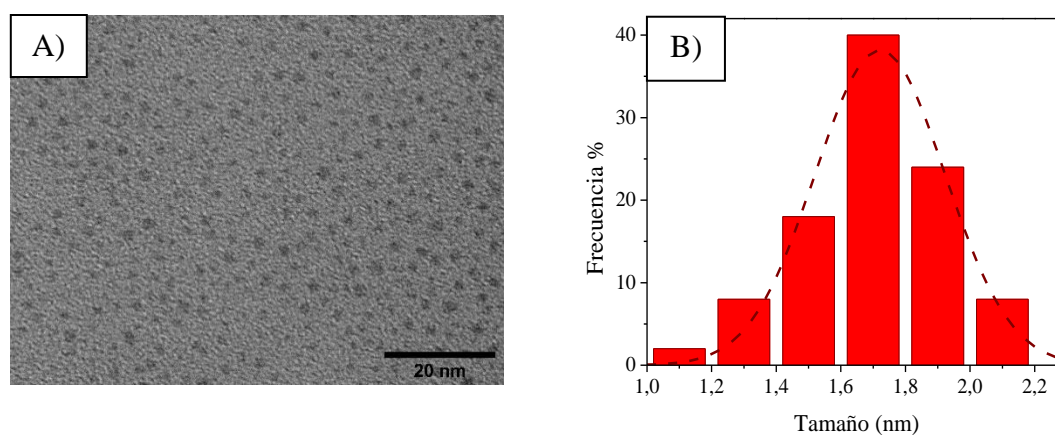


Figura 8. A) Imagen TEM AuNCs-GSH. B) Distribución de tamaño de AuNCs-GSH.

A partir de la imagen TEM de la figura 8-A se evidencia que los AuNCs-GSH presentan una forma esferoidal, además, mediante el software *Image j*, se construyó un histograma del tamaño que presentan los AuNCs-GSH, determinando que tienen un diámetro promedio de $1,7 \pm 0,16$ nm, como se observa en la figura 8-B.

Una vez sintetizados los AuNCs-GSH, se procedió al estudio de concentración óptima de AuNCs-GSH a ser depositado en los sustratos de Plexiglás y vidrio utilizados como CSL (sección 2.10 capítulo 2). El estudio se hace con el propósito de conocer cuál sistema es el que produce una mayor intensidad de emisión en el borde del sustrato y, por lo tanto, presenta mayor eficiencia óptica en el CSL. Para el depósito de los AuNCs-GSH, se utilizó la Drop casting, adicionando 400 μ L del AuNCs-GSH con sus respectivas concentraciones sobre sustratos de vidrio y se midió su respectiva intensidad de emisión en el borde del sustrato (figura 9). Además, se registraron fotografías de cada sustrato con AuNCs-GSH bajo iluminación UV (figura 10).

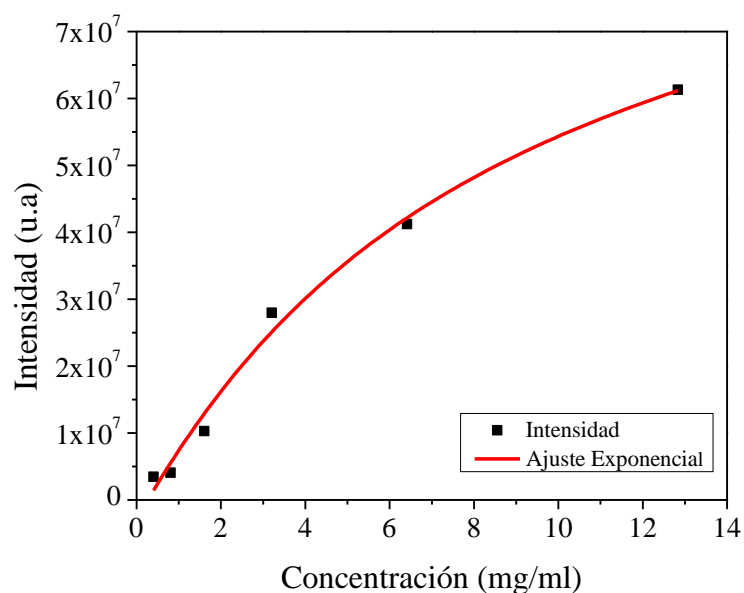


Figura 9. Intensidad de emisión de sustratos medidas en sus bordes a diferentes concentraciones de AuNCs-GSH.

Respecto a la figura 9, es posible evidenciar que a medida que aumenta la concentración de AuNCs-GSH depositada, la intensidad de emisión también se incrementa. Sin embargo, el aumento en intensidad sigue una función logarítmica, por lo que en cierto punto al aumentar la concentración no habrá aumento en la intensidad de emisión. Este punto corresponde aproximadamente a una concentración de 12,8 mg/mL, por lo que se seleccionó esta como la concentración óptima del AuNCs-GSH (figura 9 y 10-E). Además, cuando se deposita una concentración superior a 12,8 mg/mL, el recubrimiento no es homogéneo (figura 10-F), condición esencial para que un sistema sea utilizado en CSL.

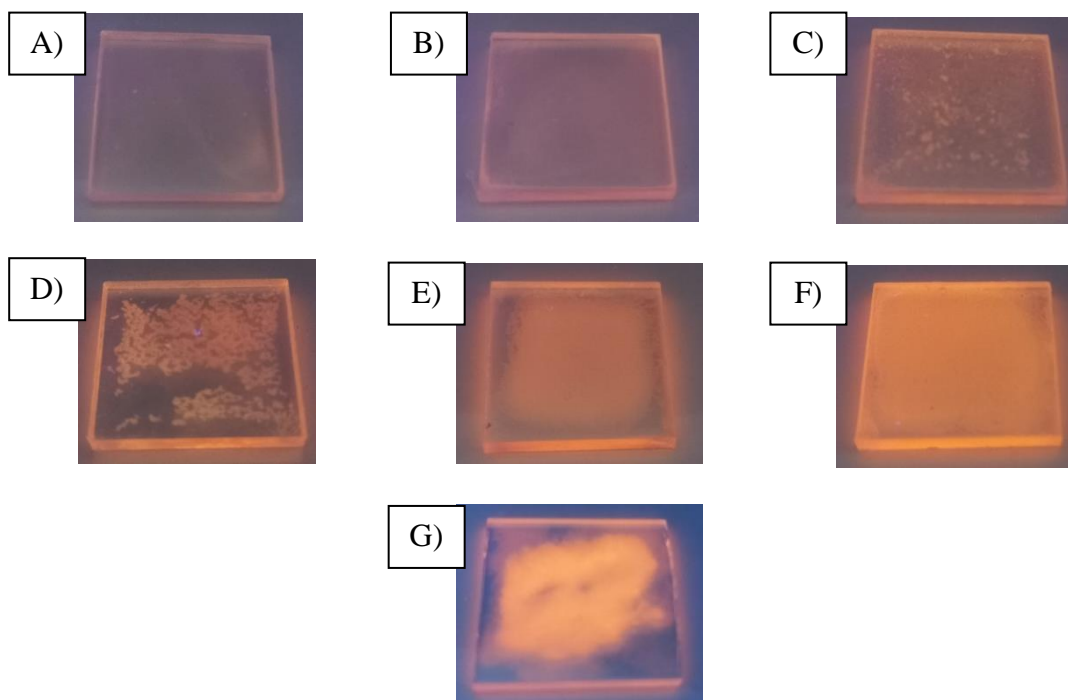


Figura 10. Fotografías bajo radiación UV de los sustratos con distintas concentraciones de AuNCs-GSH. A) 0,40 mg/ml. B) 0,80 mg/ml. C) 1,60 mg/ml. D) 3,2 mg/ml. E) 6,4 mg/ml. F) 12,8 mg/ml. G) 25,6 mg/ml.

Con la concentración óptima de AuNCs-GSH depositada sobre el sustrato de vidrio se determinó su espectro de extinción y emisión en el sólido. Ambos espectros se observan en la figura 11.

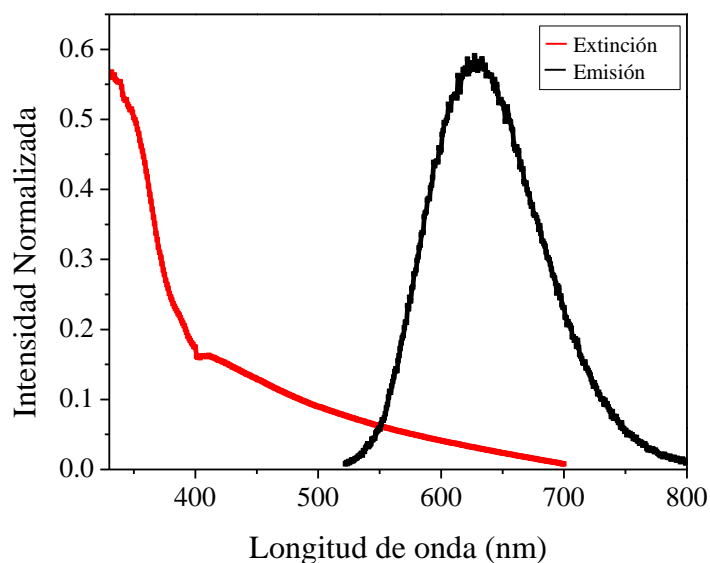


Figura 11. Espectro de extinción y emisión de AuNCs-GSH depositado en sustrato sólido. La intensidad de emisión fue determinada en uno de los bordes del sustrato.

En base a la figura 11 es posible determinar que la banda del espectro de extinción del AuNCs-GSH en sustrato sólido, comienza a absorber aproximadamente en 600 nm sin evidenciar claramente el máximo de absorción. Por otro lado, el máximo de emisión se encuentra en 596 nm.

Comparando el espectro de emisión del AuNCs-GSH en solución (figura 6-B) con respecto a la emisión cuando se encuentra en estado sólido o depositada sobre vidrio (figura 10), se evidencia que existe un desplazamiento del máximo de emisión desde 580 nm a 596 nm. Este desplazamiento hacia mayores longitudes de onda se explica en literatura mediante un acoplamiento electrónico entre las subunidades que conforman el *clústers* de oro cuando se deposita sobre una superficie⁹⁶.

Para evitar pérdidas de fotones por escape a través de las caras de los sustratos, el *clúster* fue sellado con el polímero transparente FORMVAR. Como el escape de fotones es dependiente del espesor de la capa de FORMVAR con la que se sellan los AuNCs, se decidió realizar un estudio de la cantidad de capas necesarias para producir el menor escape de fotones, lo que redundaría en un incremento de la eficiencia óptica del dispositivo. Este efecto puede ser medido a través del cambio en la intensidad de emisión que se produce al medir la luminiscencia del *clúster* en la cara del sustrato. Si hay menos pérdida de fotones, menor será la emisión por la cara del sustrato. Cada capa fue producida al depositar una solución de FORMVAR al 1% p/v a través de la técnica *spin coating*, en un programa de 1000 rpm por 30 segundos. Los resultados de este estudio se muestran en la figura 12.

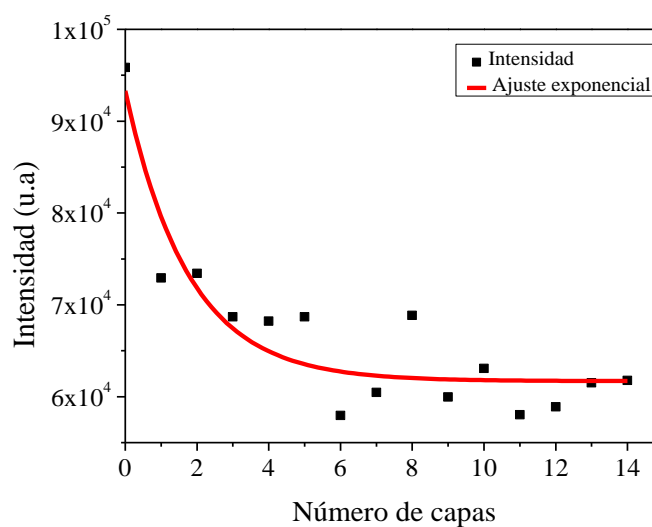


Figura 12. Intensidad de emisión de AuNCs-GSH medida en la cara del sustrato incorporando diferentes números de capas de FORMVAR.

En la figura 12, se determina que cuando no se añade ninguna capa de FORMVAR sobre el AuNCs-GSH depositado, la emisión superficial presenta una intensidad de $9,5 \times 10^4$ u.a aproximadamente. En cambio, al ir incorporando capas de FORMVAR se evidencia que la emisión de la cara superficial va disminuyendo, llegando a valores de $5,7 \times 10^4$ u.a. Esto demuestra la disminución de pérdida de fotones por la superficie de los sustratos y, por ende, un aumento de fotones que llegan a concentrarse a los bordes del sustrato con AuNCs-GSH. Además, a partir de un ajuste exponencial realizado a los datos se determinó que al añadir 6 capas de FORMVAR la intensidad de emisión se estabiliza, por lo tanto, es la cantidad de capas óptimas para usar en posteriores estudios. Cabe señalar que esta optimización debe ser mejorada en futuros trabajos ya que aún se están escapando una buena parte de los fotones del sistema.

3.1.2 Caracterización teórica

La caracterización teórica computacional del *clústers* de oro, se realizó utilizando el tamaño promedio de los AuNCs-GSH determinando a partir de la imagen TEM de la figura 8. A partir de esto, se estableció un modelo para describir el AuNCs-GSH trabajado experimentalmente.

La fórmula general de los *clústers* metálicos corresponde a $[M_x(SR)_y]^n$, donde M es el metal en estudio (Au, Ag, Pt o Cu), SR es un ligando estabilizador o protector de tipo tiolato, n es la carga que presenta el *clústers* la cual puede ser positiva (catión), negativa (anión) o neutra. Además, los subíndices x e y pertenecen al número de átomos del metal y ligandos tiolatos^{97,98}. De esta forma, se obtuvo la geometría utilizando modelos

desarrollados en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el método PBE en medio solvente. El modelo utilizado fue $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ en solvente metanol, correspondiente al *clústers* de Au_{25} aniónico, estabilizado con ocho ligandos distribuidos en forma homogénea de glutatión reducido para la optimización del tiempo. El Au_{25} tiene un núcleo de 13 átomos de oro en el centro del *clústers* que forma un icosaedro y se encuentra rodeado por 6 capas (-S-Au-S-Au-S-) en una disposición casi octaédrica. Su utilización en el modelo teórico se debe a que el tamaño que presenta el *clústers* metálico de Au_{25} es similar al obtenido experimentalmente, además, el espectro de extinción y emisión también son análogos a lo obtenido. (sección 3.1.1 capítulo 3)⁹⁹⁻¹⁰¹. En la figura 13-A se observa la estructura molecular del *clústers* utilizado.

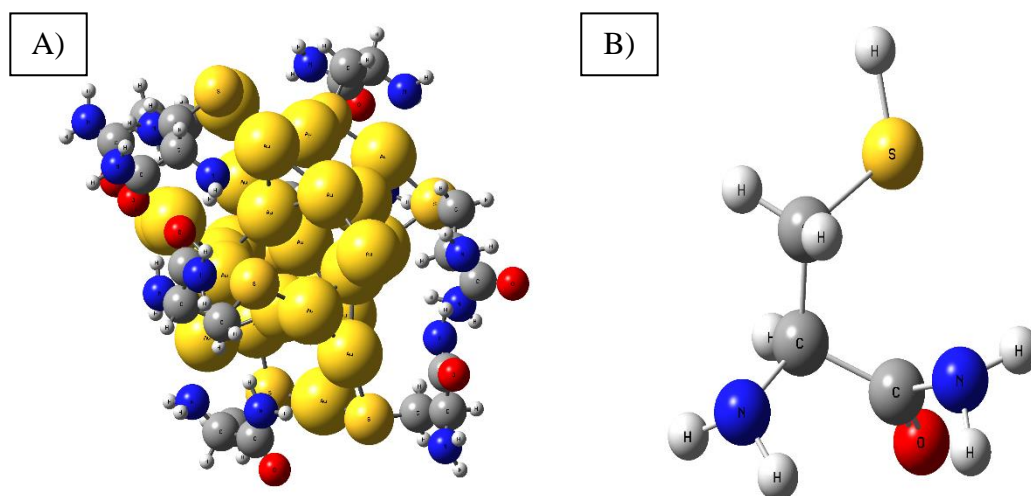


Figura 13. Estructura molecular A) $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$. B) Glutati3n reducido. Au es amarillo, C es gris, H es blanco, N es azul, S es amarillo y O es rojo.

A partir de la determinaci3n de la geometr3a molecular del *cl3sters* de oro en estado fundamental (figura 13-A), se puede observar que el glutati3n reducido ($\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2$)₈ estabiliza al Au_{25} mediante una interacci3n del 3tomo de azufre con los 3tomos de oro que se encuentran m3s externos, adem3s, el ligando tiende a cerrarse y cubrir al *cl3sters* de oro del exterior lo que demuestra lo mencionado en la secci3n 3.1.1 del presente capitulo, respecto a que 3tomos como el ox3geno y el nitr3geno ayudan a estabilizar el *cl3sters*. Por otro lado, a partir de la geometr3a obtenida se obtuvo el espectro de extinci3n de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ mediante el m3todo DFT, como se muestra en la figura 14.

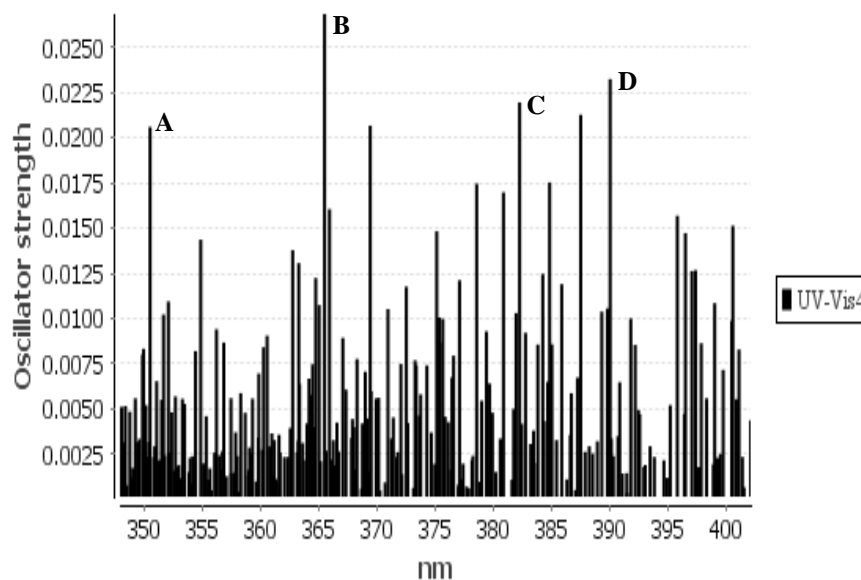


Figura 14. Espectro de extinción de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ en fase solvente de metanol.

En base a la figura 14, es posible determinar que existen distintas transiciones electrónicas en el $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ las cuales están descritas a través de la fuerza del oscilador (f) que es una medida análoga a la obtención de la absorbancia en un espectro de absorción experimental⁸¹. Sin embargo, existen cuatro transiciones que son más significativas las cuales están denominadas como A, B, C y D en la figura 14. A partir de estas transiciones electrónicas es posible obtener información sobre su composición a través de los orbitales de partida y llegada que están implicados en dicha transición. Además, de la figura 14 se obtiene información sobre la longitud de onda y fuerza del oscilador a la cual ocurre la transición. En la tabla 1 queda de manifiesto con más detalle dicha información.

Tabla 1. Transiciones energéticas más significativas del espectro UV-Visible de absorción de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ obtenidos por el método DFT.

$[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ PBE+Solvente			
Transición	λ (nm)	f	Composición
A	350	0,02059	343a→404a (50%) 397a→420a (24%)
B	365	0,02683	349a→404a (24%) 389a→411a (24%) 394a→412a (22%)
C	383	0,02196	399a→418a (50%) 388a→409a (20%) 358a→404a (24%)
D	390	0,02324	344a→403a (42%) 362a→404a (40%)

Respecto a la información en detalle de la tabla 1, se observa que las transiciones energéticas más significativas del espectro de extinción de $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ se encuentran dentro de un rango de 350-390 nm. Estos resultados son congruentes con lo observado experimentalmente para el AuNCs-GSH sintetizado, donde el *clústers* comenzaba a absorber en torno a los 500 nm y presentaba un máximo de extinción entre 340-400 nm, sección 3.1.1 del presente capítulo.

Conociendo estas transiciones es posible, a partir de la estructura electrónica, determinar la composición de la transición, es decir, que orbitales de partida y llegada están implicados. De esta manera, para $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ se evidencia en la tabla 1 el porcentaje de contribución que caracteriza a cada una de las transiciones A, B, C y D, adicionalmente, en la figura A1-A4 del apéndice, se muestran gráficamente las

principales transiciones electrónicas. A partir de los datos de la tabla 1 y lo observado en las figuras A1-A4, es posible inferir que prácticamente todos los orbitales, tanto de partida como de llegada, corresponden a una transición intrabanda oro-oro. En contraste, el azufre de los ligandos contribuye muy poco en las transiciones quedando de manifiesto que su función es estabilizar o proteger al *clústers*.

3.2 Caracterización de nanopartículas metálicas

La caracterización de las nanopartículas metálicas sintetizadas se realizó a través de varios procedimientos. En primer lugar, se usó la espectroscopía UV-Visible para obtener los espectros de extinción de las soluciones coloidales, con la finalidad de analizar los cambios que se producen en el plasmón de resonancia de las nanopartículas con y sin recubrimiento de SiO₂. En segundo lugar, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para obtener información sobre la distribución de tamaño y detalles estructurales que presentan las nanopartículas metálicas.

Una vez incorporadas las nanopartículas en los sustratos de Plexiglás y vidrio (sección 2.8), se caracterizaron por espectroscopía UV-Visible para analizar los cambios al pasar desde el coloide al sustrato y por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para conocer la morfología del ensamble creado como, por ejemplo, su rugosidad.

3.2.1 Caracterización de nanopartículas de oro

En la figura 15 se muestra el espectro de extinción de las soluciones coloidales de AuNPs y AuNPs@SiO₂. El plasmón de resonancia de las AuNPs tiene un máximo situado en 551 nm, mientras que las AuNPs@SiO₂ tienen un máximo en 554 nm. El

desplazamiento del máximo de absorción hacia mayores longitudes de onda, al recubrir las nanopartículas con SiO_2 , se explica mediante la dependencia que presenta el plasmón de resonancia de las nanopartículas a la constante dieléctrica del medio circundante, tal como se mencionó en la sección 1.4. En el caso de las nanopartículas sin recubrir, el medio circundante corresponde al citrato trisódico, compuesto utilizado para estabilizar a las nanopartículas, que tiene una constante dieléctrica que ronda un valor de $2,3^{102,103}$. En cambio, en las nanopartículas recubiertas el medio circundante corresponde al dióxido de silicio (SiO_2) que posee una constante dieléctrica con un valor aproximado de $2,8^{104}$. En literatura se ha descrito que al aumentar la constante dieléctrica de medio circundante, el plasmón se desplaza hacia mayores longitudes de onda, tal como se observa en este trabajo.

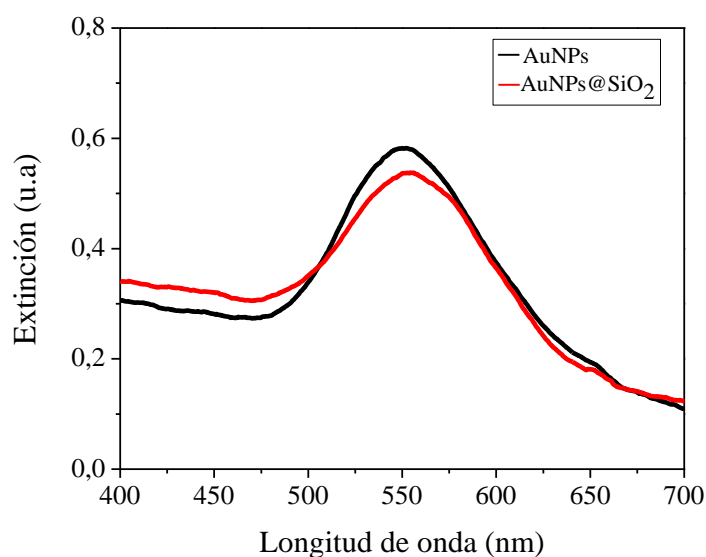


Figura 15. Espectro de extinción de una solución coloidal de AuNPs y AuNPs@SiO₂.

El cambio del plasmón de resonancia y, por lo tanto, del espectro de extinción de las nanopartículas, puede ser analizado cualitativamente a través de un leve cambio de color de la solución coloidal. En la figura 16 se muestran las soluciones coloidales de AuNPs y AuNPs@SiO₂, a misma absorbancia. Ambas soluciones coloidales presentan un color lila, sin embargo, AuNPs presenta una tonalidad más oscura que AuNPs@SiO₂.



Figura 16. Fotografía de las nanopartículas de oro en soluciones coloidales. Izquierda AuNPs, derecha AuNPs@SiO₂.

Para analizar el tamaño de las nanopartículas y el espesor del recubrimiento con SiO₂, se estudiaron las soluciones coloidales de oro mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), utilizando los electrones retrodispersados para generar la imagen, lo que permite diferenciar distintos materiales de la muestra (capítulo 2, sección 2.9). La figura 17 muestra las imágenes SEM de las AuNPs y AuNPs@SiO₂, el histograma de tamaño de las nanopartículas y el histograma del grosor del recubrimiento con SiO₂.

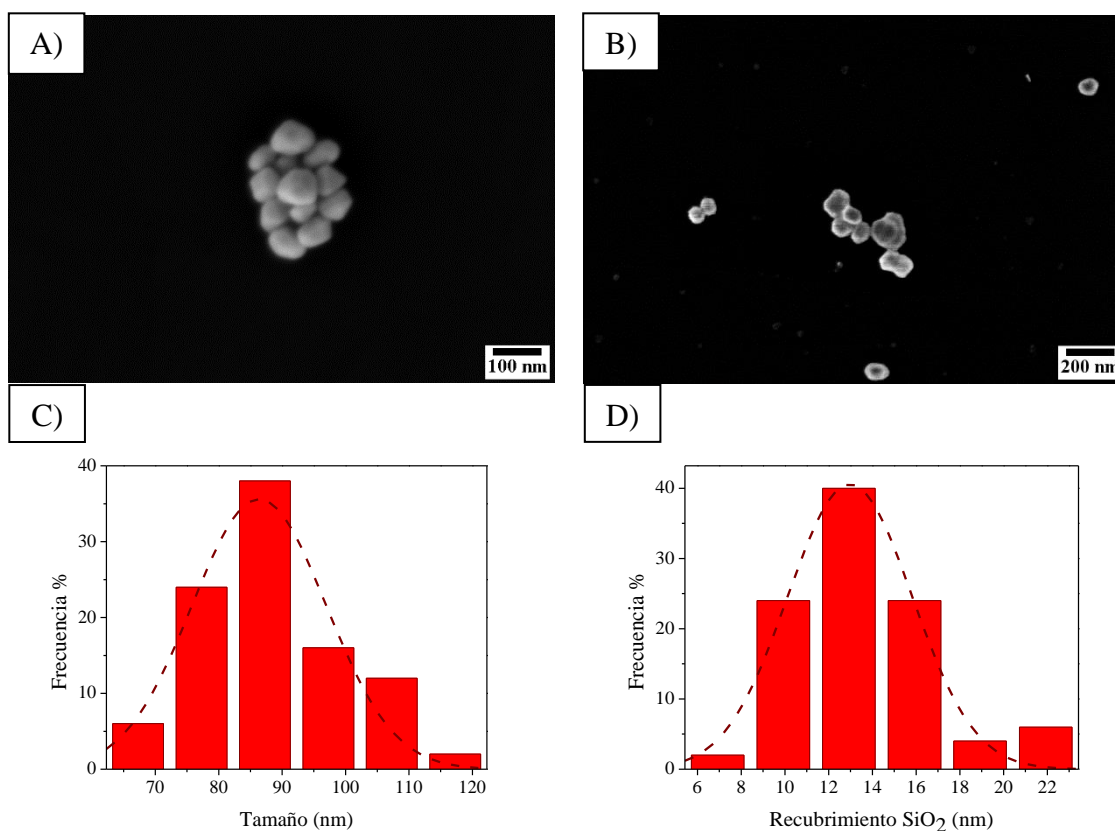


Figura 17. a) Imagen SEM de AuNPs. b) Imagen SEM de AuNPs@SiO₂. c) Distribución de tamaño de AuNPs@SiO₂. d) Distribución de espesor de recubrimiento en AuNPs@SiO₂.

A partir de la figura 17-A y 17-B se puede evidenciar que las AuNPs y AuNPs@SiO₂ presentan, en su mayoría, una forma esferoidal. Además, al hacer la comparación entre ambas imágenes, se observa claramente el recubrimiento con SiO₂ en las AuNPs@SiO₂, el cual se manifiesta como un halo blanco alrededor de las nanopartículas.

Utilizando el *software Image j*, se construyó un histograma de tamaño de las nanopartículas (figura 17-C) y un histograma del grosor del recubrimiento (figura 17-D),

donde se determinó que las nanopartículas de oro sintetizadas tienen un tamaño promedio de 86 nm y el espesor del recubrimiento por dióxido de silicio es de 13 nm aproximadamente.

Luego de sintetizar las nanopartículas de oro, éstas se depositaron en sustratos de vidrio y Plexiglás (sección 2.8 capítulo 2), utilizados como CSL. La figura 18 muestra una fotografía de las AuNPs y AuNPs@SiO₂ en los dos sustratos

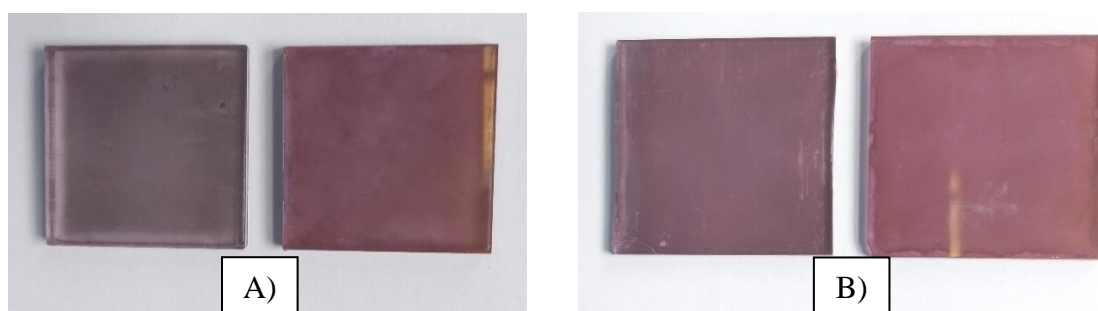


Figura 18. Fotografía de las nanopartículas de oro en sustratos de A) Plexiglás y B) vidrio. Izquierda AuNPs, derecha AuNPs@SiO₂.

Para el caso de las AuNPs se observa un cambio de color desde un rosa oscuro en la solución coloidal (figura 16) hacia un color morado en los sustratos de Plexiglás y vidrio. En cambio, en AuNPs@SiO₂ se mantiene un color rosa oscuro desde la solución coloidal a los sustratos de Plexiglás y vidrio. Esto se explica por la estabilidad extra que le otorga el recubrimiento con SiO₂, tal como se señaló en el capítulo 1.

Para dar cuenta de estos cambios visuales de forma más detallada, se registraron los espectros de extinción de AuNPs y AuNPs@SiO₂ en vidrio y Plexiglás, resultados que se muestran en la figura 19.

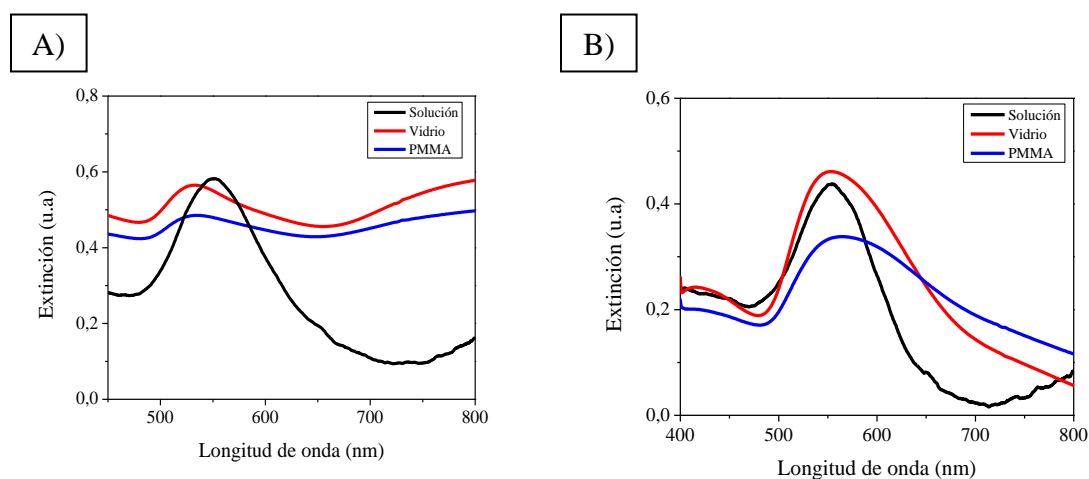


Figura 19. Espectro de extinción de nanopartículas en solución, sustrato de Plexiglás y sustrato de vidrio. A) AuNPs. B) AuNPs@SiO₂.

A partir de los espectros de extinción indicados en la figura 19, se puede observar que para las AuNPs (figura 19-A) el máximo del plasmón de resonancia se desplaza 18 nm hacia menores longitudes de onda al pasar desde la solución coloidal a los sustratos de Plexiglás y vidrio. Esto, de acuerdo con la teoría de Mie¹⁰⁵, se debe a un cambio en la constante dieléctrica del medio circundante, ya que en el caso de la solución coloidal el medio circundante corresponde al citrato trisódico que presenta una constante dieléctrica de 2,3 y cuando se depositan las AuNPs en los sustratos sólidos, el medio circundante corresponde al aire que tiene una constante dieléctrica de 1,0. Además, otro efecto evidenciado es la aparición de una nueva banda en el espectro de extinción de las AuNPs cuando son depositadas en los sustratos sólidos. Esta banda está centrada aproximadamente en 800 nm. Una de las explicaciones por las que se produce este efecto, corresponde a la oxidación o degradación¹⁰⁶ de las AuNPs al ser depositadas en sustratos de Plexiglás y vidrio, lo que redundaría en un cambio en el espectro de extinción

y, por lo tanto, en la coloración de las nanopartículas. Otra explicación corresponde a un cambio en la geometría⁹³ de las AuNPs al ser depositadas sobre los sustratos sólidos.

A diferencia de las AuNPs, el máximo del plasmón de resonancia para las AuNPs@SiO₂ (figura 19-B) se mantiene en 554 nm tanto al pasar de la solución coloidal a los sustratos de Plexiglás y vidrio. Además, en el espectro de extinción en los sustratos no aparecen nuevas bandas, por lo que se puede inferir que, al pasar de un medio a otro, las AuNPs@SiO₂ no se oxidan o degradan ni tampoco pierden su forma. Estos dos hechos demuestran lo mencionado anteriormente, sobre la estabilidad extra que le otorga el recubrimiento con dióxido de silicio a las nanopartículas de oro.

3.2.2 Caracterización de nanopartículas de plata

Para las nanopartículas de plata se siguió el mismo procedimiento que para las de oro. La figura 20 muestra el espectro de extinción de las soluciones coloidales de AgNPs y AgNPs@SiO₂. El plasmón de resonancia de AgNPs tiene un máximo situado en 435 nm, en cambio, para AgNPs@SiO₂ el máximo se encuentra en 453 nm aproximadamente. La razón del desplazamiento del plasmón de resonancia hacia mayores longitudes de onda se debe al cambio en el valor de la constante dieléctrica del medio circundante, tal y como se especificó en la sección 3.2.1 sobre las nanopartículas de oro. El desplazamiento del máximo del plasmón de resonancia debido al recubrimiento es mayor en las nanopartículas de plata (18 nm) en comparación a las nanopartículas de oro (3 nm). Esto se debe principalmente a las características intrínsecas del material del que está construida la nanopartícula, específicamente de las distintas funciones dieléctricas

del oro y la plata^{107,108}. Además, se puede descartar que este mayor desplazamiento se deba al grosor del recubrimiento, ya que prácticamente el grosor de la capa de SiO₂ es el mismo para el oro y la plata (Figura 17 y Figura 22).

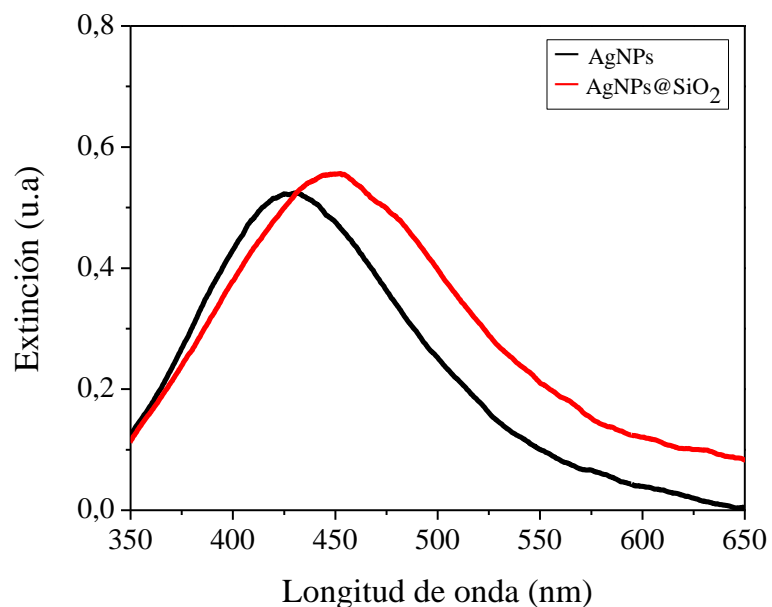


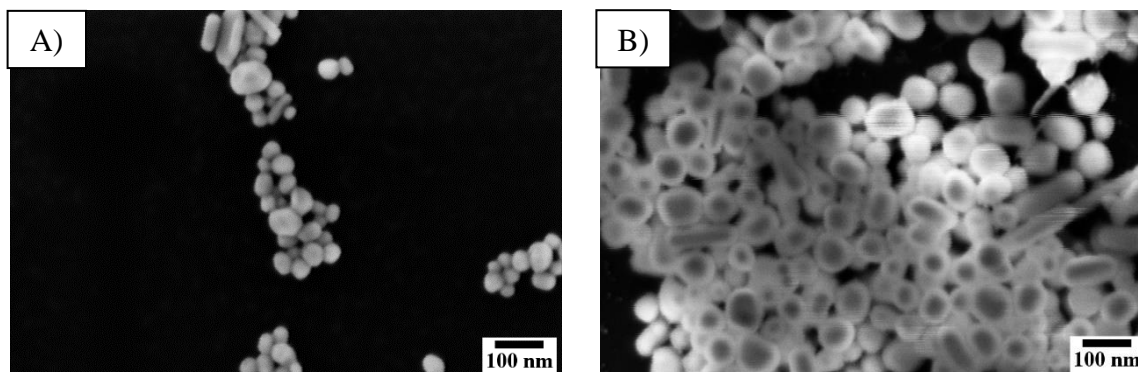
Figura 20. Espectro de extinción de una solución coloidal de AgNPs y AgNPs@SiO₂.

El desplazamiento del plasmón de resonancia desde AgNPs a AgNPs@SiO₂ hacia mayores longitudes de onda, se puede describir cualitativamente a través de un cambio de color de las nanopartículas de plata. En la figura 21 se muestran las nanopartículas de plata AgNPs y AgNPs@SiO₂ en solución coloidal a una misma absorbancia. Se observa que AgNPs tienen un color amarillo, mientras que AgNPs@SiO₂ adquieren un color caramelo.



Figura 21. Fotografía de las nanopartículas de plata en solución coloidal. Izquierda AgNPs y derecha AgNPs@SiO₂.

El análisis del tamaño que presentan las nanopartículas de plata sintetizadas y el espesor del recubrimiento con SiO₂ se realizó mediante microscopía de barrido electrónica (SEM), como se muestra en la figura 22. Como se mencionó anteriormente, esta técnica permite evidenciar la composición que presentan las AgNPs en comparación con las AgNPs@SiO₂.



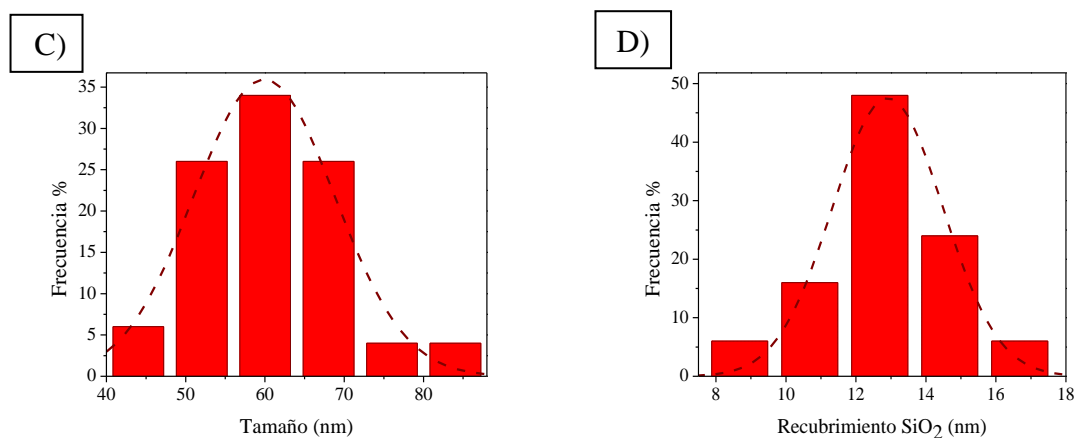


Figura 22. A) Imagen SEM de AgNPs. B) Imagen SEM de AgNPs@SiO₂. C) Distribución de tamaño de AgNPs@SiO₂. D) Distribución de espesor de recubrimiento en AgNPs@SiO₂.

Observando la figura 22-A y 22-B se comprueba que existe un recubrimiento de las nanopartículas de plata, lo cual se determina en la figura 22-B como un círculo más brillante rodeando a las nanopartículas de plata que son representadas como una zona más oscura. Además, este recubrimiento contribuye en disminuir la aglomeración de las nanopartículas. Por otro lado, con las imágenes SEM se determina que las nanopartículas de plata sintetizadas presentan una forma esferoidal en su gran mayoría y que la síntesis lleva a cabo también la formación de nanobarras.

A partir de las imágenes SEM tomadas y utilizando el *software Image j*, se determinó la distribución de tamaño que presentan AgNPs y el espesor del recubrimiento del SiO₂. El promedio del diámetro de las AgNPs es 61 nm (figura 22-C) y el espesor promedio del SiO₂ es 12 nm (figura 22-D).

Luego de caracterizar las soluciones coloidales se siguió con el depósito de nanopartículas de plata (AgNPs y AgNPs@SiO₂) sobre sustratos de Plexiglás y vidrio (sustratos para los CSL) utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.8. Estos ensambles se muestran en la figura 23.

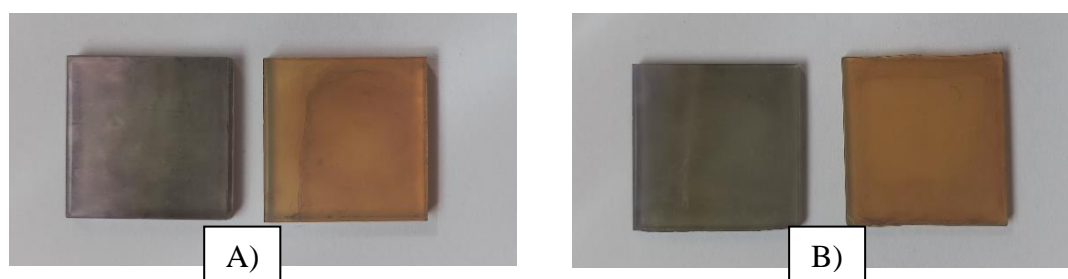


Figura 23. Fotografía de las nanopartículas de plata en sustratos de A) Plexiglás y B) vidrio. Izquierda AgNPs, derecha AgNPs@SiO₂.

En el caso de las AgNPs se observa un cambio en la coloración desde una tonalidad amarilla para la solución coloidal (figura 21) a un color gris en los sustratos de Plexiglás y vidrio. En cambio, para AgNPs@SiO₂ tanto en solución como en sustratos de Plexiglás y vidrio, se mantiene una coloración amarilla lo que demuestra la estabilidad extra de las nanopartículas de plata al presentar un recubrimiento con dióxido de silicio al igual que en el caso de las nanopartículas de oro recubiertas.

Nuevamente, para estudiar los cambios en profundidad en el plasmón de resonancia de las nanopartículas de plata, se registraron los espectros de extinción en los diferentes sustratos y se compararon con el espectro de extinción de la solución coloidal. Estos resultados se muestran en la figura 24.

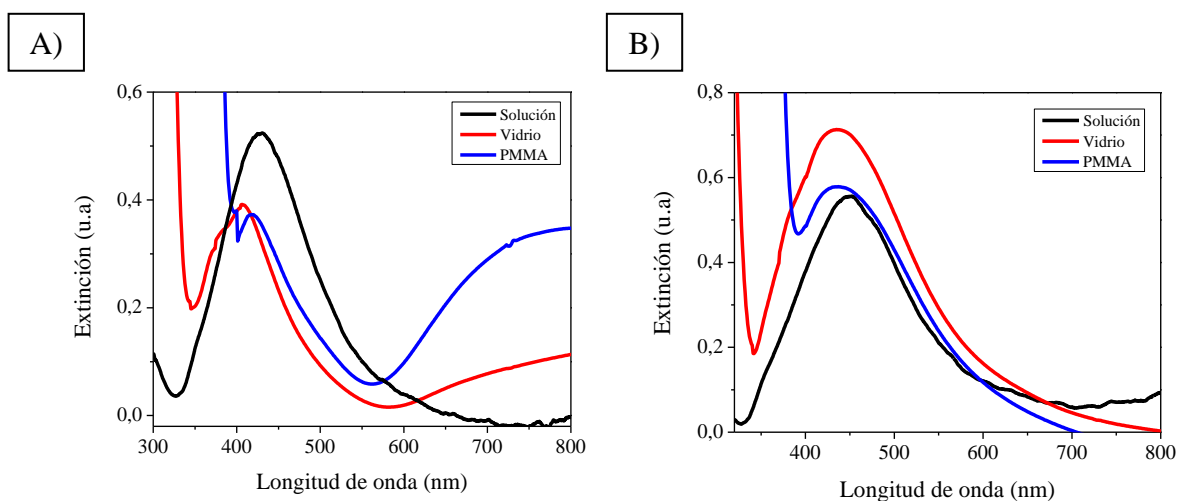


Figura 24. Espectro de extinción de nanopartículas en solución, sustrato de Plexiglás y sustrato de vidrio. A) AgNPs. B) AgNPs@SiO₂.

A partir de la figura 24, donde se observan los espectros de extinción para las nanopartículas de plata (AgNPs y AgNPs@SiO₂), se evidencia que para el caso de las AgNPs existe un desplazamiento del plasmón de resonancia de 28 nm hacia menores longitudes de onda al ir desde la solución coloidal a los sustratos sólidos. La razón del desplazamiento se debe al cambio en la constante dieléctrica del medio circundante, tal y como se explicó para las AuNPs en la sección 3.2.1 del presente capítulo. En este caso, también se observa la aparición de una banda en el espectro de extinción sobre los 800 nm al depositar las AgNPs en sustratos sólidos. Una explicación a este efecto es la degradación u oxidación¹⁰⁶ de las nanopartículas cuando son depositadas sobre los sustratos, lo cual se corrobora con un cambio de color desde amarillo-verdoso en la solución coloidal a gris en los sustratos, ver figura 23. No obstante, también puede ser por un cambio en la geometría⁹³ de las AgNPs cuando son depositadas en los sustratos

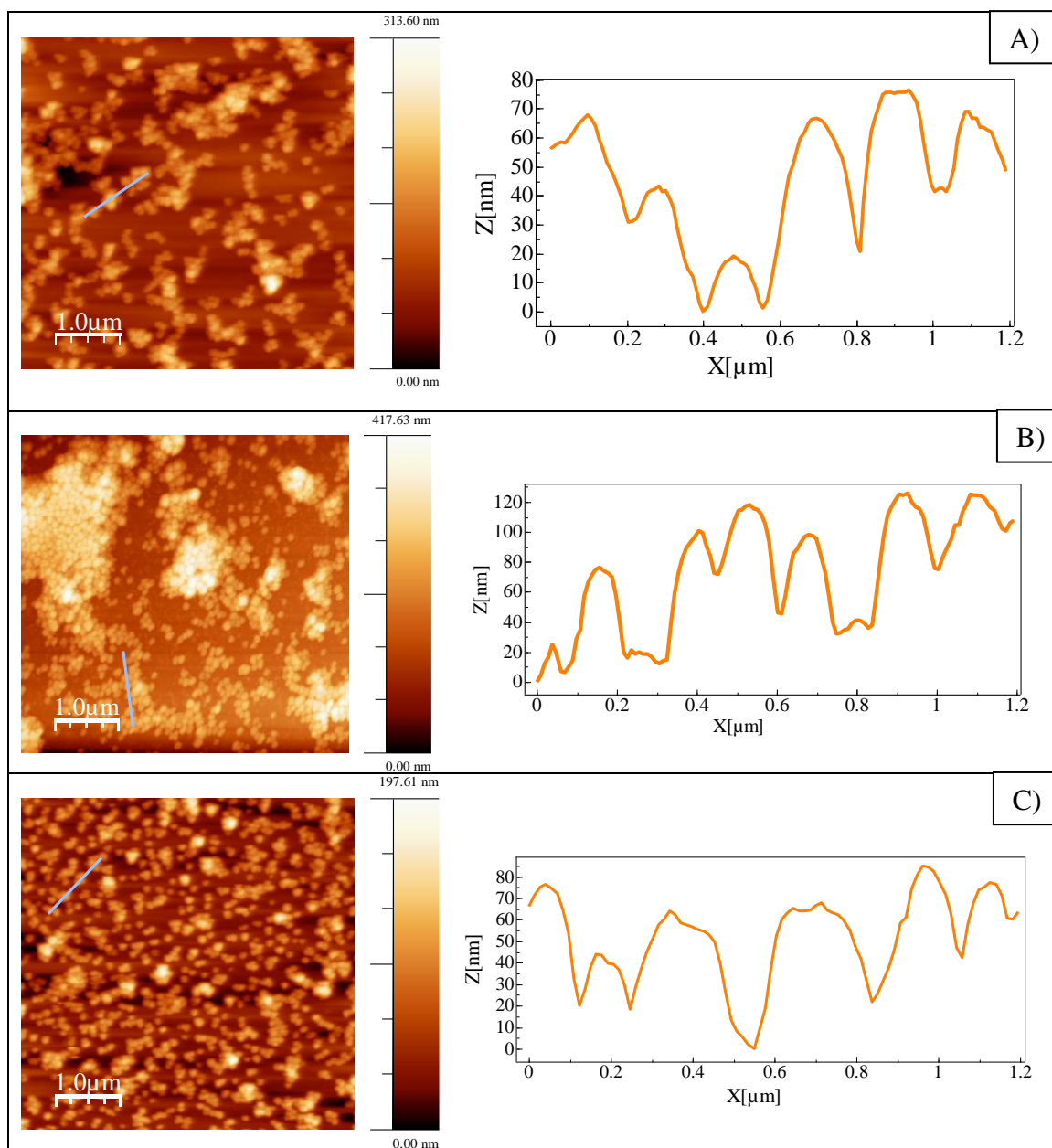
pasando desde una forma esferoidal a oblato achatado como se detallará en la sección 3.2.3.

Por otro lado, en el caso de las AgNPs@SiO₂ (figura 24-B) no existe un cambio significativo en el desplazamiento del plasmón de resonancia en los distintos medios. Además, en el espectro de extinción no se evidencian otras bandas del plasmón de resonancia, lo que demuestra la estabilidad que presentan las nanopartículas de plata al ser recubiertas con SiO₂ frente a sucesos de degradación, oxidación o cambios en la estructura.

3.2.3 Caracterización superficial de sustratos mediante AFM

A los sustratos de Plexiglás y vidrio junto a las nanopartículas metálicas depositadas, se les realizó una caracterización de la superficie mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM), como se mencionó en la sección 2.9. El análisis de las imágenes AFM (5 μm x 5 μm) obtenidas, se realizó mediante el uso del *software* WSxM 4.0, lo que permitirá estudiar la rugosidad que presenta la superficie de cada sustrato y la variación de altura y ancho de base de las nanopartículas en un rango específico.

Los primeros sustratos estudiados fueron las nanopartículas de oro (AuNPs y AuNPs@SiO₂) en Plexiglás y vidrio, como se muestran en la figura 25.



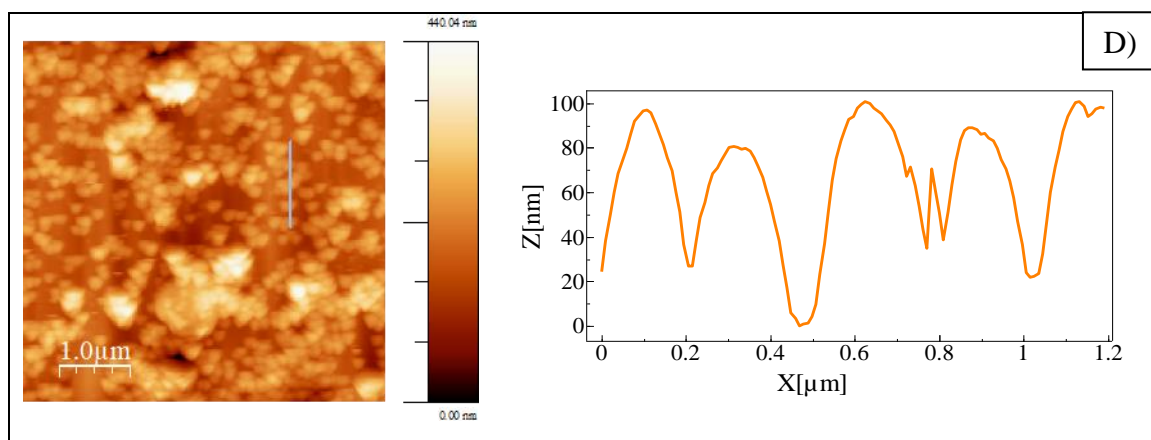


Figura 25. Micrografía AFM y perfil de altura de la superficie. A) AuNPs en sustratos de Plexiglás. B) AuNPs@SiO₂ en sustratos de Plexiglás. C) AuNPs en sustratos de vidrio. D) AuNPs@SiO₂ en sustratos de vidrio.

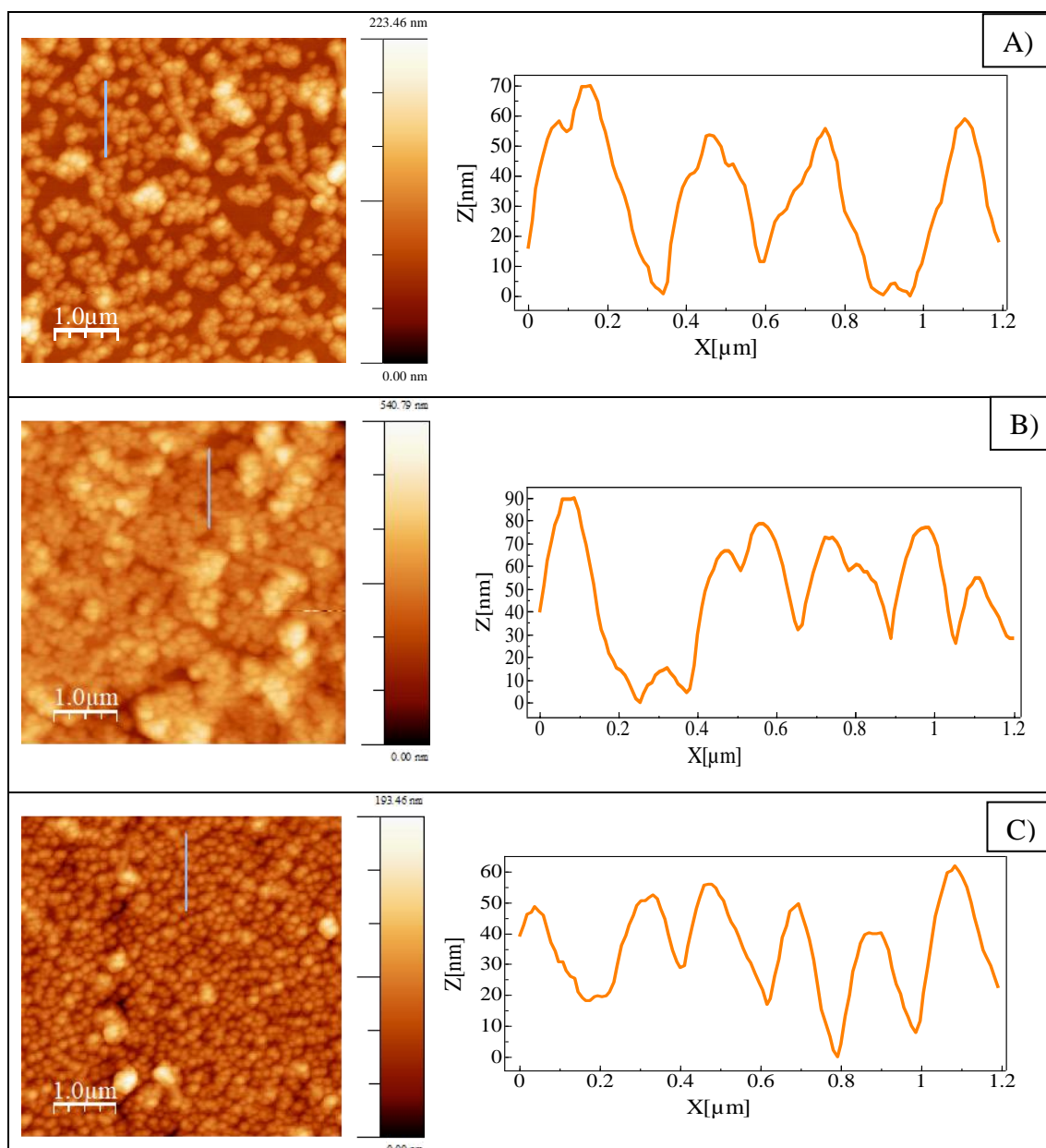
A partir de las micrografías de AFM y sus perfiles de altura, se evidencia una diferencia de forma entre AuNPs y AuNPs@SiO₂, siendo las primeras más achatadas que las segundas. Esto se evidencia por la menor altura que poseen las AuNPs y un mayor ancho de base. Para aclarar este punto, la tabla 2 muestra la altura y base promedio de cada nanopartícula en los dos sustratos y la relación de aspecto que estas poseen.

Tabla 2. Altura promedio y ancho de la base de los distintos sustratos realizados.

Medio	Sustrato	Altura promedio (nm)	Ancho de base promedio (μm)	Relación de aspecto
Plexiglás	AuNPs	42,4	210	4,95
	AuNPs@SiO ₂	95,4	140	1,47
Vidrio	AuNPs	68,9	200	2,90
	AuNPs@SiO ₂	88,8	210	2,36

A partir de la tabla 2 queda en evidencia que las AuNPs quedan más achatadas en los sustratos de vidrio y Plexiglás en comparación a las AuNPs@SiO₂. Esto corrobora lo manifestado anteriormente en esta tesis en términos de la estabilidad extra que le otorga el SiO₂ a la nanopartícula. Además de ser un estabilizador y protector contra la degradación u oxidación de la nanopartícula, permite que esta no se deforme tan notoriamente al pasar desde la solución coloidal al sólido, lo que mantiene sus propiedades plasmónicas. Cabe señalar, que como se mencionó en la sección 3.2.1 del presente capítulo, la aparición de nuevas bandas en el espectro de extinción de las nanopartículas sin recubrir puede originarse por el cambio de forma de la nanopartícula, resultado que queda demostrado con las imágenes AFM. Otro efecto que produce el recubrimiento es que no permite la aglomeración de las nanopartículas para generar una nanopartícula de mayor tamaño. Como se observa principalmente en la figura 25-B, las AuNPs@SiO₂ se encuentran muy cercanas entre sí, pero no pierden su individualidad, mientras que en el caso de las AuNPs se observan aglomerados de mayor tamaño.

De la misma manera que las nanopartículas de oro, se realizó una caracterización AFM de las nanopartículas de plata al ser depositadas sobre sustratos de Plexiglás y vidrio, como se muestra en la figura 26.



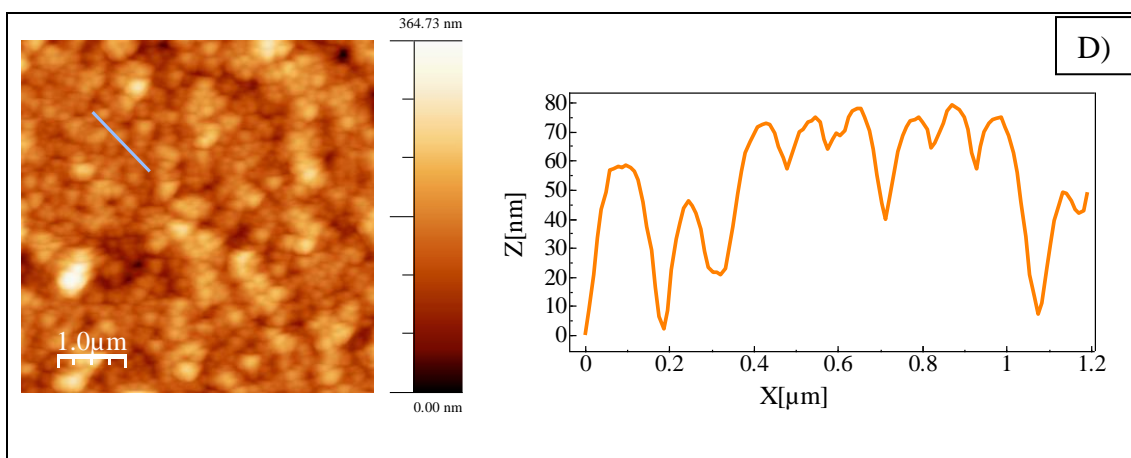


Figura 26. A) Micrografías de AgNPs en sustratos de Plexiglás. B) Micrografías de AgNPs@SiO₂ en sustratos de Plexiglás. C) Micrografías de AgNPs en sustratos de vidrio. D) Micrografías de AgNPs@SiO₂ en sustratos de vidrio.

Al igual que para las nanopartículas de oro, se observa que las AgNPs son más achatadas que las AgNPs@SiO₂. Esto queda demostrado por los parámetros de altura, base y relación de aspecto que se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Altura promedio y ancho de la base de los distintos sustratos realizados.

Medio	Sustrato	Altura promedio (nm)	Ancho promedio (μm)	Relación de aspecto
Plexiglás	AgNPs	59,60	240	4,02
	AgNPs@SiO ₂	64,33	140	2,18
Vidrio	AgNPs	52,11	190	3,65
	AgNPs@SiO ₂	67,40	140	2,10

Los resultados y conclusiones que se pueden obtener de la tabla 3 son análogos a los explicados con las nanopartículas de oro, es decir, el recubrimiento con SiO₂ le da una estabilidad extra a la nanopartícula, lo que produce que la forma en que quedan en los sustratos sea más parecida a la solución coloidal en comparación a las nanopartículas de plata sin recubrir. Esto explica por qué no hay un cambio en el plasmón de resonancia al pasar del coloide al sustrato para el caso de las nanopartículas recubiertas, mientras que para la sin recubrir el plasmón cambia por el cambio de forma que se produce en la nanopartícula. Finalmente, las AgNPs@SiO₂ no forman aglomerados y quedan más individuales en los sustratos, al igual que AuNPs@SiO₂.

Un parámetro importante para la aplicación de los ensamblados creados en CSL tiene que ver con la rugosidad que poseen los sustratos. Si la matriz tiene una rugosidad alta, existe la posibilidad que fotones se escapen del CSL, disminuyendo la eficiencia óptica del dispositivo. Por lo tanto, se midió la rugosidad de todos los ensamblados creados (figuras 25 y 26) y se comparó con el vidrio y el Plexiglás sin nanopartículas (figura A5 y A6). Para ello, se utilizó el software Wxsm 4,0 y se calculó la rugosidad cuadrática media¹⁰⁹ de cada muestra. La rugosidad cuadrática media está definida matemáticamente como:

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

En donde, R_q corresponde a la rugosidad cuadrática media, z_i a la altura en el punto i y $\langle z \rangle$ la altura media del perfil, definida en la ecuación 3 como:

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

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 4.

Tabla 4. Datos de la rugosidad cuadrática media (R_q) en los distintos sustratos.

Medio	Sustrato	R_q (nm)
Plexiglás	Plexiglás	2,5
	AuNPs	55,5
	AuNPs@SiO ₂	59,5
	AgNPs	26,7
	AgNPs@SiO ₂	54,4
Vidrio	Vidrio	0,4
	AuNPs	32,5
	AuNPs@SiO ₂	40,6
	AgNPs	20,3
	AgNPs@SiO ₂	40,6

En primera instancia, a partir de los datos obtenidos de la tabla 4, se observa que la superficie del sustrato Plexiglás sin nanopartículas depositadas presenta una R_q de 2,5 nm, en cambio, el sustrato de vidrio un valor de 0,4. Esta diferencia en la rugosidad superficial de los sustratos se debe a que el Plexiglás no fue elaborado para fines ópticos presentando mayor rugosidad que el vidrio. Por otra parte, esta diferencia en R_q se mantiene cuando las nanopartículas metálicas con y sin recubrimiento de SiO₂ se depositan sobre la superficie de los sustratos, siendo mayor en los sustratos de Plexiglás junto a las nanopartículas que en los sustratos de vidrio.

Respecto a los sustratos con el depósito de las nanopartículas metálicas recubiertas con SiO_2 y sin recubrimiento, es posible determinar que tanto en los sustratos de Plexiglás y vidrio, cuando se deposita AuNPs@SiO_2 o AgNPs@SiO_2 la superficie presentan mayor rugosidad (R_q) en comparación a cuando se deposita AuNPs o AgNPs . Este suceso es relevante porque mediante el depósito de AuNPs@SiO_2 y AgNPs@SiO_2 sobre los sustratos de Plexiglás y vidrio, se estudiará el efecto de la amplificación de la luminiscencia mencionado en la sección 1.4 del capítulo 1. Entonces una mayor rugosidad o menor suavidad en la superficie de dichos sustratos, permite un mayor escape de los fotones emitidos por las moléculas luminiscentes a través de la superficie de la matriz transparente^{20,110,111}, que en este caso correspondería al Plexiglás y vidrio. Consecuentemente, se concentraría una menor cantidad de fotones en los bordes del CSL para ser convertidos en energía eléctrica por la celda fotovoltaica.

Debido a lo mencionado anteriormente, se deben buscar metodologías que permitan disminuir la pérdida de fotones debido a la rugosidad superficial de los sustratos. En este seminario de título, se utiliza el depósito de capas de FORMVAR sobre la superficie de los sustratos, como se explica con más detalle en la sección 3.1 del presente capítulo.

3.3 Amplificación de la luminiscencia y tiempos de vida

En esta sección se estudió, en primer lugar, el efecto de las nanopartículas metálicas depositadas en sustratos de Plexiglás y vidrio sobre la intensidad de la luminiscencia de los *clústers* de oro cuando son incorporados sobre la superficie de estos sustratos. La

medición de la fluorescencia se realizó empleando la técnica de iluminación frontal y en un borde del CSL creado (sección 2.11 capítulo 2).

Las mediciones de fluorescencia a realizar consisten en:

-*Clústers* de oro depositados en la superficie de sustratos de Plexiglás y vidrio sin nanopartículas.

-*Clústers* de oro en sustratos de Plexiglás y vidrio con nanopartículas sin recubrimiento.

-*Clústers* de oro en sustratos de Plexiglás y vidrio con nanopartículas recubiertas SiO_2 .

En segundo lugar, se determinaron los tiempos de vida de los *clústers* de oro en solución y cuando son depositados sobre los diferentes sustratos de Plexiglás y vidrio.

A cada uno de los sustratos se le incorporaron seis capas de FORMVAR para realizar las mediciones de fluorescencia y tiempo de vida, de acuerdo con lo mencionado en la sección 3.1.1 del capítulo 3.

3.3.1 Amplificación en la emisión del *clústers* de oro en distintos sustratos

Para determinar el efecto de amplificación que proporcionan las nanopartículas metálicas sobre la fluorescencia de los *clústers* de oro sintetizados, se deben crear los sistemas CSL. Por ello, a los sustratos de Plexiglás y vidrio que contienen las nanopartículas metálicas de oro y plata (sección 3.2.3 capítulo 3), se le añadió la concentración óptima de 12,8 mg/ml del *clústers* de oro mediante la Drop casting (sección 3.1.1 capítulo 3). Posteriormente, se incorporaron las seis capas de FORMVAR sobre cada una de las superficies de los sustratos.

Para cuantificar la capacidad de las nanopartículas de oro y plata de amplificar la emisión luminiscente del AuNCs-GSH en los sustratos sólidos, se utilizó el factor de amplificación (F.A.). Para determinar este factor de amplificación, experimentalmente se realiza el cociente entre la intensidad de emisión de AuNCs-GSH en presencia de nanopartículas (I_{F-NPS}) con la intensidad de emisión de AuNCs-GSH en ausencia de nanopartículas metálicas (I_F), como se especifica en la ecuación 4. Además, el F.A. se calculó en la superficie y borde de los sustratos en estudio, como se especificó en la sección 2.11 del capítulo 2.

$$F.A. = \frac{I_{F-NPS}}{I_F} \quad (4)$$

La intensidad de emisión de cada uno de los sustratos se determinó a partir de los espectros de emisión. Para ello, se calculó el área bajo la curva de estos espectros, obteniendo la intensidad total de emisión del sistema. La figura 27 y 28 muestra los espectros de emisión de AuNCs-GSH sobre AgNPs, AgNPs@SiO₂ y directamente sobre el vidrio y el Plexiglás como ejemplo. Los espectros de emisión de las mediciones restantes se encuentran en el capítulo 6, figuras A-7 a A-12. Los factores de amplificación de cada CSL se muestran en la tabla 5.

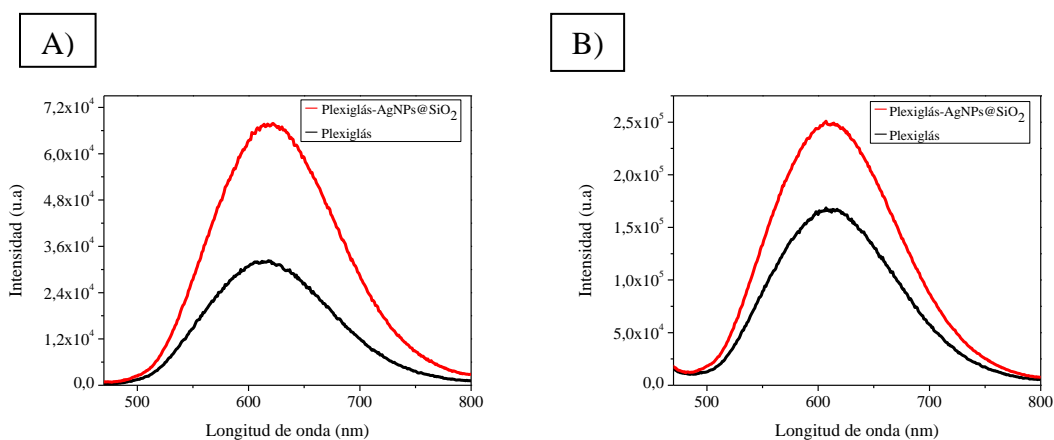


Figura 27. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AgNPs@SiO₂. a) Medición en el borde del sustrato. b) Medición en la cara del sustrato.

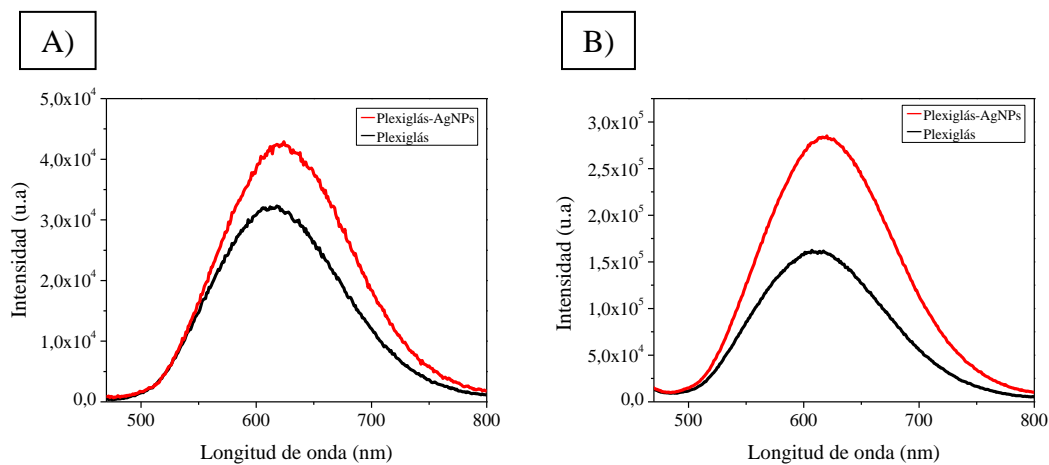


Figura 28. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AgNPs. a) Medición en el borde del sustrato. b) Medición en la cara del sustrato.

Tabla 5. Factor de amplificación cuantificados en la superficie y borde de cada uno de los sustratos.

Medio	Sustrato + AuNCsGSH	F.A. borde	F.A. cara
Plexiglás	AuNPs	0,7	1,1
	AuNPs@SiO ₂	1,2	1,4
	AgNPs	0,8	1,8
	AgNPs@SiO ₂	2,1	1,6
Vidrio	AuNPs	1,0	1,5
	AuNPs@SiO ₂	1,5	1,5
	AgNPs	1,3	2,5
	AgNPs@SiO ₂	2,9	2,6

De los datos presentados en la tabla 5, se puede evidenciar que en los sustratos de Plexiglás y vidrio cuando se depositan AuNPs@SiO₂ y AgNPs@SiO₂ el factor de amplificación, en la superficie y borde de ambos sustratos, es mayor que cuando se depositan AuNPs y AgNPs. Este efecto se explica porque el recubrimiento con SiO₂ permite que exista una separación entre las nanopartículas metálicas y AuNCs-GSH, evitando la transferencia de energía entre ellos y lo que provocaría una disminución de la intensidad de emisión debido a procesos no radiativos adicionales⁴⁸. Además, en ambos sustratos sólidos al comparar AuNPs@SiO₂ con AgNPs@SiO₂, se determinó que las AgNPs@SiO₂ presentan un mayor F.A. Esto se debe a que las AgNPs@SiO₂ poseen un campo eléctrico de amplificación mayor a AuNPs@SiO₂¹¹². Además, se puede descartar que la distancia de separación entre nanopartícula y AuNCs-GSH sea un parámetro que influya en la amplificación al comparar ambos sistemas, ya que como se observó en la sección 3.2.1 y 3.2.1, el recubrimiento posee el mismo grosor para AuNPs@SiO₂ y AgNPs@SiO₂.

Los factores de amplificación determinados en la superficie de cada sustrato (tabla 5) dejan de manifiesto que, aunque se incorporen seis capas de FORMVAR para sellar la superficie de los CSL, aún existen pérdida de fotones. Inclusive en algunos sustratos la amplificación es mayor cuando se mide en la cara en comparación con la amplificación en el borde. Por lo tanto, tal como se mencionó en el capítulo 3.1.1, se deben generar metodologías que permitan mejorar el atrape de fotones y, por lo tanto, que aumenten la eficiencia óptica del CSL. En literatura se han utilizado espejos reflectores y alineación de sistemas luminiscentes para producir este efecto^{20,30,113}.

Otro aspecto interesante que se observa al comparar los espectros de emisión con y sin nanopartículas es el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del máximo de emisión cuando AuNC-GSH se encuentran sobre la superficie nanoestructurada. Este efecto se denomina Modificación del Perfil Espectral (SPM, por sus siglas en inglés) y da cuenta del mecanismo de amplificación, el cual puede ser producido por un campo eléctrico cercano (Near Field) o un campo eléctrico lejano (Far Field). El mecanismo por el cual ocurre la amplificación, por lo tanto, es dependiente de la separación nanopartícula-luminóforo. En nuestro caso, la separación es aproximadamente 12 nm, distancia en la cual compiten los dos procesos. Cuando el mecanismo ocurre debido al campo eléctrico lejano, la emisión del luminóforo interacciona con la nanopartícula produciendo una dispersión que se encuentra a una longitud de onda distinta del fotón que incidió. Esto explica el corrimiento batocrómico en el espectro de emisión. Cuando el mecanismo es dominado por el campo eléctrico cercano, no se observa un corrimiento del espectro de emisión. En general, la amplificación debida por el campo eléctrico

cercano es mayor a la del campo eléctrico lejano. Teniendo en cuenta esto, podemos analizar los resultados de amplificación. En el caso de las AgNPs y AgNPs@SiO₂ el desplazamiento espectral en promedio es 14 nm y su amplificación es mayor que AuNPs y AuNPs@SiO₂, que producen un desplazamiento del máximo de emisión de 40 nm en promedio, por lo tanto, podemos decir que para AuNPs y AuNPs@SiO₂ el mecanismo de amplificación es dominado por el campo eléctrico lejano y que para AgNPs y AgNPs@SiO₂ el mecanismo es dominado por el campo eléctrico cercano¹¹⁴⁻¹¹⁶.

3.3.2 Tiempo de vida

Como se ha abordado en las secciones anteriores las nanopartículas metálicas modifican las propiedades luminiscentes de los luminóforos, amplificando su intensidad de emisión y desplazando el máximo de emisión de su espectro. Además, dado que existe una interacción entre nanopartícula y luminóforo, la cinética de desactivación del estado excitado del luminóforo se modifica, lo que se traduce en un cambio en sus tiempos de vida y su rendimiento cuántico.

En un sistema luminiscente sin la presencia de nanopartículas metálicas, la desactivación del estado excitado puede deberse, de forma simplificada, a procesos radiativos y no radiativos, tal como lo muestra el diagrama de la figura 29. Desde el punto de vista experimental el tiempo de vida y el rendimiento cuántico se definen por las ecuaciones 5 y 6.

$$\tau_0 = \frac{1}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \quad (5)$$

$$Q_0 = \frac{\kappa_r}{\kappa_r + \kappa_{nr}} \quad (6)$$

Donde κ_r y κ_{nr} corresponden a la constante de desactivación radiativa y no radiativa, respectivamente.

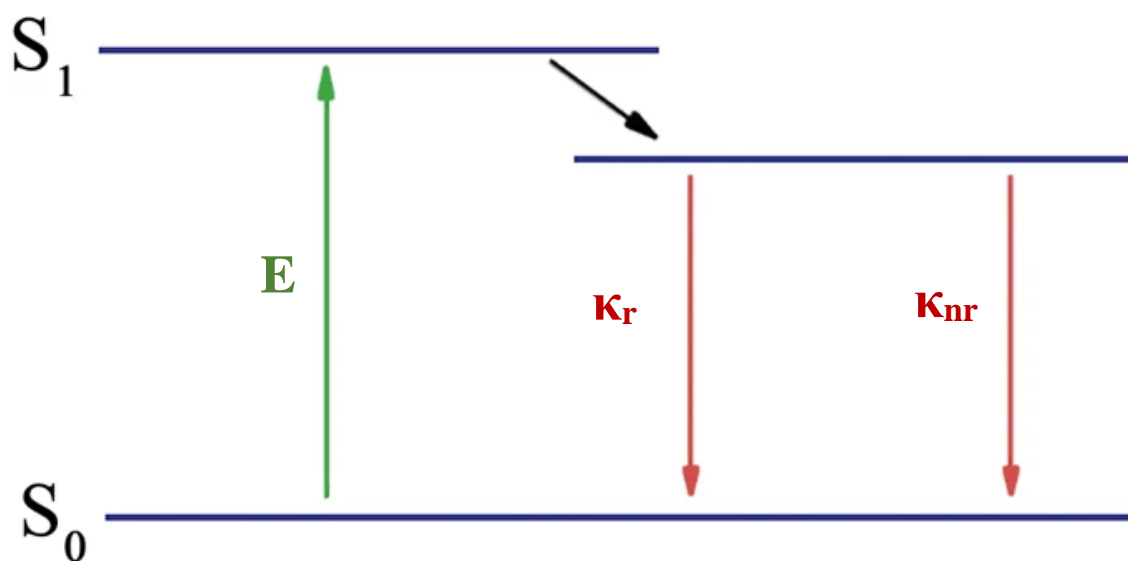


Figura 29. Diagrama simplificado de la desactivación de la fluorescencia de un sistema luminescente en ausencia de nanopartículas metálicas¹¹⁷. **E** corresponde a la constante de velocidad de activación, κ_r constante de desactivación radiativa y κ_{nr} constante de desactivación no radiativa.

Por otro lado, cuando el luminóforo interactúa con las nanopartículas metálicas, se presentan otras vías de excitación y de desactivación para este. Estos procesos se muestran en el diagrama de la figura 30.

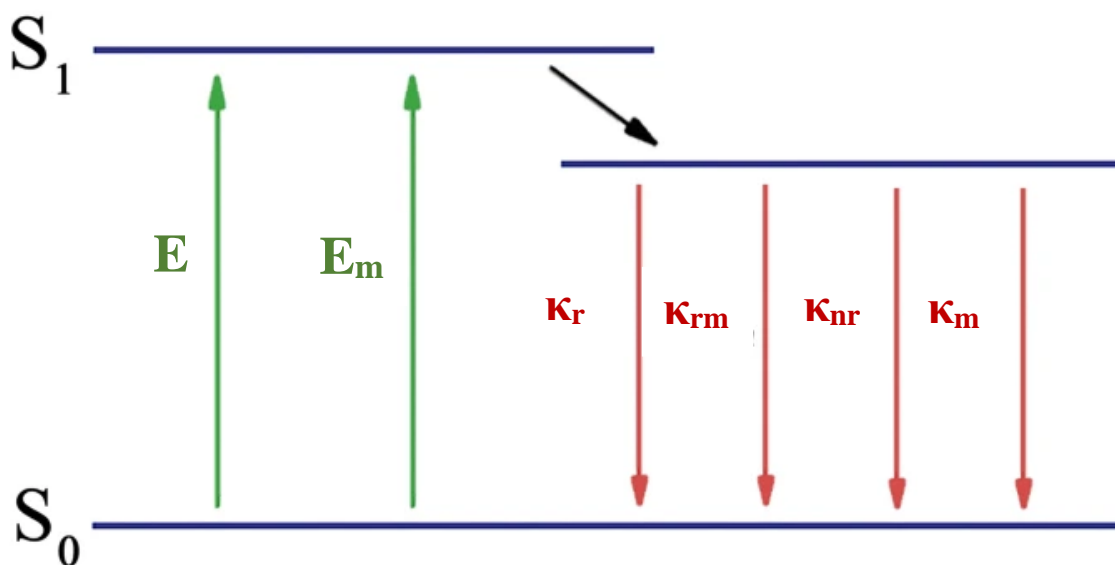


Figura 30. Diagrama simplificado de la desactivación de la fluorescencia de un sistema luminescente en presencia de nanopartículas metálicas¹¹⁷.

Por lo tanto, las ecuaciones que definen al tiempo de vida y al rendimiento cuántico cambian, quedan de la siguiente forma: ^{118,119}

$$\tau_m = \frac{1}{\kappa_r + \kappa_{rm} + \kappa_{nr}} \quad (7)$$

$$\eta_y = \frac{\kappa_r + \kappa_{rm}}{\kappa_r + \kappa_{rm} + \kappa_{nr}} \quad (8)$$

Donde \mathbf{E}_m corresponde a la constante de velocidad de activación, $\mathbf{\kappa}_{rm}$ es la constante de desactivación radiativa y $\mathbf{\kappa}_m$ la constante de desactivación no radiativa, todas asociadas a la presencia de nanopartículas metálicas.

Dado que en la ecuación 7 se adiciona un término en el denominador, generalmente los tiempos de vida de los luminóforos disminuyen al estar en presencia de nanopartículas metálicas, esto siempre y cuando k_f y k_{nr} no cambie su valor^{120,121}. Sin embargo, en el último tiempo se han reportado sistemas que incrementan su tiempo de vida debido a una disminución en k_{nr} , la cual es de mayor valor que el aporte de k_m . Entre estos sistemas se encuentran materiales que presentan algún ion de tierra rara como Eu^{+3} o Tb^{+3} ^{122,123}.

Finalmente, ya que en la excitación de la molécula se agrega una activación por las nanopartículas, el rendimiento cuántico cambia y se define como eficiencia cuántica.

De esta forma, en esta tesis se determinaron los tiempos de vida de los diferentes sustratos de forma de corroborar la interacción entre nanopartícula y AuNC-GSH y decidir cuál es la vía cinética por la cual ocurre la desactivación. Como se mencionó en la sección 2.12, los tiempos de vida se obtuvieron con el equipo ISS Chronos DFD el cual utiliza una luz modulada sinusoidalmente a una frecuencia determinada para excitar la muestra. La respuesta de la muestra, al ir desde el estado excitado al fundamental, también se encuentra modulada sinusoidalmente con la misma frecuencia. Sin embargo, ambas señales se encuentran desfasada en cierto ángulo y, además, poseen una diferente modulación. Esto permite la obtención del tiempo de vida a partir del ajuste de expresiones matemáticas que definen el problema físico.

La intensidad de emisión de un luminóforo en el tiempo sigue un decaimiento exponencial, tal como lo muestra la ecuación 9¹¹⁸:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (9)$$

Donde α_i corresponden a factores pre-exponenciales y τ_i son valores del tiempo de vida. Sin embargo, esta expresión puede ser descrita en términos de cambio de fase $\Phi(\omega)$ y modulación $m(\omega)$ usando transformadas de seno (N_ω) y coseno (D_ω) en el decaimiento de la intensidad $I(t)$.

$$N_\omega = \frac{\int_0^\infty I(t) \sin \omega t dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad (10)$$

$$D_\omega = \frac{\int_0^\infty I(t) \cos \omega t dt}{\int_0^\infty I(t) dt} \quad (11)$$

En las ecuaciones 10 y 11, ω es la frecuencia de modulación angular y el denominador se utiliza para normalizar la expresión de la intensidad total. Estas expresiones pueden ser modificadas considerando funciones discretas, quedando N_ω y m_ω como:

$$N_\omega = \sum_i \frac{\alpha_i \omega \tau_i^2}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)} / \sum_i \alpha_i \tau_i \quad (12)$$

$$D_\omega = \sum_i \frac{\alpha_i \tau_i}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)} / \sum_i \alpha_i \tau_i \quad (13)$$

Así, el cambio de fase $\Phi(\omega)$ y modulación $m(\omega)$ vienen dados por:

$$\tan\phi_{\omega} = N_{\omega}/D_{\omega} \quad (14)$$

$$m_{\omega} = (N_{\omega}^2 + D_{\omega}^2)^{1/2} \quad (15)$$

Por lo tanto, si se realiza un ajuste para una frecuencia de modulación fija, se pueden obtener los valores del tiempo de vida a partir de la fase y la modulación.

Los resultados de tiempo de vida obtenidos experimentalmente para cada sustrato trabajado en esta tesis se muestran en la tabla 6. La excitación se realizó con un diodo laser de 405 nm y una frecuencia de modulación de 1 kHz. Además, a modo de ejemplo, la figura 31 muestra los diagramas de fase modulación obtenidos para AuNCs en Plexiglás, sobre AuNPs y sobre AuNPs@SiO₂. Los restantes diagramas de fase modulación se muestran en los anexos (A13 y A14).

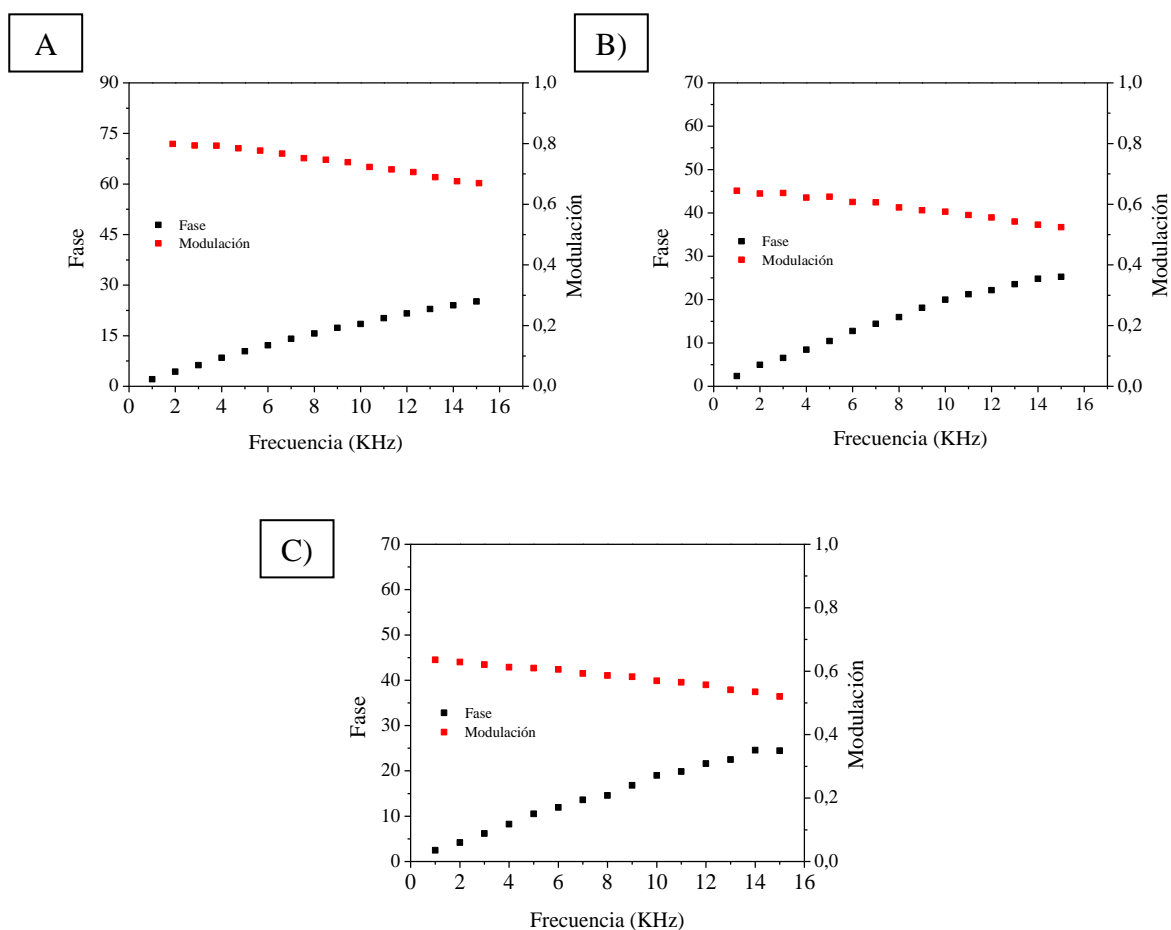


Figura 31. Diagrama Fase-Modulación de AuNCs-GSH A) Plexiglás sin nanopartículas de oro. B) Plexiglás con AuNPs. C) Plexiglás con AuNPs@SiO₂.

Tabla 6. Tiempos de vida de AuNCs-GSH en solución y diferentes sustratos de Plexiglás y vidrio.

Medio	AuNCs-GSH	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)	f_1	f_2	α_1	α_2	$\langle\tau\rangle$ (μs)	χ^2
Solución	-	8,68	2,07	0,65	0,35	7,52	16,8	6,38	0,90
Plexiglás	-	5119	7,27	0,20	0,80	0,0039	11	1039	1,52
	AuNPs	7160	7,97	0,26	0,74	0,0036	9,31	1855	3,43
	AuNPs@SiO ₂	9107	7,11	0,22	0,78	0,0024	10,9	2028	2,46
	AgNPs	4681	7,34	0,27	0,73	0,0057	10	1249	1,92
	AgNPs@SiO ₂	7330	7,11	0,26	0,74	0,0035	10,4	1895	3,14
Vidrio	-	1930	7,35	0,091	0,91	0,0047	12,4	181	0,93
	AuNPs	3926	9,13	0,14	0,86	0,0037	9,38	574	0,73
	AuNPs@SiO ₂	5146	8,71	0,15	0,85	0,0029	9,78	773	0,69
	AgNPs	4045	8,39	0,13	0,87	0,0032	10,4	536	0,81
	AgNPs@SiO ₂	4450	8,53	0,13	0,87	0,0029	10,2	585	0,96

En la tabla 6 se observa que los AuNCs-GSH en solución presenta un decaimiento biexponencial, en el orden de los microsegundos, tal como es reportado en literatura. La desactivación del estado excitado puede ser a través de dos vías, lo que explica la presencia de dos tiempos de vida. Una de ellas es del tipo metal-metal y otra del tipo transferencia de carga desde el ligando al metal (LMTC por sus siglas en inglés), la cual es la que posee un tiempo de vida más largo y la que domina el proceso de desactivación³⁸.

Antes de pasar al análisis de los tiempos de vida en los CSL, es importante considerar los tiempos de vida de los blancos, que corresponden al vidrio-FORMVAR y Plexiglás-FORMVAR, sistemas que pueden absorber radiación a la excitación de 405 nm y que, por lo tanto, tendrán su propia cinética de desactivación. Los tiempos de vida de estos blancos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Tiempo de vida de sustratos de Plexiglás y vidrio junto a seis capas de FORMVAR. Medido con una fuente de excitación de 405 nm y una frecuencia de 10 KHz para el Plexiglás y 50 KHz para el vidrio.

Medio	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)	f_1	f_2	α_1	α_2
Plexiglás-FORMVAR	7807	1,02	0,88	0,12	0,0112	12
Vidrio-FORMVAR	73,5	0,133	0,801	0,199	1,09	150

A partir de estos resultados se observa que los blancos poseen un tiempo de vida largo que domina su desactivación y que deben ser considerados como propios de los sistemas Plexiglás-FORMVAR y vidrio-FORMVAR. Por lo tanto, en la tabla 6, para los sistemas

que poseen nanopartículas y AuNCs-GSH, se puede afirmar que τ_1 corresponde al tiempo de vida del sustrato-FORMVAR y el τ_2 al AuNCs-GSH. Teniendo conocimiento de esto, podemos comparar el $\langle\tau\rangle$ del *clústers* en solución con el tiempo de vida del *clústers* cuando es depositado en sustratos sólidos que sería τ_2 . Estos datos se muestran en la tabla 8.

El primer análisis que se puede realizar a partir de los resultados de la tabla 8 es el cambio en el tiempo de vida de AuNCs-GSH al pasar de la solución al CSL, observándose un aumento de este. Esto se debe principalmente a la rigidización del sistema al pasar al CSL, limitando su movimiento, por ejemplo, vibraciones, lo que reduce los procesos de desactivación no radiativos (k_{nr}).

Un segundo análisis en el cambio en el tiempo de vida se debe hacer al comparar los CSL con y sin nanopartículas. Aquí también se observa un aumento en el tiempo de vida del AuNCs-GSG debido a la interacción con nanopartículas metálicas. Este aumento, como se especificó anteriormente, también se deben por una disminución en el valor k_{nr} , es decir, los procesos de desactivación no radiativos de AuNCs-GSH, como por ejemplo las vibraciones moleculares, son restringidos al interaccionar con nanopartículas^{122,124,125}. Esto ayuda también al aumento del rendimiento cuántico de emisión y, por lo tanto, a la eficiencia óptica del CSL.

Tabla 8. Tiempo de vida (τ_2) del AuNCs-GSH al ser depositado en sustratos sólidos y $\langle\tau\rangle$ del AuNCs-GSH en solución.

Medio	AuNCs-GSH	τ_2 (μs)
Plexiglás	-	7,27
	AuNPs	7,97
	AuNPs@SiO ₂	7,11
	AgNPs	7,34
	AgNPs@SiO ₂	7,11
Vidrio	-	7,35
	AuNPs	9,13
	AuNPs@SiO ₂	8,71
	AgNPs	8,39
	AgNPs@SiO ₂	8,53
Solución	-	$\langle\tau\rangle=6,38 \mu\text{s}$

3.4 Eficiencia óptica del CSL y Fotoestabilidad

En esta sección se determinó la eficiencia óptica (η_{opt}) de los distintos CSL creados a partir de la incorporación de AuNCs-GSH sobre nanopartículas metálicas de oro y plata. Como se mencionó en la sección 1.2, la eficiencia óptica de un CSL es la capacidad que tienen este dispositivo para poder acumular luz solar que será convertida en energía eléctrica. De esta forma, los rendimientos que presentan los CSL son determinados a partir de la capacidad de generar corriente eléctrica al ser irradiados con luz solar. Para llevar a cabo las mediciones de corriente eléctrica generada en cada CSL estudiado, se utilizó un sistema de medición como se detalló en la sección 2.13.

Además, se realizó un estudio de la fotoestabilidad de AuNCs-GSH en ausencia y presencia de nanopartículas de oro y plata para establecer su posible uso en periodos prolongados de exposición al sol.

3.4.1 Eficiencia óptica de los CSL creados

Experimentalmente la eficiencia óptica ($\eta_{\text{ópt}}$) se define como:

$$\eta_{\text{ópt}} = \frac{C}{G} \quad (18)$$

En donde C y G se denominan el factor de concentración y el factor geométrico del CSL, respectivamente¹²⁶, sus expresiones matemáticas se muestran a continuación:

$$C = \frac{I_{\text{LSC}}}{I_{\text{SC}}} \quad ; \quad G = \frac{A_{\text{frontal}}}{A_{\text{borde}}} \quad (19)$$

Para el caso del factor de concentración (C), I_{LSC} representa la corriente medida en el borde del CSL y I_{SC} corresponde a la corriente medida directamente a la celda fotovoltaica cuando es irradiada por la fuente de luz. En el factor geométrico (G), A_{frontal} corresponde al área expuesta a la fuente de luz y A_{borde} al área en donde se colectan los fotones. Reemplazando la ecuación 19 en la ecuación de eficiencia óptica (18) se obtiene:

$$\eta_{\text{ópt}} = \frac{I_{\text{LSC}}}{I_{\text{SC}} \times G} \quad (20)$$

La ecuación 20 expresada en porcentaje, es decir, $\% \eta_{\text{ópt}}$ queda determinada como:

$$\% \eta_{\text{ópt}} = \frac{I_{\text{LSC}}}{I_{\text{SC}} \times G} \times 100 \quad (21)$$

Teniendo conocimiento de la ecuación para determinar la eficiencia óptica, es necesario medir cada una de las incógnitas de la ecuación (21). En ese caso, para determinar las corrientes I_{LSC} y I_{SC} se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.13 en donde se realizó un sistema de medición compuesto por una fuente de luz de Xenón 300W con un espejo de modulación UV-Vis en el rango de 300 nm a 600 nm, para simular el sol, un portamuestra en donde van los CSL creados y que en su borde presenta un sistema de fotodiodos en paralelo que se encuentran conectados a un potencióstato en donde se registra la corriente medida. El sistema conformado se observa en la figura 32 con cada una de las partes por separado.

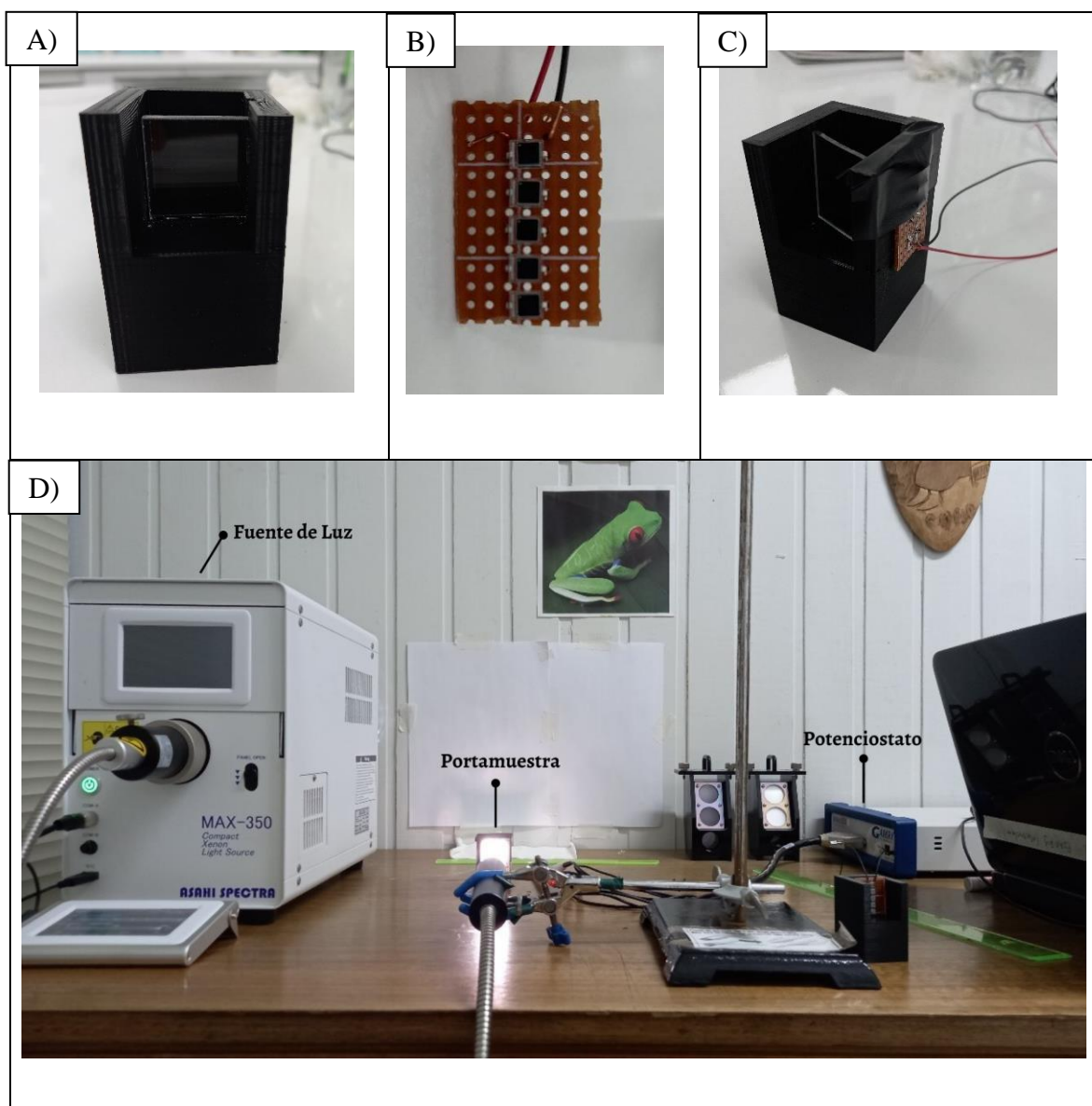


Figura 32. A) Portamuestra. B) Fotodiodos. C) Portamuestra junto a sistema de fotodiodos en el borde. D) Sistema completo para la medición de la corriente.

El sistema creado que se observa en la figura 32 permite cuantificar I_{LSC} en los diferentes CSL creados y I_{sc} en el sistema de fotodiodos, sin embargo, para poder determinar $\% \eta_{opt}$ también es necesario cuantificar el factor geométrico (G) de los CSL.

Como se crearon CSL en sustratos de Plexiglás y vidrio, se determinaron sus respectivos factores G.

En el caso de los sustratos de Plexiglás sus medidas corresponden a 24,7 mm x 24,7 mm x 2, mm. Por lo tanto, G corresponde:

$$G_{\text{Plexiglás}} = \frac{23,7 \text{ mm} \times 24,7 \text{ mm}}{24,7 \text{ mm} \times 2,7 \text{ mm} \times 4} = 2,19$$

En los sustratos de vidrio sus medidas son 25 mm x 25 mm x 1,7 mm, por lo que G es:

$$G_{\text{vidrio}} = \frac{24,0 \text{ mm} \times 24,0 \text{ mm}}{24,0 \text{ mm} \times 1,7 \text{ mm} \times 4} = 3,53$$

Cada uno de los factores G se mantiene constante al determinar la $\eta_{\text{ópt}}$ con las distintas nanopartículas y sin ellas. Por otro lado, el valor de I_{SC} correspondiente a la corriente que se genera cuando el sistema de fotodiodos, que se utiliza tanto en el vidrio como en el Plexiglás, es expuesto directamente a la fuente de radiación también permanece constante y se determinó experimentalmente que es 37000 μA . De esta manera, midiendo I_{SC} para cada CSL creado, se puede cuantificar su $\eta_{\text{ópt}}$. Estos resultados se muestran en la tabla 9. Además, para cuantificar el aumento de la eficiencia óptica de los CSL al utilizar nanopartículas, se determinó el porcentaje de aumento al comparar los CSL sin nanopartículas con aquellos que sí poseían. Estos resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 9. Eficiencia óptica determinada en cada uno de los CSL con nanopartículas metálicas.

Medio	AuNCs-GSH	I_{Lsc} (μA)	I_{sc} (μA)	Factor G	$\% \eta_{opt}$
Plexiglás	AuNCs-GSH	280	37000	2,19	0,35
	AuNPs	431	37000	2,19	0,53
	AuNPs@SiO ₂	500	37000	2,19	0,62
	AgNPs	606	37000	2,19	0,75
	AgNPs@SiO ₂	678	37000	2,19	0,84
Vidrio	AuNCs-GSH	268	37000	3,53	0,21
	AuNPs	391	37000	3,53	0,30
	AuNPs@SiO ₂	468	37000	3,53	0,36
	AgNPs	629	37000	3,53	0,48
	AgNPs@SiO ₂	658	37000	3,53	0,50

Tabla 10. Promedio de la eficiencia óptica medida en el tiempo y porcentaje de incremento de η_{opt} mediante el efecto de las nanopartículas metálicas.

Medio	AuNCs-GSH	$\langle \% \eta_{opt} \rangle \pm SD$	% aumento de η_{opt}
Plexiglás	AuNPs	$0,53 \pm 0,002$	151
	AuNPs@SiO ₂	$0,62 \pm 0,005$	177
	AgNPs	$0,75 \pm 0,005$	214
	AgNPs@SiO ₂	$0,84 \pm 0,004$	240
Vidrio	AuNPs	$0,34 \pm 0,003$	97
	AuNPs@SiO ₂	$0,36 \pm 0,002$	102
	AgNPs	$0,48 \pm 0,005$	137
	AgNPs@SiO ₂	$0,50 \pm 0,004$	143

A partir de los datos presentados en la tabla 9 y 10, es posible determinar que se obtiene un aumento de la $\% \eta_{opt}$ al comparar los CSL sin nanopartículas con aquellos que si las poseen. Los resultados son congruentes con los mostrados en la amplificación de la luminiscencia de cada sistema, es decir, AgNPs@SiO₂ es la que produce una mayor amplificación de la luminiscencia y, por lo tanto, una mayor eficiencia óptica. Si se

comparan los CSL con nanopartículas recubiertas con aquellos que solo poseen nanopartículas, se observa nuevamente la misma tendencia que en la amplificación, los sistemas con recubrimiento amplifican más que aquellos sin recubrimiento conduciendo a un aumento en la eficiencia óptica. Así, queda de manifiesto que para esta aplicación el recubrimiento es esencial. Al comparar las nanopartículas de plata, con y sin recubrir, con sus símiles, se observa que la plata es la que da una mayor eficiencia óptica debido a su mayor amplificación de la luminiscencia. Finalmente, se puede hacer una comparación del efecto del sustrato utilizado para la creación del CSL. Con los resultados de la tabla 9 queda claro que el Plexiglás es una mejor opción para ser utilizado en CSL que contengan los sistemas propuestos en esta tesis. Así, para los materiales empleados en esta tesis, se encontró que la combinación óptima corresponde a Plexiglás-AgNPs@SiO₂-AuNCs-GSH-6 capas de FORMVAR. Sin embargo, cabe hacer notar que las nanopartículas no solo producen un aumento de la eficiencia óptica debido a la amplificación de la luminiscencia, sino que también producto de la dispersión de luz que también puede llegar a los bordes¹²⁷. Para poder separar cada uno de los efectos (amplificación más dispersión), se registró la corriente generada por los sustratos solo con nanopartículas. Estos resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Corriente y eficiencia óptica determinada en los sustratos solo con nanopartículas metálicas.

Medio	Nanopartículas metálicas	I_{Lsc} (μA)
Plexiglás	AuNPs	268
	AuNPs@SiO ₂	300
	AgNPs	320
	AgNPs@SiO ₂	339
Vidrio	AuNPs	160
	AuNPs@SiO ₂	200
	AgNPs	260
	AgNPs@SiO ₂	300

De los resultados mostrados en la tabla 11 se demuestra claramente que las nanopartículas contribuyen con dispersión en hasta un 50% de la corriente total generada en el CSL. Si se desea conocer la contribución solo por amplificación de la luminiscencia, se debe descontar los valores de corriente generada solo por las nanopartículas (tabla 11) y la corriente generada solo por AuNCs-GSH (tabla 9). Estos resultados se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Corriente proveniente de la amplificación de la luminiscencia en los CSL.

CSL	Intensidad de Amplificación (μA)	% contribución luminiscencia
<i>Clústers-AuNPs-Plexiglás</i>	-117	-21,4
<i>Clústers-AuNPs@SiO₂-Plexiglás</i>	-80	-16
<i>Clústers-AgNPs-Plexiglás</i>	6	1,0
<i>Clústers-AgNPs@SiO₂-Plexiglás</i>	59	9,0
<i>Clústers-AuNPs-Vidrio</i>	-37	-9,5
<i>Clústers-AuNPs@SiO₂-Vidrio</i>	0	0
<i>Clústers-AgNPs-Vidrio</i>	101	16
<i>Clústers-AgNPs@SiO₂-Vidrio</i>	90	14

En base a los datos presentados en la tabla 12 se confirma que en los CSL con AgNPs y AgNPs@SiO₂ existe una mayor contribución por efecto de la amplificación de la luminiscencia en la corriente total que genera el dispositivo en comparación con aquellos que poseen AuNPs y AuNPs@SiO₂. Esto concuerda con los resultados de amplificación mostrados en la sección 3.3.1. Además, se puede evidenciar que existen valores negativos del porcentaje de contribución de la luminiscencia debido a un apagamiento de la señal o una amplificación despreciable.

Al utilizar CSL con el depósito de nanopartículas de oro (AuNPs y AuNPs@SiO₂) se pudo cuantificar que no existe una contribución por amplificación a la corriente total generada o inclusive hay una disminución de la corriente. Esto se puede explicar porque a partir de los datos presentados en la sección 3.3.1 se determinó que la amplificación de la luminiscencia en el borde del CSL es insignificante e inclusive en algunos casos se

observaba apagamiento de la luminiscencia. Esto genera que los datos de corriente obtenidos se encuentren dentro de un margen de error en la medición.

Finalmente, en la mayoría de los sustratos de Plexiglás y vidrio se puede evidenciar que, al depositar nanopartículas con recubrimiento, la contribución por amplificación en la intensidad de corriente total que se genera en el CSL es mayor que al depositar nanopartículas sin recubrimiento SiO₂. Esto se explica, como ya se ha mencionado anteriormente, por el efecto del recubridor y quedó demostrado en la mayor amplificación que estos sistemas generan.

3.4.2 Fotoestabilidad

Debido a que los dispositivos CSL están expuestos a la radiación solar durante periodos extensos de tiempo, es importante que los sistemas luminiscentes que se utilizarán no pierdan sus propiedades de emisión por la exposición al sol. Por esta razón, el uso de nanopartículas metálicas ha sido tema de estudio en los CSL ya que además de ser amplificadoras de señales espectroscópicas⁴⁸, le confieren una mejora en la fotoestabilidad del sistema luminiscente utilizado^{64,65}. Es por ello que para estudiar el efecto que tienen las nanopartículas sobre la fotoestabilidad de los AuNCs-GSH, se midió la variación de la eficiencia óptica en el tiempo en los CSL con y sin nanopartículas. El tiempo de exposición fue de 4 horas continuas. La figura 33 muestra la fotoestabilidad de algunos de los CSL creados. Los demás perfiles se encuentran en la sección de Anexos, figura A16.

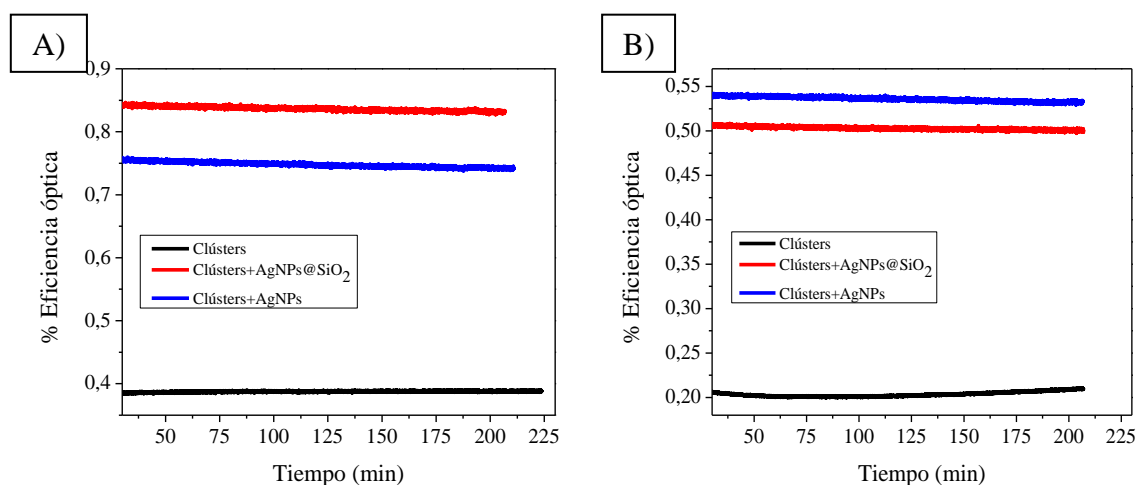


Figura 33. Cambio de eficiencia óptica en un período de 4 horas. A) Ensamblados en sustratos de Plexiglás. B) Ensamblados en sustratos de vidrio.

En base a lo observado en la figura 33 y A16, se puede determinar que AuNCs-GSH presenta una gran fotoestabilidad sin la presencia de nanopartículas, es decir, su eficiencia óptica no se ve afectada por la exposición de radiación electromagnética en tiempos prolongados, tal como se especifica en la literatura³⁸. Además, al medir el efecto de las nanopartículas (AuNPs, AuNPs@SiO₂, AgNPs, AgNPs@SiO₂), no se observa un cambio significativo, debido a que, como se mencionó anteriormente, AuNCs-GSH ya es fotoestable. Por lo tanto, en este caso, las nanopartículas solo producen un aumento significativo en la emisión luminiscente.

3.4.3 Proyecciones para la mejora de la eficiencia óptica de un CSL

Si bien se pudo evidenciar un aumento en la eficiencia óptica en los CSL estudiados debido al efecto amplificador de la luminiscencia de las nanopartículas, principalmente en el caso de AgNPs@SiO₂, los valores obtenidos pueden incrementarse mejorando

varios factores. Una de las primeras mejoras que se puede realizar es sintetizar un *clústers* de oro que absorban en la región visible del espectro electromagnético, ya que, como se especificó en la sección 1.1, la energía proveniente del sol presenta una mayor irradiancia en esta zona del espectro electromagnético, principalmente en el rango que va desde los 460 nm a 600 nm, con un máximo de intensidad en 500 nm. En este seminario de título el *clústers* de oro sintetizado presentan un máximo de absorción entre 340 nm a 400 nm, lo cual se encuentra fuera del rango señalado anteriormente. En segundo lugar, al sintetizar el *clústers* de oro con metanol como disolvente, se evidenció que este quedaba en una suspensión, por lo que el sistema luminiscente es capaz de dispersar luz. Se probaron otros solventes como etanol, agua, acetona y cloroformo para disolverlos, no obteniendo los resultados deseables. Es por esta razón que se deben encontrar metodologías que permitan la disolución del clúster. Otra mejora que se puede realizar, como ya se mencionó en el escrito, es evitar la pérdida de fotones por escape, lo que genera que no todos los fotones emitidos por el clúster lleguen al borde del CSL. En este trabajo se implementó el uso de FORMVAR para sellar la superficie del CSL y evitar escape de fotones, sin embargo, no se logró un atrape completamente eficiente. Algunas de las metodologías que se han implementado para mejorar este punto corresponden a la alineación de las moléculas para que tengan una emisión direccionada a los bordes del CSL mediante cristales líquidos y la utilización de espejos reflectores Bragg ^{113,30,20}, como se mencionó en la sección 3.3.1.

4. Conclusiones

- El AuNCs-GSH en solución presenta un máximo de extinción dentro de 340 nm a 400 nm y un máximo de emisión en 580 nm. En sustratos sólidos su absorción comienza en 600 nm sin un máximo claramente evidenciado y un máximo de emisión en 596 nm.
- Los AuNCs-GSH sintetizados presentan un diámetro promedio de 1,7 nm, lo que se determinó a través de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Se estableció una concentración óptima del *clústers* de oro para ser depositado en los sustratos de Plexiglás y vidrio que fue de 12,8 mg/mL. Además, a través de un estudio de intensidad de emisión, se determinó sellar con FORMVAR la superficie de los CSL a estudiar para disminuir el escape de fotones mediante la superficie.
- A partir del tamaño determinado del AuNCs-GSH se estableció un modelo teórico-computacional $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CHCO}(\text{NH}_2)_2)_8]^-$ que presentó un espectro de extinción con cuatro transiciones significativas que se encuentran dentro de un rango de 350-390 nm lo que es congruente a lo observado experimentalmente. Las transiciones electrónicas permitieron establecer que todas corresponden a una transición intrabanda oro-oro.
- Existe un desplazamiento del plasmón de resonancia hacia mayores longitudes de onda cuando las nanopartículas de oro y plata son recubiertas con dióxido de silicio, debido a un cambio en la constante dieléctrica del medio.

- Cualitativamente, el desplazamiento del plasmón de resonancia se manifiesta en un cambio de color de la solución que contiene las NPs las nanopartículas con y sin recubrimiento con SiO_2 .
- Mediante la técnica SEM se determinó que AuNPs@SiO_2 presentan un tamaño promedio de 86 nm con un recubrimiento de espesor 13 nm y AgNPs@SiO_2 tienen un tamaño de 61 nm y un recubrimiento con espesor de 12 nm.
- Las micrografías de AFM permiten establecer que existe un cambio en la forma estructural de las nanopartículas de oro y plata, cuando son depositadas sobre los sustratos de PMMA y vidrio. Este cambio se evidencia con mayor claridad en AuNPs y AgNPs debido a que no presentan el recubrimiento con dióxido de silicio, haciendo que sean más susceptibles a procesos de deformación u oxidación.
- Cuando se depositan las nanopartículas de oro y plata sobre los sustratos de Plexiglás y vidrio, se evidencia que la superficie de los sustratos PMMA presentan una mayor rugosidad que el vidrio.
- El factor de amplificación al depositar AuNCs-GSH sobre sustratos de plexiglás y vidrio junto a nanopartículas metálicas recubiertas con SiO_2 es mayor que utilizando nanopartículas sin recubrimiento o sin utilizar nanopartículas. Las nanopartículas de plata (AgNPs@SiO_2) son las que presentan los valores más altos de F.A.
- Se presenta una modificación del perfil espectral (SPM) en los espectros de emisión del AuNCs-GSH junto a las nanopartículas metálicas en comparación a los espectros de emisión del AuNCs-GSH sin las nanopartículas.

- Existe un escape de fotones a través de la superficie de los sustratos de Plexiglás y vidrio aun incorporando las capas de FORMVAR, por lo que es necesaria la búsqueda de nuevas metodologías más eficientes.
- La interacción entre las nanopartículas metálicas y el sistema luminiscente modifica la cinética de desactivación del estado excitado, afectando sus tiempos de vida y rendimiento cuántico. Se determinó que la presencia de nanopartículas metálicas contribuye a un aumento de los tiempos de vida del *clústers* de oro debido a una restricción de los procesos de desactivación no radiativa del AuNCs-GSH a la interacción con las nanopartículas.
- Los CSL que se componen del AuNCs-GSH y AgNPs@SiO₂ generan una mayor intensidad de corriente en el borde del CSL lo que se traduce en una mayor eficiencia óptica. El mayor valor de $\% \eta_{\text{opt}}$ obtenido fue de 0,84 para el CSL compuesto por Plexiglás-AgNPs@SiO₂-AuNCs-GSH-6 capas de FORMVAR.
- Finalmente, en este seminario de título se comprueba la hipótesis planteada debido a que la utilización de nanopartículas metálicas, específicamente AgNPs@SiO₂, junto al *clústers* de oro permite un aumento de la emisión luminiscente del sistema, lo que condujo a un incremento en la eficiencia óptica del CSL.

5. Bibliografía

- (1) Posso, F. *Energía y Ambiente: Pasado, Presente y Futuro*. **2006**.
- (2) Schallenberg, J. C.; Gonzalo, R.; Izquierdo, P.; Hernández Rodríguez, C.; Unamunzaga, P.; Ramón, F.; Déniz, G.; Díaz, M.; Delia, T.; Pérez, C.; Martel Rodríguez, G.; Pardilla, J.; Vicente, F.; Ortin, S. *Energías Renovables y Eficiencia Energética*.
- (3) González, M. La Generación Eléctrica a Partir de Combustibles Fósiles. *Divulgacion* **2009**, 2, 143–151.
- (4) Andrade-Castañeda, H. J.; Arteaga-Céspedes, C. C.; Segura-Madriral, M. A. Emisión de Gases de Efecto Invernadero Por Uso de Combustibles Fósiles En Ibagué, Tolima (Colombia). *Corpoica Cienc. y Tecnol. Agropecu.* **2017**, 18 (1), 103–112. https://doi.org/10.21930/rcta.vol18_num1_art:561.
- (5) *Energia_2050_-_politica_energetica_de_chile.Pdf*.
- (6) Edenhofer, O.; Pichs-Madruga, R.; Sokona, Y. *Fuentes de Energía Renovables y Mitigación Del Cambio Climatico*; 2011.
- (7) Posso, F. *Energía y Ambiente : Pasado , Presente y Futuro . Parte Dos : Sistema Energético Basado En Energías Alternativas Universidad de Los Andes Cómo Citar El Artículo Número Complet.* *Geoenseñanza* **2002**, 7, 54–73.
- (8) En, O.; Gallardo, G. L e r n c C. **2018**.

- (9) Ministerio de Energía. Manual de Explorador Solar Para Autoconsumo. **2016**, 8–10.
- (10) Lira-oliver, A. Radiación Solar Invisible y Arquitectura Invisible Solar Radiation and Architecture. **2016**, 116–124.
- (11) Luceño-Sánchez, J. A.; Díez-Pascual, A. M.; Capilla, R. P. Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20* (4). <https://doi.org/10.3390/ijms20040976>.
- (12) Romero, J. Análisis Del Funcionamiento de Paneles Fotovoltaicos y Su Utilización En Las Regiones de La Costa y Sierra Del Ecuador. Caso Estudio: Biblioteca Pompeu Fabra de Mataró (Tesis de Maestría). *Univ. Politec. Catalunya* **2015**, 98.
- (13) Rodr, K.; Javier, F.; Flores, M.; Qui, G. Energía Solar Fotovoltaica. **2010**, 1–6.
- (14) Sampaio, P. G. V.; González, M. O. A. Photovoltaic Solar Energy: Conceptual Framework. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *74* (February), 590–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>.
- (15) Liu, J.; Yao, M.; Shen, L. Third Generation Photovoltaic Cells Based on Photonic Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (11), 3121–3145. <https://doi.org/10.1039/c8tc05461d>.
- (16) Olaleru, S. A.; Kirui, J. K.; Wamwangi, D.; Roro, K. T.; Mwakikunga, B.

- Perovskite Solar Cells: The New Epoch in Photovoltaics. *Sol. Energy* **2020**, *196* (November 2019), 295–309. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.025>.
- (17) Alejandro, V.; Quintana, A.; Dra, A.; Luz, L.; Conzuelo, V. CdS / CdTe Mediante Curvas de Caracterización ” Ingeniero En Electrónica Presenta Resumen. **2019**.
- (18) Green, M. A.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Hohl-Ebinger, J.; Ho-Baillie, A. W. H. Solar Cell Efficiency Tables (Version 50). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2017**, *25* (7), 668–676. <https://doi.org/10.1002/pip.2909>.
- (19) Vonderhaar, G. Missouri S & T ’ s Peer to Peer Efficiency of Solar Cell Design and Materials. **2017**, *1* (2).
- (20) Debije, M. G.; Verbunt, P. P. C. Thirty Years of Luminescent Solar Concentrator Research: Solar Energy for the Built Environment. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (1), 12–35. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100554>.
- (21) Calvopiña, R. Análisis Energético De La Radiación Solar Concentrada Utilizando Lentes Y Espejos Parabólicos Para Aplicaciones En Zonas De Latitud 0°. **2015**, 85.
- (22) Chemisana, D. Building Integrated Concentrating Photovoltaics: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (1), 603–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.017>.
- (23) Xie, W. T.; Dai, Y. J.; Wang, R. Z.; Sumathy, K. Concentrated Solar Energy

- Applications Using Fresnel Lenses: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (6), 2588–2606. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.03.031>.
- (24) Roncali, J. Luminescent Solar Collectors: Quo Vadis? *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (36). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001907>.
- (25) Vossen, F. M.; Aarts, M. P. J.; Debije, M. G. Visual Performance of Red Luminescent Solar Concentrating Windows in an Office Environment. *Energy Build.* **2016**, *113*, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.12.022>.
- (26) Carlotti, M.; Fanizza, E.; Panniello, A.; Pucci, A. A Fast and Effective Procedure for the Optical Efficiency Determination of Luminescent Solar Concentrators. *Sol. Energy* **2015**, *119*, 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.05.031>.
- (27) Assadi, M. K.; Hanaei, H.; Mohamed, N. M.; Saidur, R.; Bakhoda, S.; Bashiri, R.; Moayedfar, M. Enhancing the Efficiency of Luminescent Solar Concentrators (LSCs). *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2016**, *122* (9), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0359-2>.
- (28) Meinardi, F.; Colombo, A.; Velizhanin, K. A.; Simonutti, R.; Lorenzon, M.; Beverina, L.; Viswanatha, R.; Klimov, V. I.; Brovelli, S. Large-Area Luminescent Solar Concentrators Based on Stokes-Shift-Engineered Nanocrystals in a Mass-Polymerized PMMA Matrix. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (5), 392–399. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.54>.
- (29) Rowan, B. C.; Wilson, L. R.; Richards, B. S. Advanced Material Concepts for

- Luminescent Solar Concentrators. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2008**, *14* (5), 1312–1322. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2008.920282>.
- (30) Sark, W. G. J. H. M. van; Barnham, K. W. J.; Slooff, L. H.; Chatten, A. J.; Büchtemann, A.; Meyer, A.; McCormack, S. J.; Koole, R.; Farrell, D. J.; Bose, R.; Bende, E. E.; Burgers, A. R.; Budel, T.; Quilitz, J.; Kennedy, M.; Meyer, T.; Donegá, C. D. M.; Meijerink, A.; Vanmaekelbergh, D. Luminescent Solar Concentrators - A Review of Recent Results. *Opt. Express* **2008**, *16* (26), 21773. <https://doi.org/10.1364/oe.16.021773>.
- (31) Liu, C.; Li, B. Multiple Dyes Containing Luminescent Solar Concentrators with Enhanced Absorption and Efficiency. *J. Opt. (United Kingdom)* **2015**, *17* (2). <https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/2/025901>.
- (32) Currie, M. J.; Mapel, J. K.; Heidel, T. D.; Goffri, S.; Baldo, M. A. High-Efficiency Organic Solar Concentrators for Photovoltaics. *Science (80-.)*. **2008**, *321* (5886), 226–228. <https://doi.org/10.1126/science.1158342>.
- (33) Drake, J. M.; Lesiecki, M. L.; Sansregret, J.; Thomas, W. R. L. Organic Dyes in PMMA in a Planar Luminescent Solar Collector: A Performance Evaluation. *Appl. Opt.* **1982**, *21* (16), 2945. <https://doi.org/10.1364/ao.21.002945>.
- (34) Purcell-Milton, F.; Gun'ko, Y. K. Quantum Dots for Luminescent Solar Concentrators. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (33), 16687–16697. <https://doi.org/10.1039/c2jm32366d>.

- (35) Wilton, S. R.; Fetterman, M. R.; Low, J. J.; You, G.; Jiang, Z.; Xu, J. Monte Carlo Study of PbSe Quantum Dots as the Fluorescent Material in Luminescent Solar Concentrators. *Opt. Express* **2014**, *22* (S1), A35. <https://doi.org/10.1364/oe.22.000a35>.
- (36) Wang, T.; Zhang, J.; Ma, W.; Luo, Y.; Wang, L.; Hu, Z.; Wu, W.; Wang, X.; Zou, G.; Zhang, Q. Luminescent Solar Concentrator Employing Rare Earth Complex with Zero Self-Absorption Loss. *Sol. Energy* **2011**, *85* (11), 2571–2579. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.07.014>.
- (37) Li, C.; Chen, W.; Wu, D.; Quan, D.; Zhou, Z.; Hao, J.; Qin, J.; Li, Y.; He, Z.; Wang, K. Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with CuInS₂/ZnS Quantum Dots. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (December), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep17777>.
- (38) Yang, T. Q.; Peng, B.; Shan, B. Q.; Zong, Y. X.; Jiang, J. G.; Wu, P.; Zhang, K. Origin of the Photoluminescence of Metal Nanoclusters: From Metal-Centered Emission to Ligand-Centered Emission. *Nanomaterials* **2020**, *10* (2). <https://doi.org/10.3390/nano10020261>.
- (39) Deepagan, V. G.; Leiske, M. N.; Fletcher, N. L.; Rudd, D.; Tieu, T.; Kirkwood, N.; Thurecht, K. J.; Kempe, K.; Voelcker, N. H.; Cifuentes-Rius, A. Engineering Fluorescent Gold Nanoclusters Using Xanthate-Functionalized Hydrophilic Polymers: Toward Enhanced Monodispersity and Stability. *Nano Lett.* **2021**, *21*

- (1), 476–484. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03930>.
- (40) Mathew, A.; Pradeep, T. Noble Metal Clusters: Applications in Energy, Environment, and Biology. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, *31* (10), 1017–1053. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201400033>.
- (41) Akola, J.; Walter, M.; Whetten, R. L.; Häkkinen, H.; Grönbeck, H. On the Structure of Thiolate-Protected Au₂₅. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (12), 3756–3757. <https://doi.org/10.1021/ja800594p>.
- (42) Fabris, L.; Antonello, S.; Armelao, L.; Donkers, R. L.; Polo, F.; Toniolo, C.; Maran, F. Gold Nanoclusters Protected by Conformationally Constrained Peptides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (1), 326–336. <https://doi.org/10.1021/ja0560581>.
- (43) Li, C.; Chen, H.; Chen, B.; Zhao, G. Highly Fluorescent Gold Nanoclusters Stabilized by Food Proteins: From Preparation to Application in Detection of Food Contaminants and Bioactive Nutrients. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2018**, *58* (5), 689–699. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1213698>.
- (44) Tran, M. L.; Zvyagin, A. V.; Plakhotnik, T. Synthesis and Spectroscopic Observation of Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoclusters. *Chem. Commun.* **2006**, No. 22, 2400–2401. <https://doi.org/10.1039/b602079h>.
- (45) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation

- in Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (26), 9374–9375.
<https://doi.org/10.1021/ja052161e>.
- (46) Higaki, T.; Liu, C.; Zeng, C.; Jin, R.; Chen, Y.; Rosi, N. L.; Jin, R. Controlling the Atomic Structure of Au₃₀Nanoclusters by a Ligand-Based Strategy. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55* (23), 6694–6697.
<https://doi.org/10.1002/anie.201601947>.
- (47) Halawa, M. I.; Lai, J.; Xu, G. Gold Nanoclusters: Synthetic Strategies and Recent Advances in Fluorescent Sensing. *Mater. Today Nano* **2018**, *3*, 9–27.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.11.001>.
- (48) Fort, E.; Grésillon, S. Surface Enhanced Fluorescence. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, *41* (1). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/1/013001>.
- (49) Wang, L.; Hasanzadeh Kafshgari, M.; Meunier, M. Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *2005400*, 1–28. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005400>.
- (50) Lakowicz, J. R. Radiative Decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications. *Anal. Biochem.* **2001**, *298* (1), 1–24.
<https://doi.org/10.1006/abio.2001.5377>.
- (51) Li, J. F.; Li, C. Y.; Aroca, R. F. Plasmon-Enhanced Fluorescence Spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (13), 3962–3979. <https://doi.org/10.1039/c7cs00169j>.

- (52) Ray, K.; Badugu, R.; Lakowicz, J. R. Distance-Dependent Metal-Enhanced Fluorescence from Langmuir-Blodgett Monolayers of Alkyl-NBD Derivatives on Silver Island Films. *Langmuir* **2006**, *22* (20), 8374–8378. <https://doi.org/10.1021/la061058f>.
- (53) Elbakry, A.; Wurster, E. C.; Zaky, A.; Liebl, R.; Schindler, E.; Bauer-Kreisel, P.; Blunk, T.; Rachel, R.; Goepferich, A.; Breunig, M. Layer-by-Layer Coated Gold Nanoparticles: Size-Dependent Delivery of DNA into Cells. *Small* **2012**, *8* (24), 3847–3856. <https://doi.org/10.1002/sml.201201112>.
- (54) Camacho, S. A.; Aoki, P. H. B.; Albella, P.; Oliveira, O. N.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F. Increasing the Enhancement Factor in Plasmon-Enhanced Fluorescence with Shell-Isolated Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (37), 20530–20535. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09215>.
- (55) Marchetti, B.; Joseph, Y.; Bertagnolli, H. Amine-Capped Gold Nanoparticles: Reaction Steps during the Synthesis and the Influence of the Ligand on the Particle Size. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, *13* (8), 3353–3362. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0358-3>.
- (56) Saini, A.; Maurer, T.; Lorenzo, I. I.; Santos, A. R.; Béal, J.; Goffard, J.; Gérard, D.; Vial, A.; Plain, J. Synthesis and SERS Application of SiO₂@Au Nanoparticles. *Plasmonics* **2015**, *10* (4), 791–796. <https://doi.org/10.1007/s11468-014-9866-1>.

- (57) Yamamoto, M.; Kashiwagi, Y.; Nakamoto, M. Size-Controlled Synthesis of Monodispersed Silver Nanoparticles Capped by Long-Chain Alkyl Carboxylates from Silver Carboxylate and Tertiary Amine. *Langmuir* **2006**, *22* (20), 8581–8586. <https://doi.org/10.1021/la0600245>.
- (58) Marchioni, M.; Battocchio, C.; Joly, Y.; Gateau, C.; Nappini, S.; Pis, I.; Delangle, P.; Michaud-Soret, I.; Deniaud, A.; Veronesi, G. Thiolate-Capped Silver Nanoparticles: Discerning Direct Grafting from Sulfidation at the Metal-Ligand Interface by Interrogating the Sulfur Atom. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (24), 13467–13478. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03388>.
- (59) Balasubramanian, S. K.; Yang, L.; Yung, L. Y. L.; Ong, C. N.; Ong, W. Y.; Yu, L. E. Characterization, Purification, and Stability of Gold Nanoparticles. *Biomaterials* **2010**, *31* (34), 9023–9030. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.08.012>.
- (60) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M.; Iatì, M. A. Surface Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles: A Review. *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29* (20). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- (61) Ngumbi, P. K.; Mugo, S. W.; Ngaruiya, J. M. Determination of Gold Nanoparticles Sizes via Surface Plasmon Resonance. *IOSR J. Appl. Chem.* **2018**, *11* (7), 25–29. <https://doi.org/10.9790/5736-1107012529>.
- (62) 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* **2003**, *107* (24), 5723–5727. <https://doi.org/10.1021/jp027460u>.
- (63) Mateen, F.; Oh, H.; Jung, W.; Binns, M.; Hong, S. K. Metal Nanoparticles Based Stack Structured Plasmonic Luminescent Solar Concentrator. *Sol. Energy* **2017**, *155*, 934–941. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.07.037>.
- (64) Geddes, C. D.; Cao, H.; Lakowicz, J. R. Enhanced Photostability of ICG in Close Proximity to Gold Colloids. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, *59* (11), 2611–2617. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00015-5).
- (65) El-Bashir, S. M.; Barakat, F. M.; AlSalhi, M. S. Double Layered Plasmonic Thin-Film Luminescent Solar Concentrators Based on Polycarbonate Supports. *Renew. Energy* **2014**, *63*, 642–649. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.10.014>.
- (66) Griffini, G. Host Matrix Materials for Luminescent Solar Concentrators: Recent Achievements and Forthcoming Challenges. *Front. Mater.* **2019**, *6* (March), 1–8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00029>.
- (67) Delgado-Sanchez, J. M. Luminescent Solar Concentrators: Photo-Stability Analysis and Long-Term Perspectives. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *202* (July), 110134. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110134>.
- (68) Feretis, C.; Benakis, P.; Dimopoulos, C.; Dailianas, A.; Stamou, K. M.; Manouras, A.; Apostolidis, N. Plexiglas (Polymethylmethacrylate)

- Implantation : Technique , Pre-Clinical and Clinical Experience. **2003**, *13*, 167–178. [https://doi.org/10.1016/S1052-5157\(02\)00114-9](https://doi.org/10.1016/S1052-5157(02)00114-9).
- (69) Li, Y.; Zhang, X.; Zhang, Y.; Dong, R.; Luscombe, C. K. Review on the Role of Polymers in Luminescent Solar Concentrators. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2019**, *57* (3), 201–215. <https://doi.org/10.1002/pola.29192>.
- (70) Zhao, H.; Zhou, Y.; Benetti, D.; Ma, D.; Rosei, F. Perovskite Quantum Dots Integrated in Large-Area Luminescent Solar Concentrators. *Nano Energy* **2017**, *37* (March), 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.030>.
- (71) Fortunato, G.; Tatsi, E.; Corsini, F.; Turri, S.; Griffini, G. Stimuli-Responsive Luminescent Solar Concentrators Based on Photoreversible Polymeric Systems. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (9), 3828–3839. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00515>.
- (72) Xia, P.; Xu, S.; Liu, F.; Lu, Q.; Yang, K.; Wang, Z.; Cui, Y.; Ban, D.; Wang, C. In Situ-Prepared Attachable Transparent Luminescent Solar Concentrators for Photovoltaic with Polymer Antireflection/Barrier Layer. *Sol. RRL* **2021**, *5* (10), 1–9. <https://doi.org/10.1002/solr.202100491>.
- (73) Reisfeld, R. New Developments in Luminescence for Solar Energy Utilization. *Opt. Mater. (Amst.)* **2010**, *32* (9), 850–856. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.034>.
- (74) Banal, J. L.; Zhang, B.; Jones, D. J.; Ghiggino, K. P.; Wong, W. W. H. Emissive

Molecular Aggregates and Energy Migration in Luminescent Solar Concentrators. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (1), 49–57. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00432>.

- (75) Reisfeld, R.; Jorgensen, C. K. Luminescent Solar Concentrators for Energy Conversion. *Struct. Bond.* **1982**, 1–36. <https://doi.org/10.1007/bfb0111291>.
- (76) Reisfeld, R. Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses. *J. Fluoresc.* **2002**, *12* (3–4), 317–325. <https://doi.org/10.1023/A:1021397422976>.
- (77) Krebs, F. C. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (4), 394–412. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>.
- (78) Qi, Y. Investigation of Organic Films by Atomic Force Microscopy: Structural, Nanotribological and Electrical Properties. *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66* (11–12), 379–393. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.10.002>.
- (79) Kassel, L. S. The Limiting High Temperature Rotational Partition Function of Nonrigid Molecules: I. General Theory. II. CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH(CH₃)₃, C(CH₃)₄ and CH₃(CH₂)₂CH₃. III. Benzene and Its Eleven Methyl Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4* (4), 276–282. <https://doi.org/10.1063/1.1749835>.
- (80) Hujo, W.; Grimme, S. Performance of the van Der Waals Density Functional VV10 and (Hybrid)GGA Variants for Thermochemistry and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (12), 3866–3871.

<https://doi.org/10.1021/ct200644w>.

- (81) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Treatment of Electronic Excitations within the Adiabatic Approximation of Time Dependent Density Functional Theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256* (4–5), 454–464. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00440-X](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00440-X).
- (82) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System Turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162* (3), 165–169. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)85118-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)85118-8).
- (83) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77* (2), 123–141. <https://doi.org/10.1007/BF01114537>.
- (84) Turkevich, J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *730* (18).
- (85) Li, J. F.; Tian, X. D.; Li, S. B.; Anema, J. R.; Yang, Z. L.; Ding, Y.; Wu, Y. F.; Zeng, Y. M.; Chen, Q. Z.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. Surface Analysis Using Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nat. Protoc.* **2013**, *8* (1), 52–65. <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.141>.
- (86) Lee, P. C.; Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (17), 3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>.

- (87) Liu, S.; Zhang, Z.; Han, M. Gram-Scale Synthesis and Biofunctionalization of Silica-Coated Silver Nanoparticles for Fast Colorimetric DNA Detection. *Anal. Chem.* **2005**, 77 (8), 2595–2600. <https://doi.org/10.1021/ac0482864>.
- (88) Padhi, S.; Behera, A. *Chapter 17 - Biosynthesis of Silver Nanoparticles: Synthesis, Mechanism, and Characterization*; Elsevier Inc., 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823575-1.00008-1>.
- (89) Zhao, J.; Liu, X. *Electron Microscopic Methods (TEM , SEM and Energy Dispersal Spectroscopy)*, 2nd ed.; Elsevier Ltd., 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00013-6>.
- (90) Search, H.; Journals, C.; Contact, A.; Iopscience, M.; Address, I. P. The Scanning Electron Microscope and Its Fields of Application. **1955**, 391.
- (91) Scanning Electron Microscopy Working Principle Table of Contents.
- (92) Farre, M. *Introduction to the Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food*; 2012; Vol. 59. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56328-6.00001-3>.
- (93) Segura, C.; Vargas, V.; Valenzuela-Fernández, R. A.; Danna, C. S.; Osorio-Román, I. O. Effect on the Optical Efficiency and Photostability of Luminescent Solar Concentrator Based on the Deposition of AgSiO₂@NPs. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (8), 7680–7688. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01094>.

- (94) *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging Fluorescence Applications in Biotechnology and Life Sciences Surface Enhanced Raman Spectroscopy Applied and Industrial Photochemistry.*
- (95) Qian, H.; Zhu, M.; Wu, Z.; Jin, R. Quantum Sized Gold Nanoclusters with Atomic Precision. **2012**, *45* (9).
- (96) Galchenko, M.; Black, A.; Heymann, L.; Klinke, C. Field Effect and Photoconduction in Au 25 Nanoclusters Films. **2019**, *1900684*, 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201900684>.
- (97) Goswami, N.; Yao, Q.; Chen, T.; Xie, J. Mechanistic Exploration and Controlled Synthesis of Precise Thiolate-Gold Nanoclusters. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *329*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.09.001>.
- (98) Niihori, Y.; Matsuzaki, M.; Pradeep, T.; Negishi, Y. Separation of Precise Compositions of Noble Metal Clusters. **2013**, 10–13.
- (99) Chen, T.; Lin, H.; Cao, Y.; Yao, Q.; Xie, J. Interactions of Metal Nanoclusters with Light: Fundamentals and Applications. **2021**, *2103918*, 1–15. <https://doi.org/10.1002/adma.202103918>.
- (100) García, C.; Pollitt, S.; Linden, M. Van Der; Truttman, V.; Rameshan, C.; Rameshan, R.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kregsamer, P. Support Effect on the Reactivity and Stability of Au 25 (SR) 18 and Au 144 (SR) 60 Nanoclusters in Liquid Phase Cyclohexane Oxidation. *Catal. Today* **2019**, *336* (September 2018),

174–185. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.013>.

- (101) Alkilany, A. M.; Alsotari, S.; Alkawareek, M. Y.; Abulateefeh, S. R. Facile Hydrophobication of Glutathione-Protected Gold Nanoclusters and Encapsulation into Poly (Lactide-Co-Glycolide) Nanocarriers. *Sci. Rep.* **2019**, No. March, 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47543-4>.
- (102) Salabat, A.; Shamshiri, L.; Sahrakar, F. Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Trisodium Citrate System at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2005**, *118* (1–3), 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.07.014>.
- (103) Wang, Y.; Mao, Y.; Han, J.; Liu, Y.; Yan, Y. Liquid - Liquid Equilibrium of Potassium Phosphate/Potassium Citrate/Sodium Citrate + Ethanol Aqueous Two-Phase Systems at (298.15 and 313.15) K and Correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (12), 5621–5626. <https://doi.org/10.1021/je100501f>.
- (104) Gray, P. R.; Hurst, P. J.; Lewis, S. H.; Meyer, R. G. *ANALYSIS AND DESIGN OF ANALOG INTEGRATED CIRCUITS Fifth Edition*; 2009.
- (105) Ehrenhaft, F.; Lorenz, L. *Der Physik.* **1. 1908**.
- (106) Kuzma, A.; Weis, M.; Flickyngerova, S.; Jakabovic, J.; Satka, A.; Kuzma, A.; Weis, M.; Flickyngerova, S.; Jakabovic, J.; Satka, A.; Dobrocka, E.; Chlpik, J.; Cirak, J.; Donoval, M.; Telek, P.; Uherek, F.; Donoval, D. Influence of Surface Oxidation on Plasmon Resonance in Monolayer of Gold and Silver Nanoparticles Influence of Surface Oxidation on Plasmon Resonance in Monolayer of Gold and

Silver Nanoparticles. **2012**, *103531*. <https://doi.org/10.1063/1.4767688>.

- (107) Derkachova, A.; Kolwas, K.; Demchenko, I. Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications : Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres. *Plasmonics* **2016**, 941–951. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0128-7>.
- (108) He, Y.; Zeng, T. First-Principles Study and Model of Dielectric Functions of Silver Nanoparticles. **2010**, 18023–18030.
- (109) Manso, M. CAPAS DELGADAS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE. **2019**, *52*, 1–2.
- (110) Congiu, A.; Gila, L.; Caccianotti, L.; Fusco, R.; Busto, C.; Zanardi, S.; Salvalaggio, M. Microemulsions for Luminescent Solar Concentrator Application. *Sol. Energy* **2021**, *216* (November 2020), 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.003>.
- (111) Arrospide, E.; Illarramendi, M. A.; Ayesta, I.; Guarrotxena, N.; García, O. Effects of Fabrication Methods on the Performance of Luminescent Solar Concentrators Based on Doped Polymer Optical Fibers Effects of Fabrication Methods on the Performance of Luminescent Solar Concentrators Based on Doped Polymer Optical Fibers. **2021**, No. January. <https://doi.org/10.3390/polym13030424>.
- (112) Montan, J. L.; Pen, O.; Pal, U. Near-Electric-Field Tuned Plasmonic Au @ SiO₂ and Ag @ SiO₂ Nanoparticles for Efficient Utilization in Luminescence

- Enhancement and Surface-Enhanced Spectroscopy. **2017**, 23062–23071.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07395>.
- (113) Debije, M. G.; Verbunt, P. P. C.; Kastelijn, M. J.; Blom, R. H. L. Van Der; Broer, D. J.; Bastiaansen, C. W. M. Effect on the Output of a Luminescent Solar Concentrator on Application of Organic Wavelength-Selective Mirrors. **2010**, *49* (4), 745–751.
- (114) Ru, E. C. Le; Etchegoin, P. G.; Diderot, P. D.; Umr, C.; Brosse, D. Mechanisms of Spectral Profile Modification in Surface-Enhanced Fluorescence. **2007**, 16076–16079.
- (115) Aroca, R. F.; Teo, G. Y.; Mohan, H.; Guerrero, A. R.; Albella, P.; Moreno, F. Plasmon-Enhanced Fluorescence and Spectral Modification in SHINEF. **2011**, 20419–20424.
- (116) Zhao, J.; Cheng, Y.; Shen, H.; Hui, Y. Y.; Wen, T. Light Emission from Plasmonic Nanostructures Enhanced with Fluorescent Nanodiamonds. *Sci. Rep.* **2018**, No. November 2017, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22019-z>.
- (117) Wu, Q.; Zhou, Z.; Zhang, T. Preparation of Ag @ SiO₂ @ NH₂ Core-Shell Nanocomposites for the Fluorescence Enhancement of Carbon Quantum Dots. **2019**, 1–9.
- (118) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* Joseph R. Lakowicz.

- (119) Manuscript, A. Materials Chemistry C. **2017**.
<https://doi.org/10.1039/C7TC01352C>.
- (120) Nanoshells, N.; Bardhan, R.; Grady, N. K.; Cole, J. R.; Joshi, A.; Halas, N. J. Fluorescence Enhancement by Au. *3* (3).
- (121) Fluorescence Enhancement. **2008**, 1716–1722.
<https://doi.org/10.1002/sml.200800405>.
- (122) Wang, Z.; Gao, W.; Wang, R.; Shao, J.; Han, Q.; Wang, C.; Zhang, J.; Zhang, T.; Dong, J.; Zheng, H. In Fluorescence of SiO₂ Layer on the Plasmon Quenched Upconversion Luminescence Emission of Core-Shell NaYF₄: Yb, Er @ SiO₂ @ Ag Nanocomposites. **2016**, *83*, 515–521.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.035>.
- (123) Kropp, J. L.; Windsor, M. W. Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare Earth Complexes. Studies of the Solvation Shell in Europium (III) and Terbium (III) Function of Acetate Concentration. **1967**, *71* (3).
- (124) Kong, L.; Zhao, Y.; Kong, K.; Zhao, Y.; Chu, H. Fluorescence Enhancement of Europium Nitrobenzoates by Ag @ SiO₂ Nanoparticles in Solution. *J. Lumin.* **2017**, *186*, 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.044>.
- (125) Wang, Q.; Zhang, J.; Sang, X.; Zhang, D.; Shi, Q.; Li, S.; Wang, W. Enhanced Luminescence and Prolonged Lifetime of Eu-PMMA Films Based on Au @ SiO₂ Plasmonic Hetero-Nanorods. *J. Lumin.* **2018**, *204* (August), 284–288.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.033>.

- (126) Zhou, W.; Wang, M.; Zhao, X. ScienceDirect Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) Doped with DCJTb for Luminescent Solar Concentrator Applications. *Sol. Energy* **2015**, *115*, 569–576. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.03.012>.
- (127) Tummeltshammer, C.; Brown, M. S.; Taylor, A.; Kenyon, A. J.; Papakonstantinou, I. Efficiency and Loss Mechanisms of Plasmonic Luminescent Solar Concentrators. **2013**, *21* (May), 735–749. <https://doi.org/10.1364/OE.21.00A735>.

6. Anexos

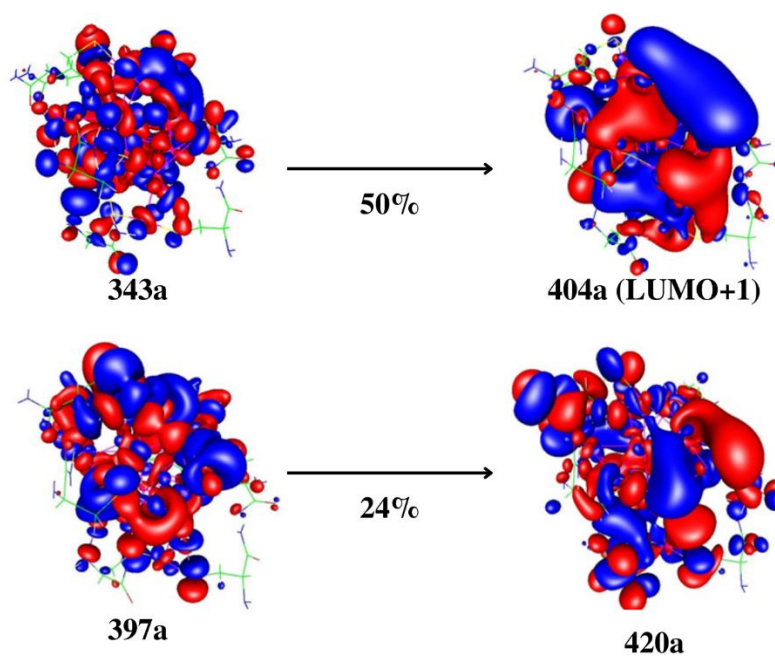


Figura A1. Composición de la transición energética A, correspondiente a 350 nm.

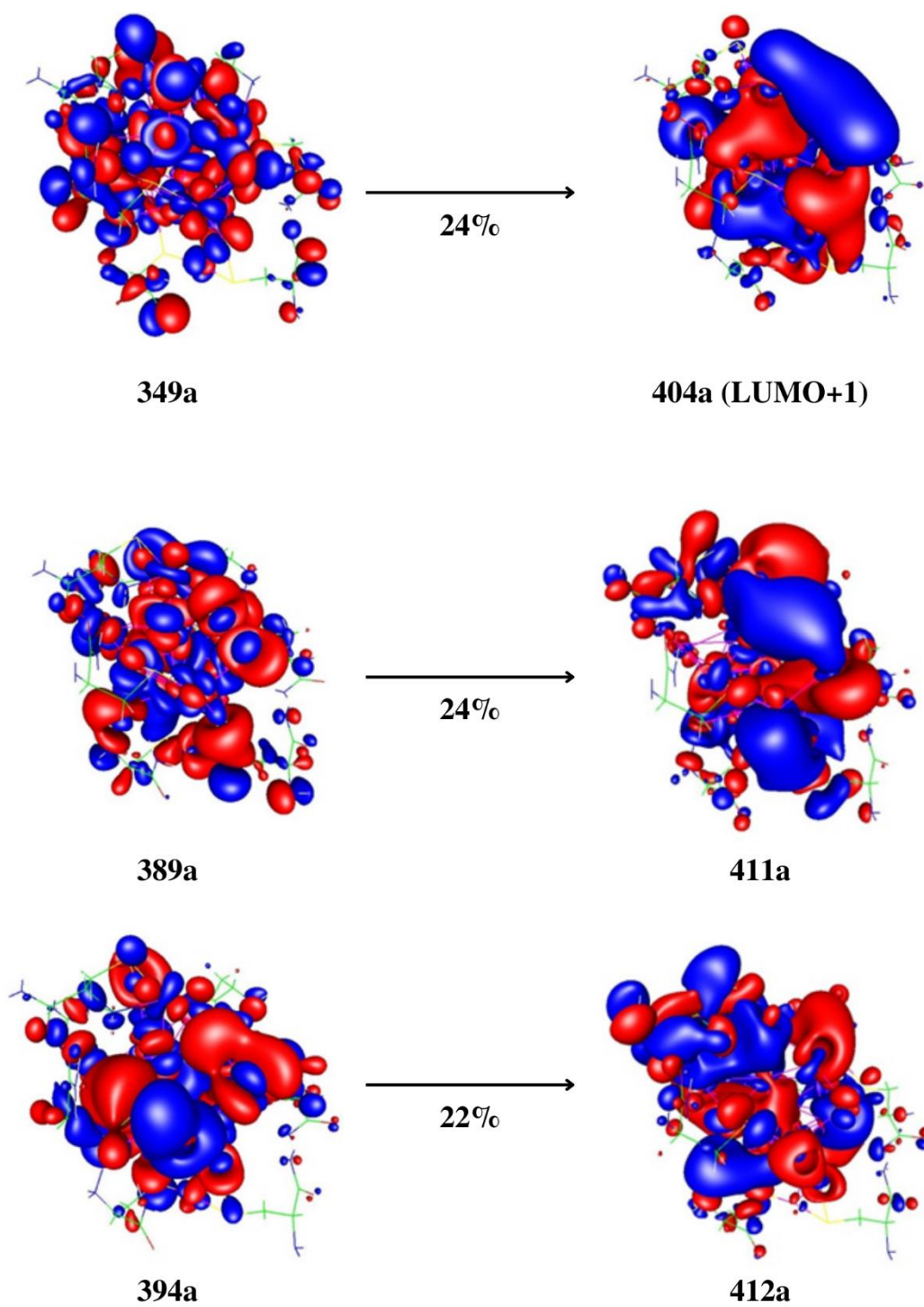


Figura A2. Composición de transición energética B, correspondiente a 365nm.

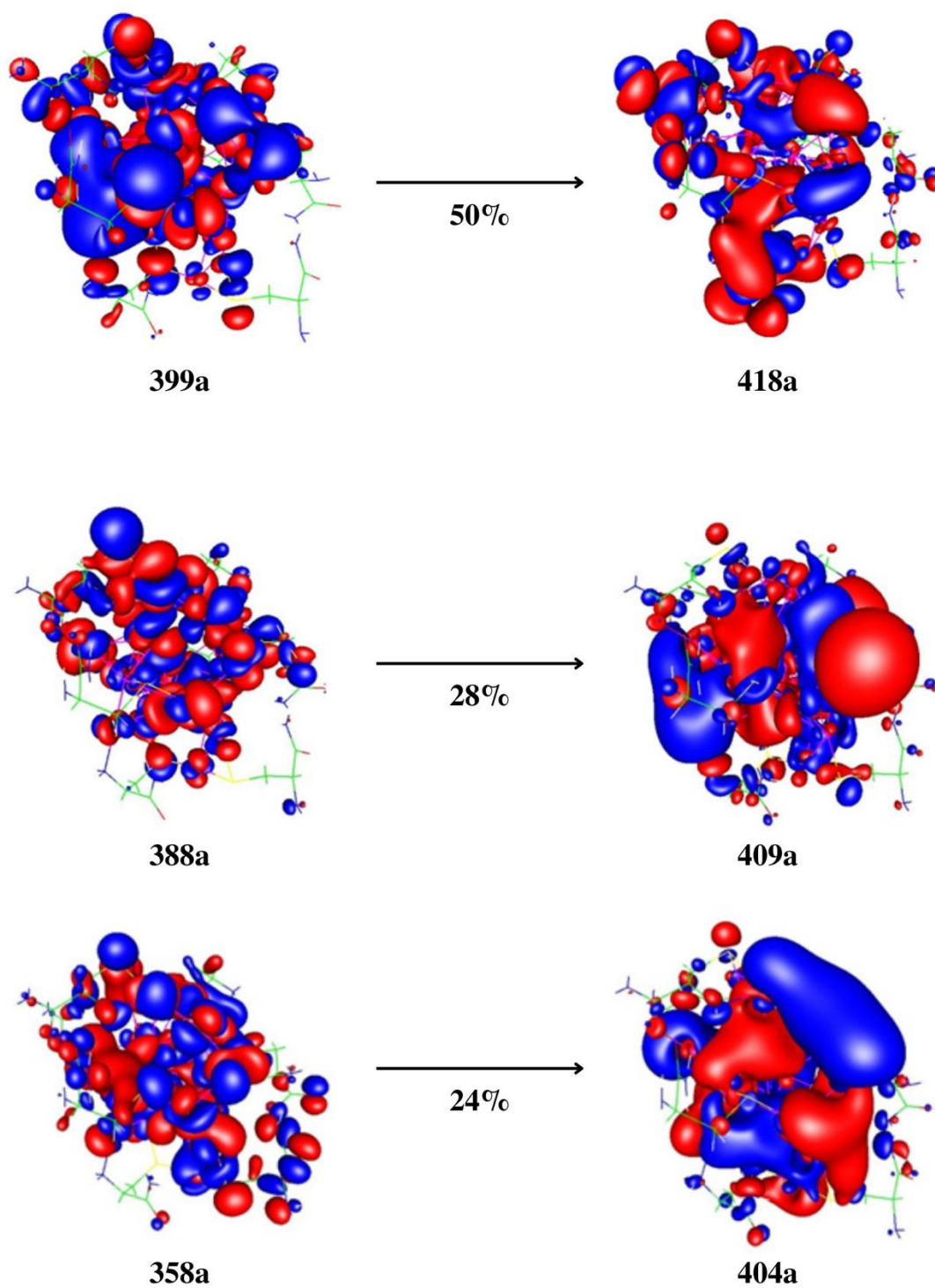


Figura A3. Composición de la transición energética C, correspondiente a 382 nm.

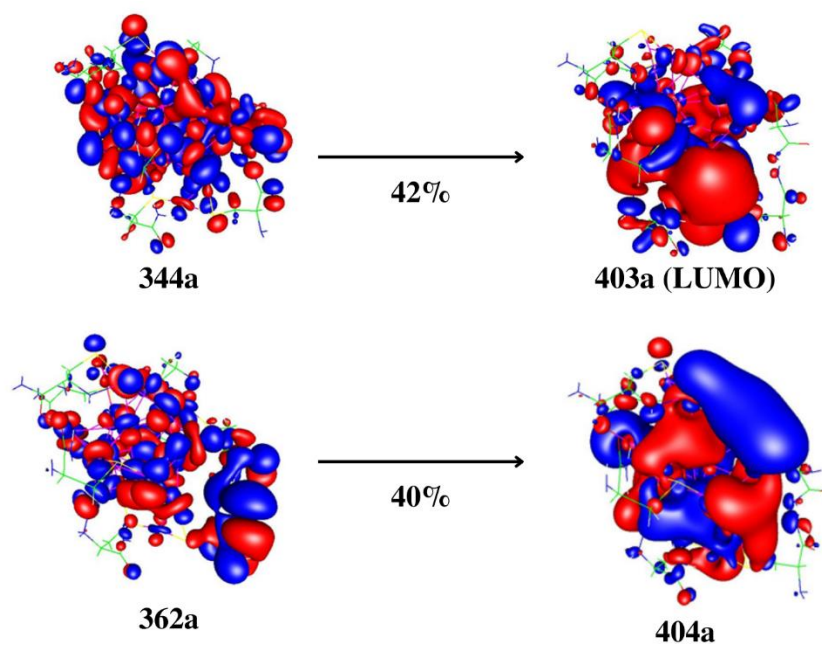


Figura A4. Composición de transición energética D, correspondiente a 390 nm.

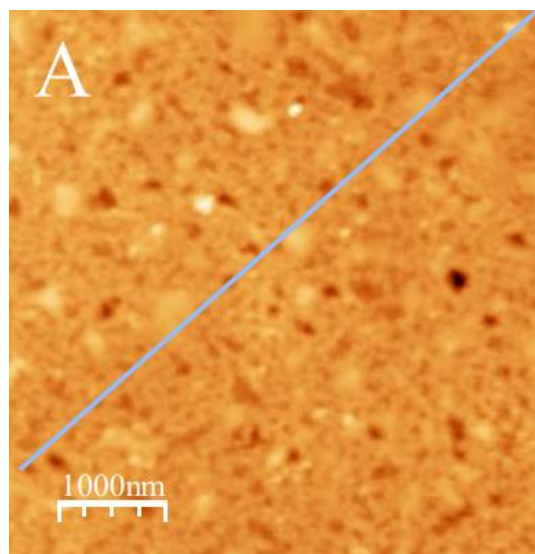


Figura A5. Micrografía AFM sustrato de Plexiglás.

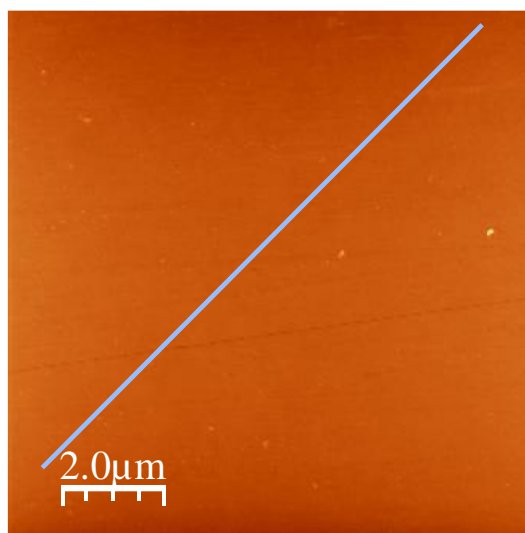


Figura A6. Micrografía AFM del sustrato de vidrio.

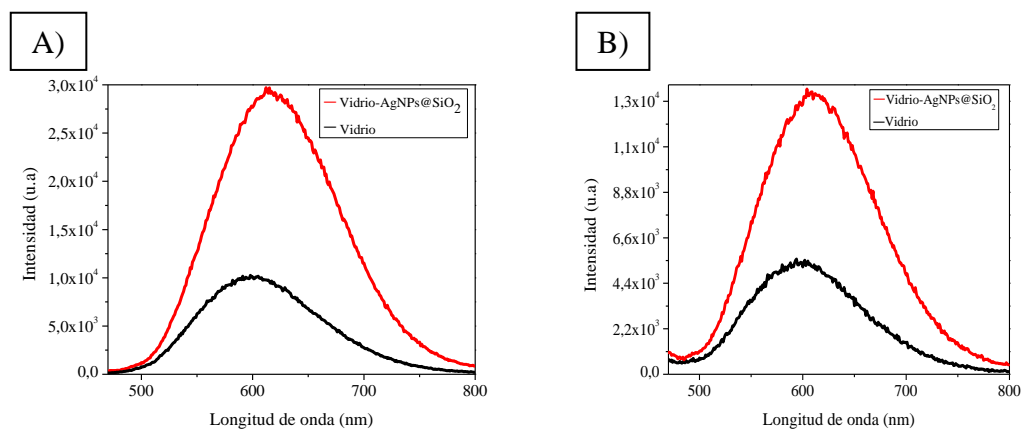


Figura A7. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AgNPs@SiO₂. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

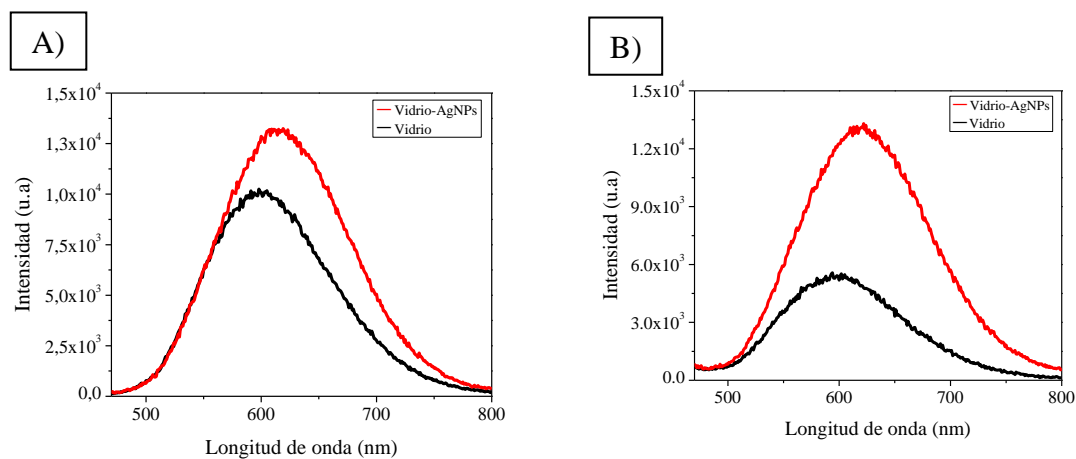


Figura A8. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AgNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

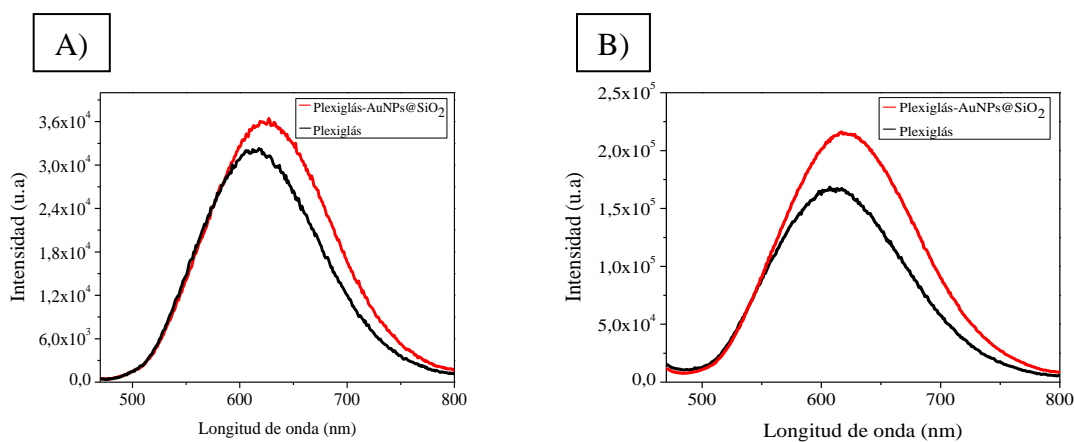


Figura A9. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato Plexiglás y sobre AuNPs@SiO₂. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

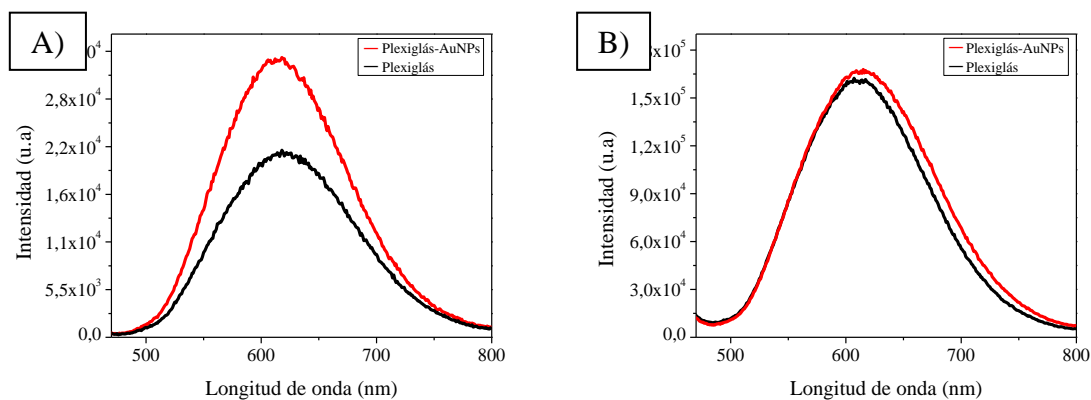


Figura A10. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato de Plexiglás y sobre AuNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

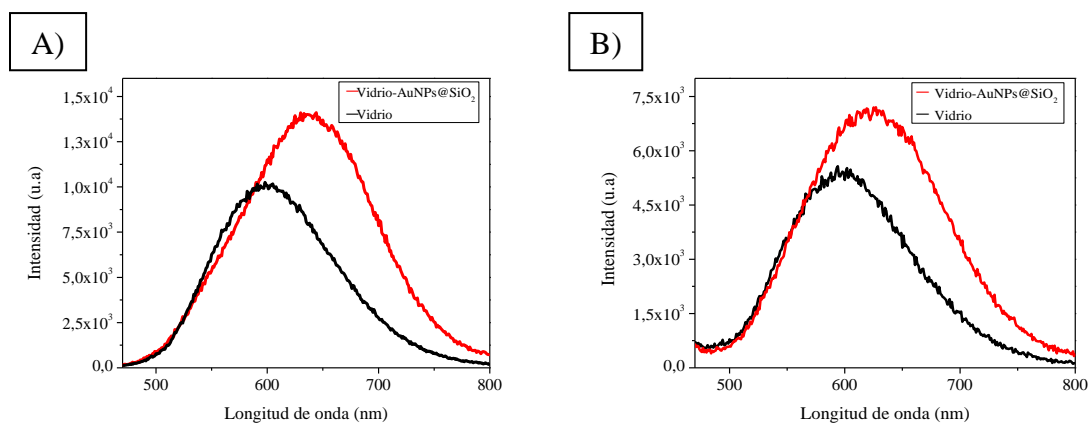


Figura A11. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AuNPs@SiO₂. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

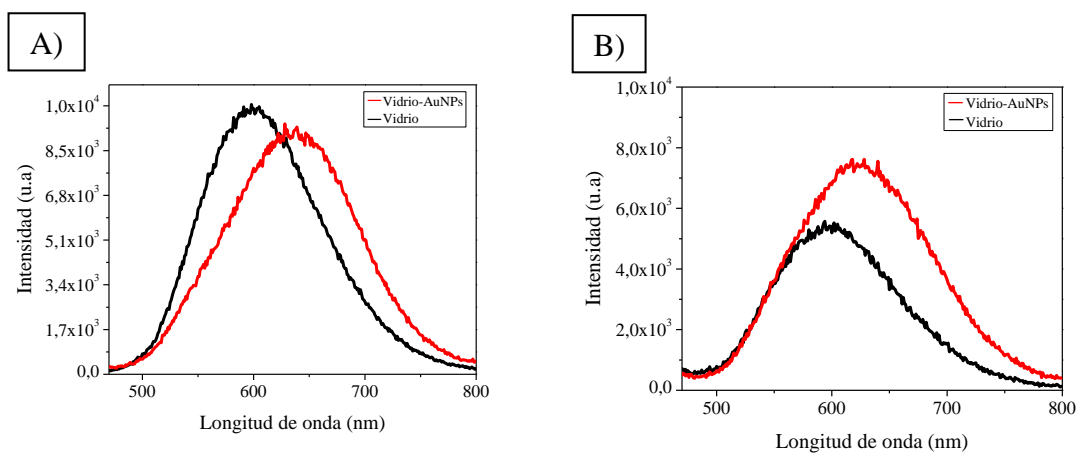


Figura A12. Espectro de emisión de *clústers* de oro sobre sustrato de vidrio y sobre AuNPs. A) Medición en el borde del sustrato. B) Medición en la cara del sustrato.

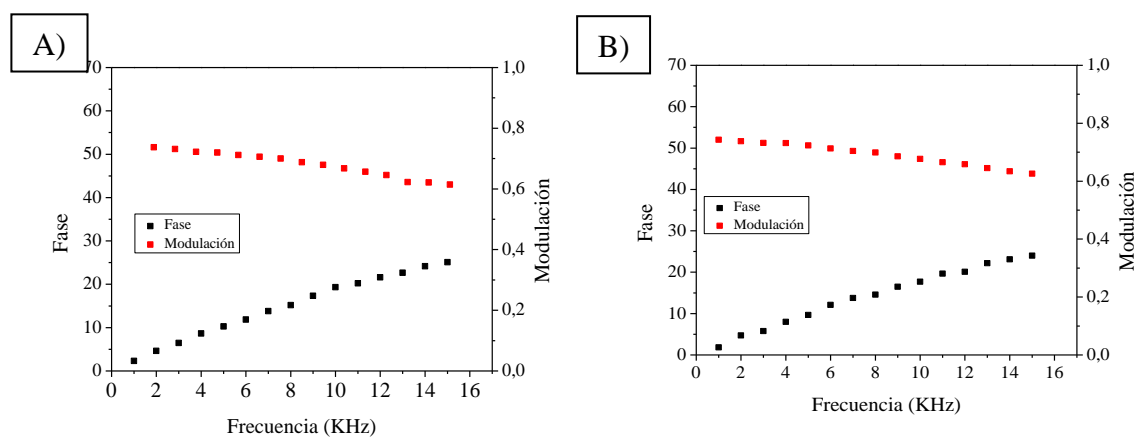


Figura A13. Diagrama Fase-Modulación de AuNCs-GSH con nanopartículas de plata en Plexiglás. A) AgNPs. B) AgNPs@SiO₂.

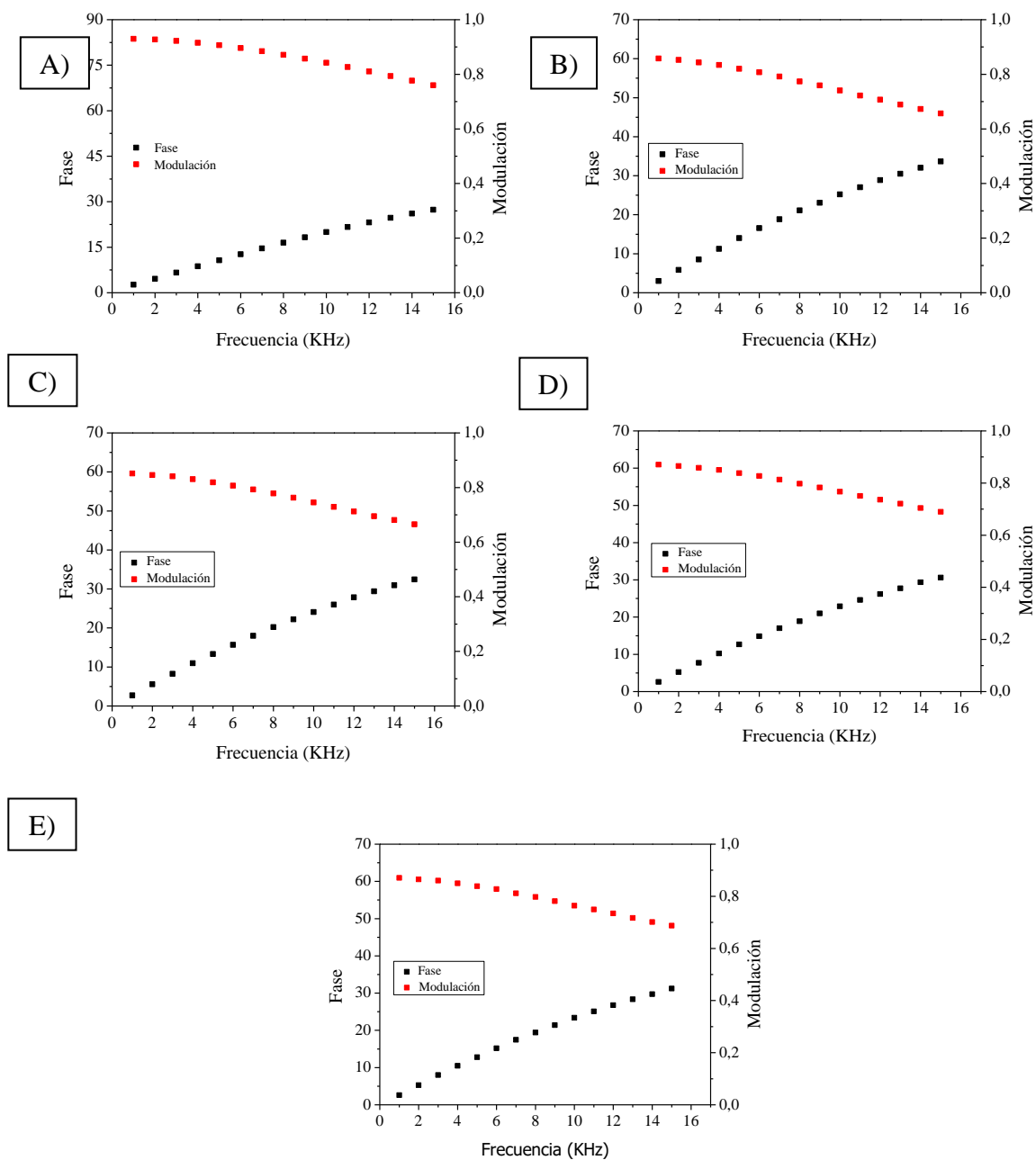


Figura A14. Diagrama Fase-Modulación en sustratos de vidrio. A) AuNCs-GSH. B) AuNCs-GSH y AuNPs. C) AuNCs-GSH y AuNPs@SiO₂. D) AuNCs-GSH y AgNPs. E) AuNCs-GSH y AgNPs@SiO₂.

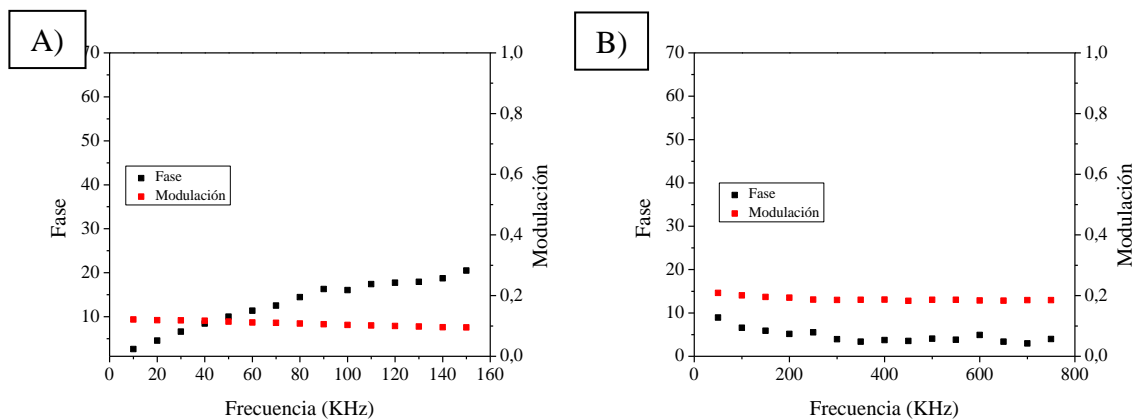


Figura A15. Diagrama Fase-Modulación. A) Plexiglas-FORMVAR. B) Vidrio-FORMVAR.

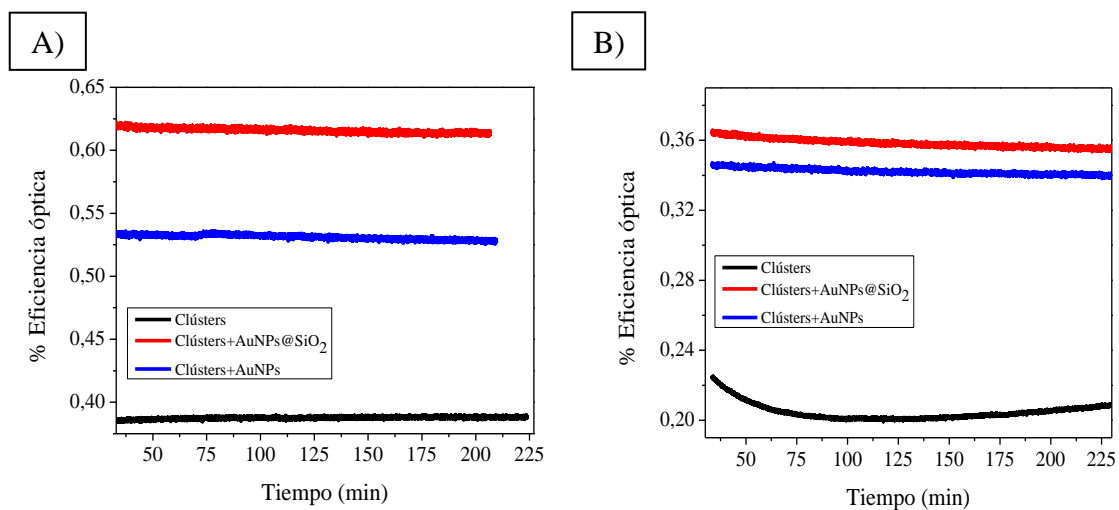


Figura A16. Cambio de eficiencia óptica en un período de 4 horas aproximadamente. A) Ensamblados en sustratos de Plexiglas. B) Ensamblados en sustratos de vidrio.