

T. 332

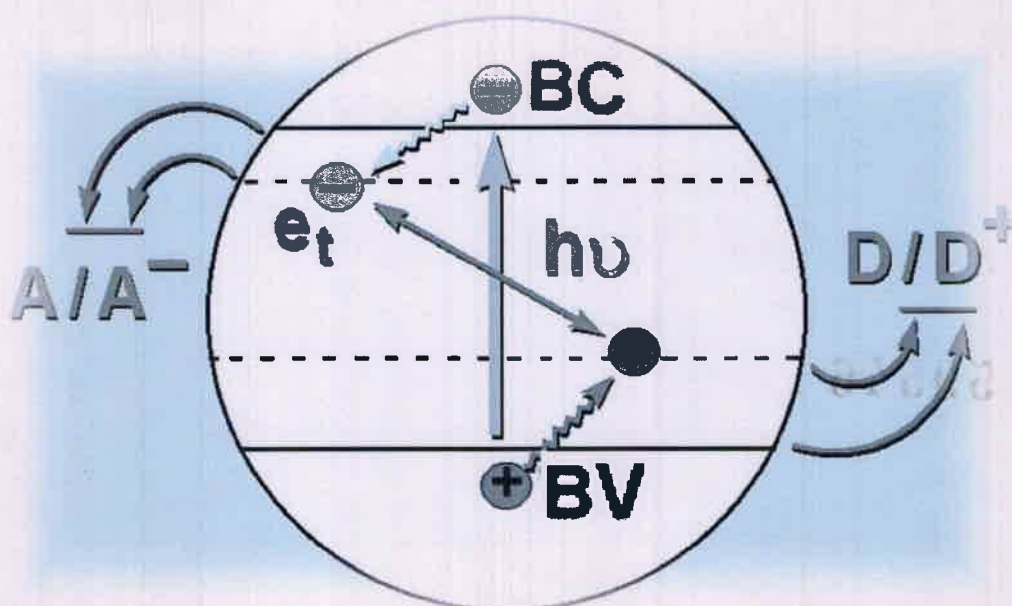
DONACION

Don. Título
Exp.
Inv N : 59546



59546

Estudio de Procesos Fotofísicos en Semiconductores Coloidales



Carlos A. Suchetti



*Universidad Nacional de Río Cuarto.
Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales.
Departamento de Química.*

59546



Director de Tesis:

Dr. Mauricio Hamity

Codirector de Tesis:

Dr. Ricardo H. Lema

Jurado de Tesis:

Dr. Carlos M. Previtali

Dr. Leonides E. Sereno

Dr. Gerardo Argüello

Río Cuarto, 30 de marzo de 2004.

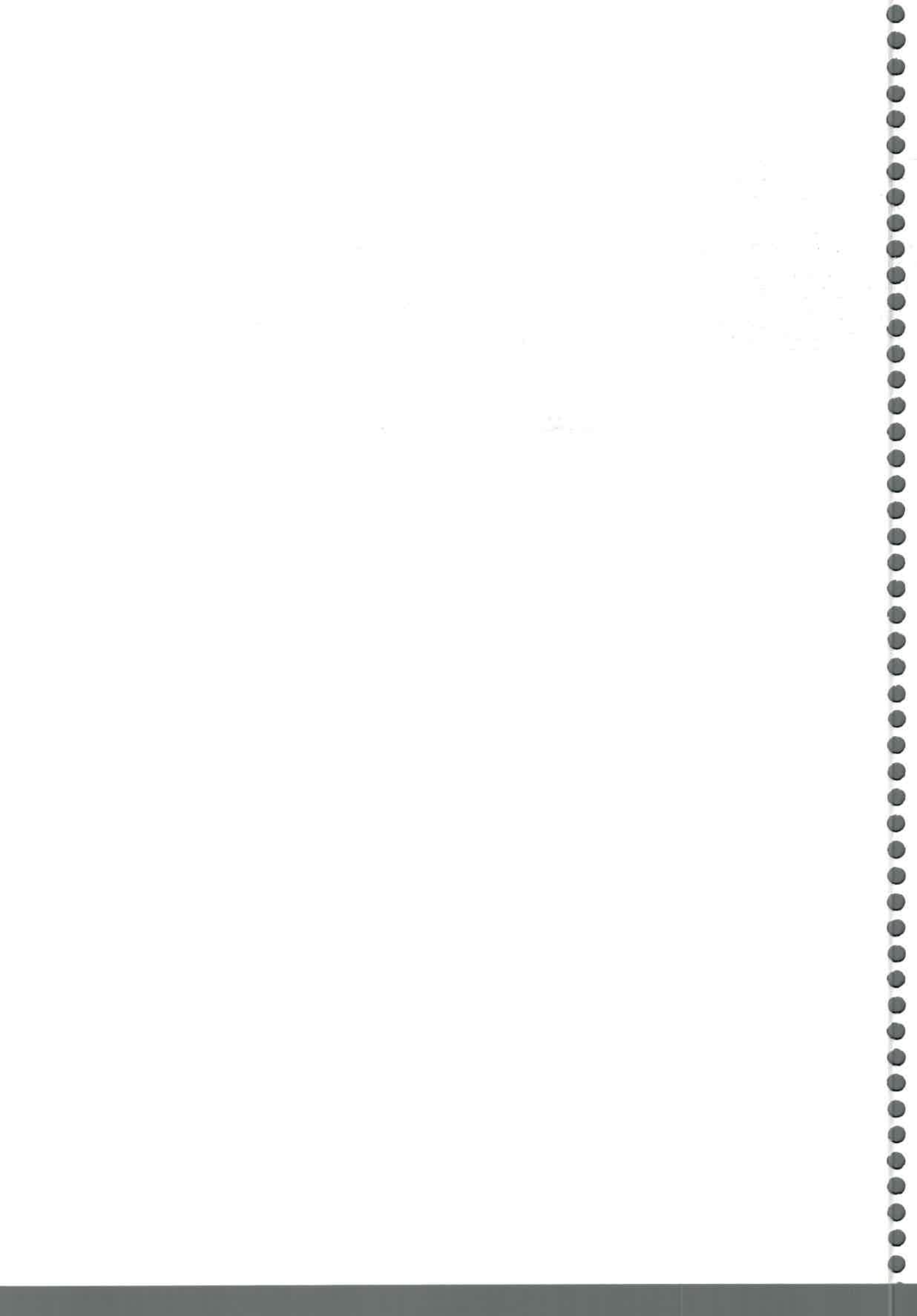


A mi Esposa Andrea.

A mi Madre Violeta.

A mi Padre Miguel Angel.

A mi Hermano Guillermo.



Resumen.

Los semiconductores coloidales son ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en muchas áreas, como microelectrónica, conversión de energía, saneamiento ambiental, ciencia de la imagen, entre otras áreas.

En este trabajo de Tesis, se logró encontrar las condiciones para la síntesis de nanopartículas semiconductoras de CdS, con propiedades fotofísicas diferentes. Se realizó un estudio de sus propiedades fotofísicas, proponiéndose un esquema de recombinación de cargas.

Además se estudió la interacción con detergentes y derivados de los mismos, se propusieron mecanismos de interacción de los detergentes con las nanopartículas. Se encontró la posibilidad de que los detergentes sean utilizados para disolver sustancias orgánicas de manera tal de aumentar su interacción con la superficie de las nanopartículas.

Finalmente, e estudió la interacción de las nanopartículas con dadores y aceptores de electrones, se encontraron efectos considerables sobre la fluorescencia de las nanopartículas, abriendo la posibilidad de utilizar estos sistemas como degradantes de contaminantes orgánicos, en combinación con detergentes en el caso que, por la baja solubilidad del compuesto orgánico sea necesario la utilización de detergentes.

Abstract.

Colloid semiconductors are largely studied due to their application in many areas, such as microelectronic devise, energy conversion and science of imagine.

In this work, the conditions for the synthesis of semiconductor nanoparticles of CdS were found. These particles can be obtained with different photophysical properties. The studies of these properties can be explained taken into account a charge recombination scheme.

Also, the studies were performed in the presence of surfactant derivatives, which were used to propose a mechanism of interaction between the surfactant and nanoparticle. The surfactant can be used to dissolve organic compounds increasing the interaction with the surface of the nanoparticles.

Finally, the interaction of nanoparticles with electron donors and acceptors was investigated. The presence of these compounds affects the fluorescence of the nanoparticles. Therefore, these systems can be applied to degradation of organic contaminants. Particularly, in combination with surfactant when the organic compounds present a low solubility.

CONTENIDOS

<i>Introducción</i>	10
Objetivos	12
Propiedades Semiconductoras y efectos cuánticos	13
Propiedades de la superficie	18
Propiedades rédox.	19
Fluorescencia, propiedades y aplicaciones.	20
Espectros de fluorescencia.....	21
Inhibición de la Fluorescencia.....	22
Preparación de Nanopartículas.	24
Precipitación de partículas en Solución.	25
Síntesis en medios estructurados.....	25
Método de precursores moleculares.....	25
Tratamiento de nanopartículas.	26
<i>Materiales.</i>	28
Descripción de la técnica de conteo de fotones aislados.	29
<i>Obtención de partículas coloidales “Q”.</i>	33
Caracterización de las Nanopartículas.	37
Activación de la Fluorescencia por CdSO₄.	39
Efecto de polifosfato de sodio	42
Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo	42

<i>Efecto de detergentes.</i>	50
Efecto de TX-100.....	51
Efecto de CTAC.	58
Efecto de SDS.	63
<i>Efecto de derivados de los detergentes.</i>	67
Efecto de sales de alquilamonio.	67
Efecto de sales de alquilsulfato.	70
Efecto de Alcóxidos.....	71
<i>Efecto de dadores y aceptores de electrones.</i>	75
Derivados del benceno con grupos atrayentes de electrones.	77
Derivados del benceno con grupos dadores de electrones.....	79
Derivados del benceno sustituidos por un grupo nitro y un grupo donante de electrones.	82
<i>Conclusiones.</i>	86
<i>Apéndice.</i>	89
Deducción de la ecuación de Stern-Volmer.....	89
Inhibición dinámica:	89
Inhibición estática.	90
<i>Referencias.</i>	91

Índice de Figuras.

<i>Figura 1. Esquema energético de un semiconductor.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2. Efecto de cuantización causado por el tamaño de las partículas.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 3 Espectro de absorción uv-vis de partículas de CdS en agua, mostrando la intersección a 440nm, correspondiente al comienzo de la absorción.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 4. Esquema del sistema empleado en la síntesis de las nanopartículas.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 5 Espectros de excitación y emisión de las distintas nanopartículas obtenidas: a) Banda de trampas, b) Banda aguda, c) Banda ancha.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 6. Curvas de decaimiento de las nanopartículas obtenidas: a) Banda de trampas, b) Banda aguda, c) Banda ancha.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 7. Espectros de fluorescencia de la banda aguda a distintas concentraciones de Cd²⁺.....</i>	<i>42</i>
<i>Figura 8. Espectros de fluorescencia de la banda ancha a distintas concentraciones de Cd²⁺.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 9. Espectros de fluorescencia de la banda de trampas a distintas concentraciones de Cd²⁺.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 10. Intensidad de emisión de la banda de trampas en función de la concentración de poli fosfato de sodio.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 11. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda aguda.....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 12. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda ancha.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 13. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda de trampas.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 14. Espectros de fluorescencia de la banda aguda a distintas concentraciones de Tx-100.....</i>	<i>53</i>

<i>Figura 15. Gráficos de Stern Volmer para la inhibición de la banda aguda por Tx-100 a distintas concentraciones de Cd^{2+}.</i>	54
<i>Figura 16. Gráficos de Stern Volmer de Tx100 a distintas concentraciones de poli fosfato de sodio, para la banda de Trampas.</i>	57
<i>Figura 17. Intensidad de fluorescencia en función de la concentración de CTAC, para la banda aguda a) $[Cd^{2+}]_F = 12 \times 10^{-4} M$, b) $[Cd^{2+}]_F = 4 \times 10^{-4} M$.</i>	61
<i>Figura 18. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda de trampas por CTAC, a diferentes concentraciones de $[Cd^{2+}]_F$.</i>	63
<i>Figura 19. Perfiles de decaimiento de la banda aguda a distintas concentraciones de CTAC.</i>	63
<i>Figura 20. Gráficos de Stern Volmer para la inhibición de la banda aguda por CTAC.</i>	64
<i>Figura 21. Intensidad de fluorescencia de la banda de trampas en función de la concentración de SDS a $[Cd^{2+}] = 2 \times 10^{-4} M$.</i>	65
<i>Figura 22. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda aguda por SDS a diferentes concentraciones de Cd^{2+}.</i>	66
<i>Figura 23. Intensidad de fluorescencia relativa de la banda ancha en función de la concentración de diferentes sales de alquil amonio.</i>	69
<i>Figura 24. Gráfico de Stern-Volmer para la inhibición de la banda ancha por TEACL.</i>	70
<i>Figura 25. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de las distintas nanopartículas por OctS.</i>	73
<i>Figura 26. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda ancha por butoxietanol.</i>	74
<i>Figura 27 Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda aguda por CTAC y p-DBA.</i>	79

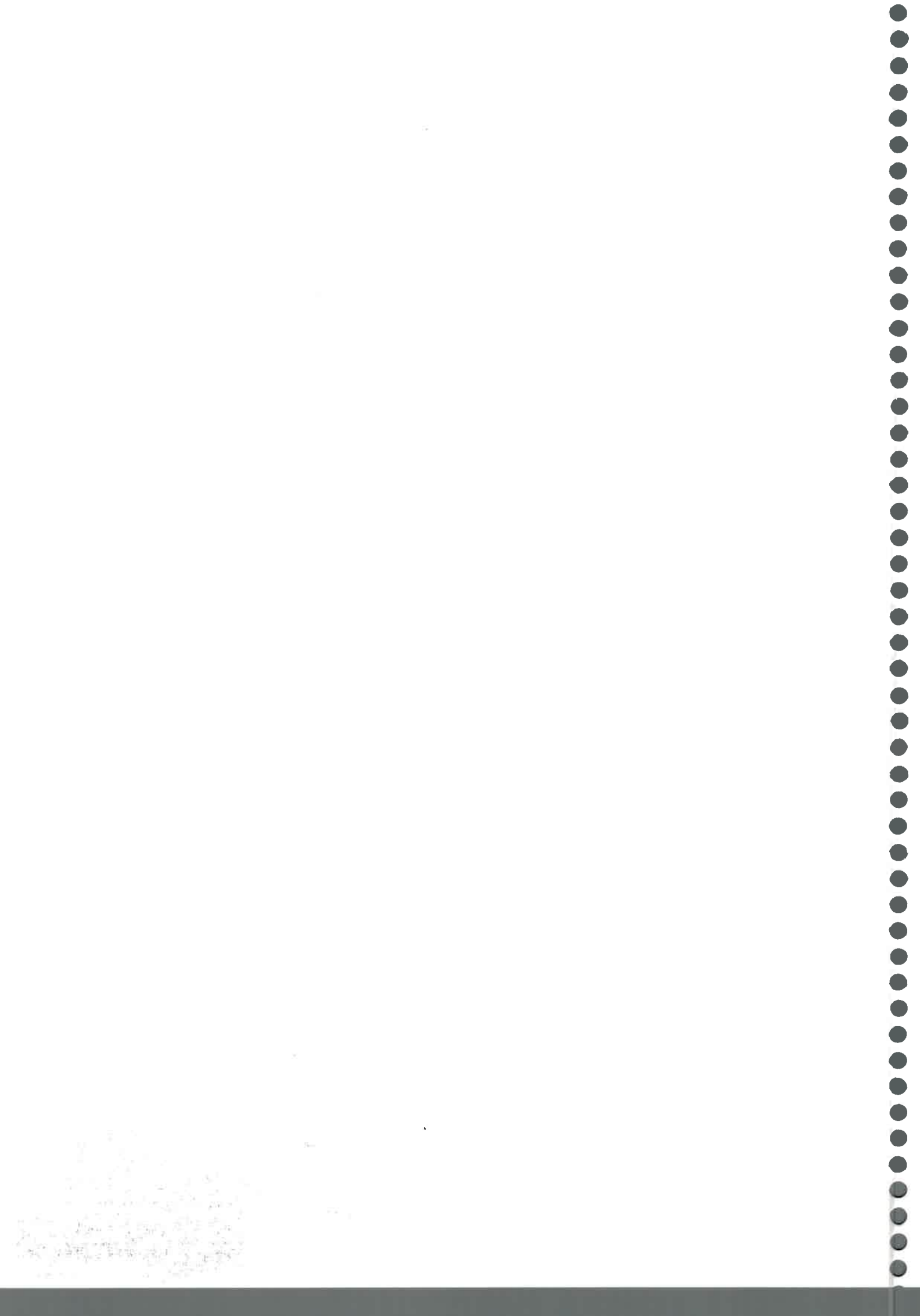
100

100

<i>Figura 28. Gráfico de Stern-Volmer para la inhibición de la banda de trampas por 4-NBZN.</i>	80
<i>Figura 29. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda agudo por p-DBA.</i>	82
<i>Figura 30. Perfiles de decaimiento de la banda aguda a distintas concentraciones de p-DBA.</i>	83
<i>Figura 31. Gráficos de Stern Volmer de 4-NA para las distintas nanopartículas.</i>	86

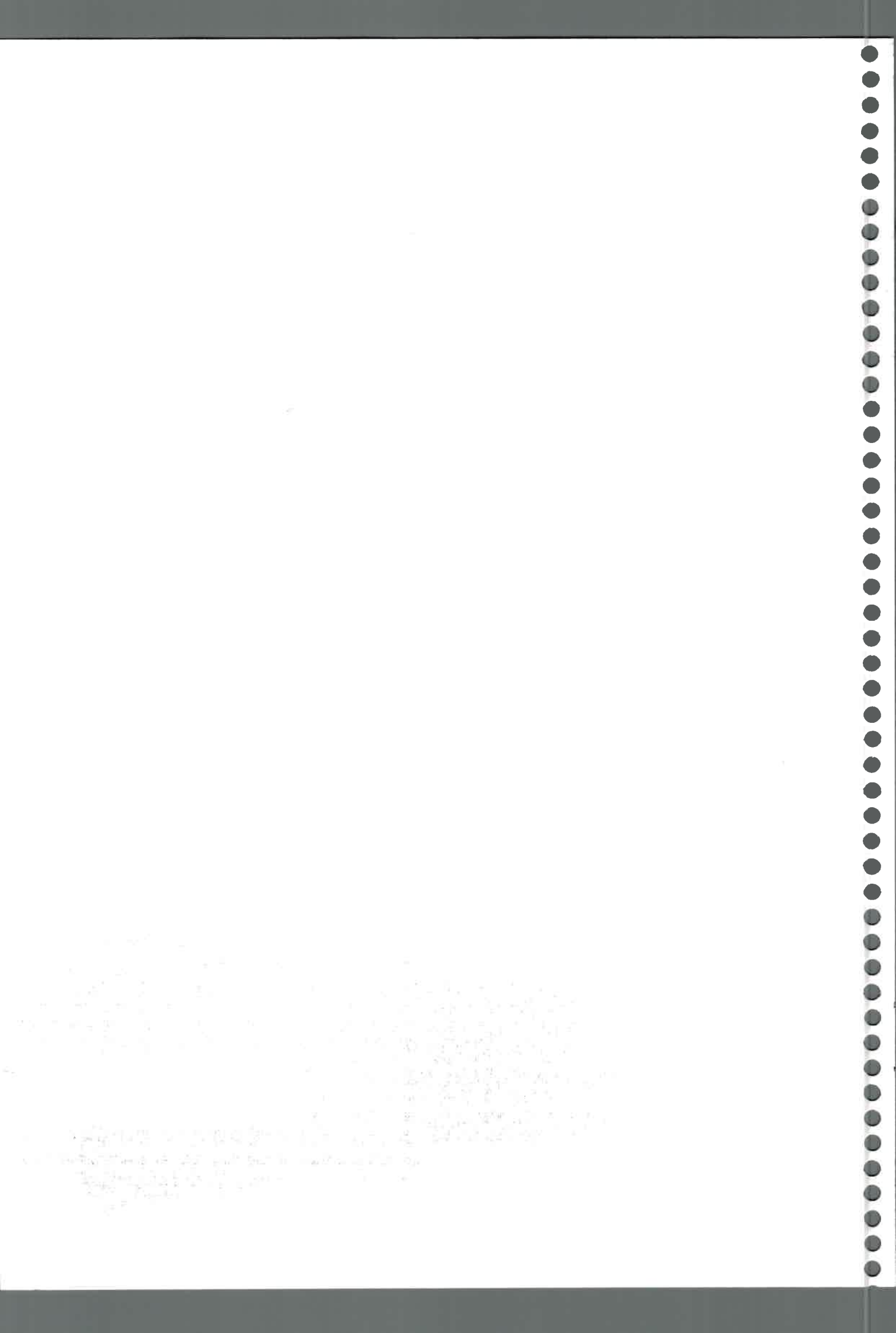
Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Condiciones experimentales de la síntesis de nanopartículas.</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 2. Parámetros de ajuste de las curvas de decaimiento, de las distintas nanopartículas.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 3. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, para la inhibición de la banda de trampas por Tx-100, a diferentes concentraciones de polifosfato de sodio.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 4. Constantes de enlace de Tx-100 y contribuciones fraccionales a la fluorescencia de los dos sitios activos para las distintas nanopartículas.</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 5. Constantes de Stern Volmer, con CTAC, para las distintas nanopartículas.</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 6. Constantes de Stern Volmer, de las distintas nanopartículas con SDS.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 7. Constantes de afinidad y contribuciones fraccionales de los dos sitios activos para la inhibición por sales de alquil amonio de la fluorescencia de las distintas nanopartículas.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 8. Constantes de Stern-Volmer de sales de alquilsulfato para las distintas nanopartículas.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 9. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos para ETE y BUE en las distintas nanopartículas.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla 10. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, por los mencionados inhibidores para las distintas nanopartículas.</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 11. Constantes de Stern-Volmer (K) para la inhibición de la fluorescencia de las nanopartículas, por derivados del benceno con grupos dadores de electrones.....</i>	<i>84</i>
<i>Tabla 12. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, para 4-NA y 4-NAN, para las distintas nanopartículas.</i>	<i>86</i>



Capítulo 1

Introducción

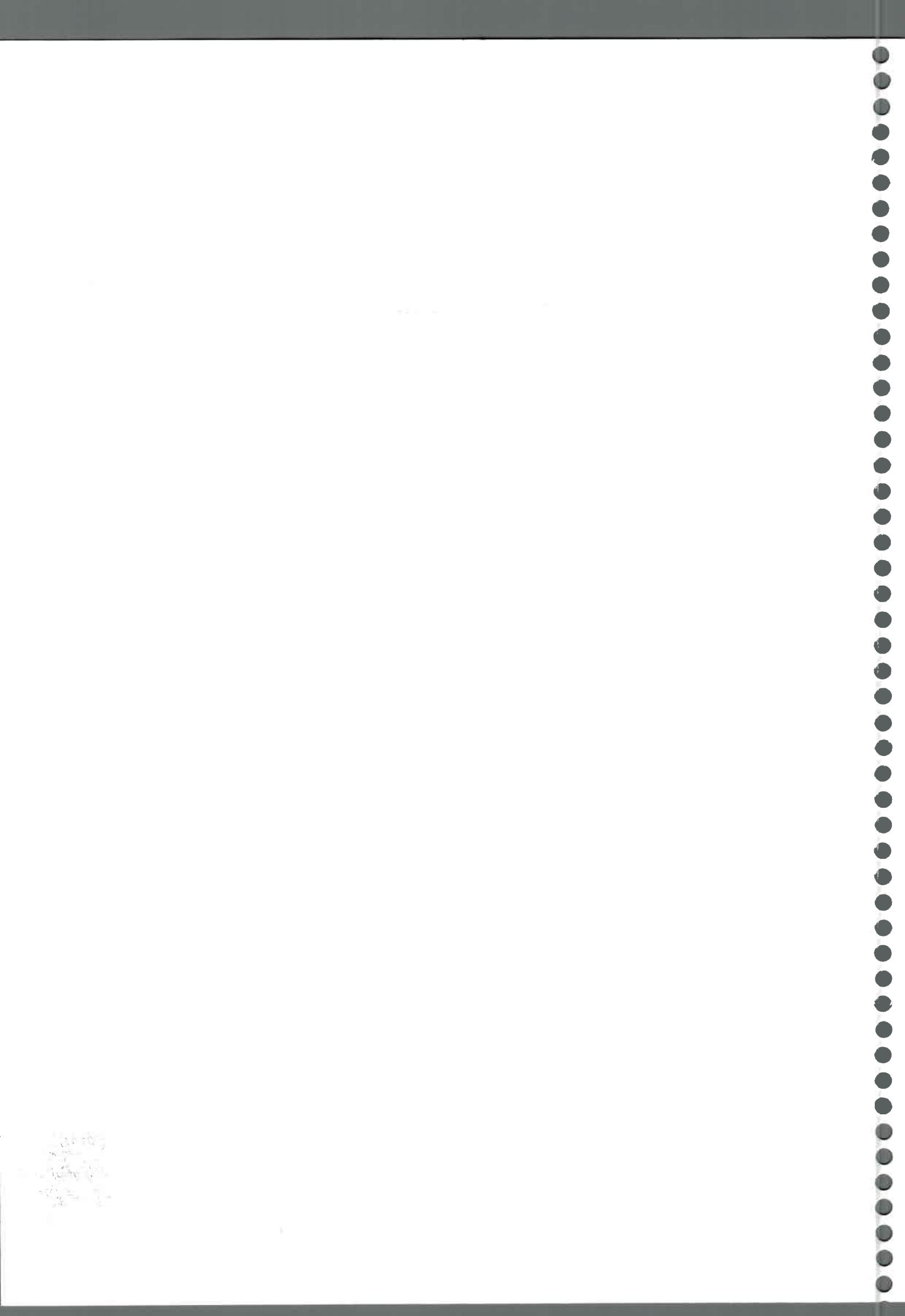


Introducción

El desarrollo de materiales constituidos por partículas en la escala de los nanómetros ha tenido un gran crecimiento en los últimos años. Este crecimiento se debe a que estos materiales son de gran interés como sistemas de estudio teórico^{1 2 3 4 5} o con vistas a posibles avances tecnológicos^{6 7 8 9}. Dentro de este grupo de materiales, las partículas semiconductoras ocupan un lugar muy importante, debido a las grandes aplicaciones en las áreas de la microelectrónica, conversión de energía^{10 11} (como en las celdas fotovoltaicas), sistemas de medición o detección de sustancias¹², ciencia de la imagen y saneamiento ambiental¹³, entre otras áreas.

La iluminación de un semiconductor, con luz de longitud de onda adecuada, genera un par hueco electrón. El hueco es un oxidante, que puede utilizarse para oxidar contaminantes orgánicos. El principal objetivo de las investigaciones y desarrollos en este campo, es la utilización de esta técnica para purificación de aire, tratamiento de aguas de desecho y efluentes industriales. El uso de las nanopartículas semiconductoras como fotocatalizadores para destruir sustancias, es un foco de atención por parte de la comunidad científica e industrial, dado que estos sistemas proveen una manera conveniente y económica de transformar los contaminantes orgánicos e inorgánicos en sustancias inocuas.

La principal limitación que presentan los semiconductores, es la baja eficiencia cuántica, es decir el rendimiento de fotocátalisis por fotón absorbido. Este fenómeno se debe a la alta velocidad de recombinación del par hueco electrón. Con la utilización de nanopartículas, este problema se mejoró en gran



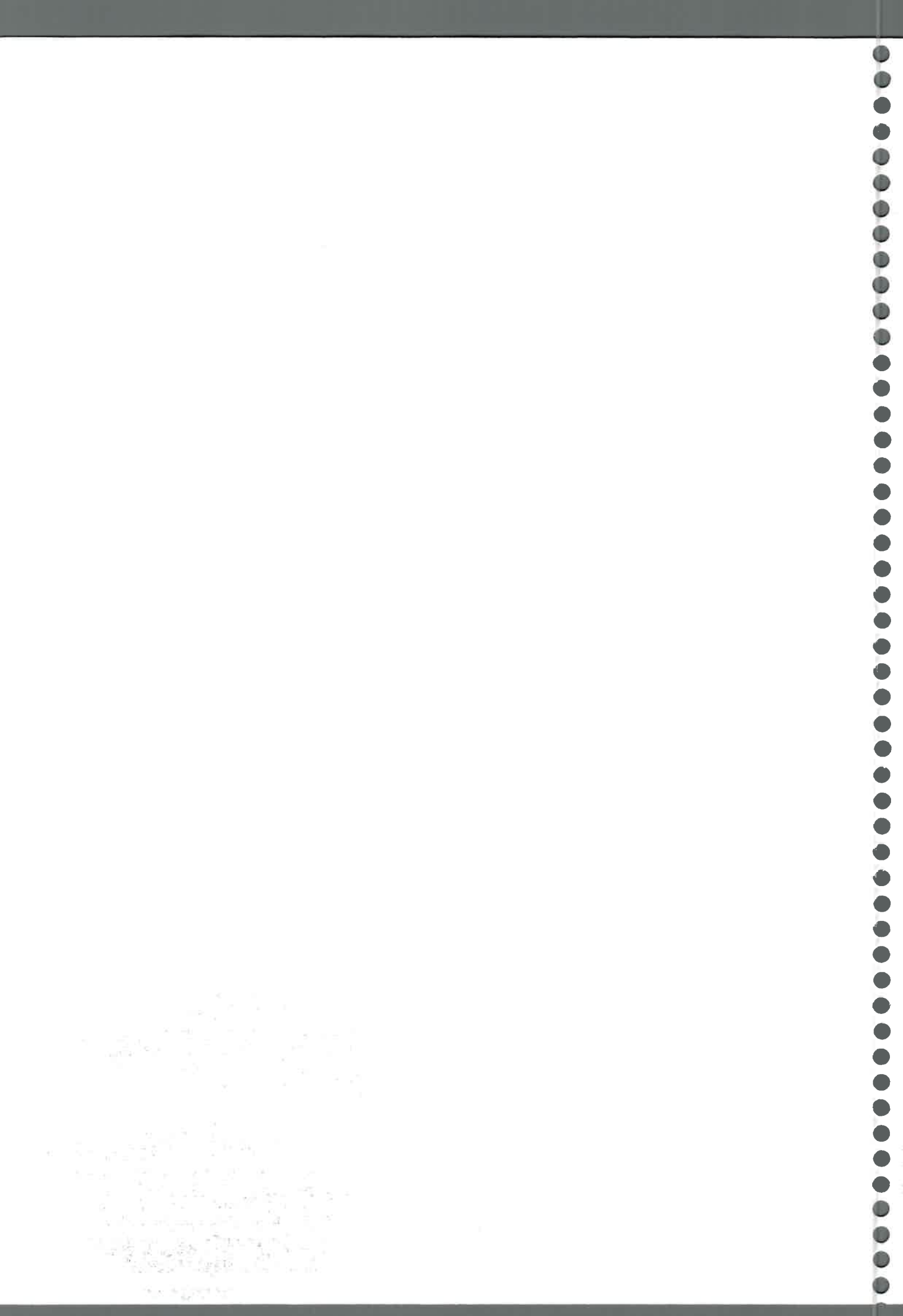
medida, debido a que las nanopartículas presentan una gran superficie donde pueden quedar atrapados los electrones y los huecos disminuyendo así la velocidad de recombinación de los mismos¹⁴. Esto demuestra que el tamaño de las partículas y las características de su superficie, tienen gran importancia en la separación del par hueco electrón, y de esta manera mejorar la eficiencia cuántica de fotocátalisis de partículas semiconductoras.

Una posibilidad que se presenta al utilizar a los semiconductores como fotocatalizadores es aprovechar la energía solar. Los semiconductores más utilizados como el TiO_2 y el ZnO , absorben en la zona ultravioleta^{15 16}, por lo tanto la fracción de energía solar que ellos pueden absorber es mínima. Semiconductores como el CdS absorben en la zona visible¹⁷, posibilitando el aprovechamiento de esta parte del espectro solar.

Se utilizan muchos términos para describir las nanopartículas: "clusters", partículas de tamaño cuántico, "nanoclusters" y partículas coloidales; todos ellos describen arreglos de átomos o moléculas cuyo tamaño es el factor preponderante que determina las propiedades del material (niveles de energía, propiedades rédox, transiciones espectroscópicas)^{18 19}. Estos sistemas se encuentran en el límite entre las moléculas individuales y los macro materiales, por lo tanto sus propiedades se asemejan a ambos extremos.

Así por ejemplo una partícula de CdS de 4 nm contiene aproximadamente unos 300 átomos de S y de Cd.

El tamaño de las partículas individuales es del orden de 1 - 10nm de diámetro, y pueden ser suspendidas en medios acuosos u orgánicos, o depositarse en forma de películas sobre diversas superficies.



Objetivos.

El principal objetivo de esta tesis es la obtención y estudio de nanopartículas de CdS, para ello se deberán tener en cuenta los siguientes objetivos parciales:

a) Estudio de las condiciones experimentales (efecto de pH, exceso de Cd^{+2} , estabilizadores, etc.) que permitan obtener partículas "Q" de CdS con propiedades fotofísicas (band gap, bandas de fluorescencia, etc.) diferenciadas, y en forma reproducible.

b) Estudio de procesos fotofísicos en semiconductores coloidales, consistente en:

I) Influencia de detergentes como CTAC, TX-100 y SDS sobre la fluorescencia de los coloides y efecto de los grupos alquílicos que forman la cadena no polar de los mismos. Se intentará con esto determinar el efecto que tienen los detergentes, para poder luego estudiar las interacciones con algunos sustratos orgánicos que no puedan disolverse en el medio acuoso original, pero sí puedan ser incorporados al sistema en presencia de un surfactante.

II) Efecto de dadores y aceptores de electrones sobre las distintas bandas de fluorescencia de CdS "Q". Estas especies eventualmente pueden reaccionar con los portadores de carga positivos (h^+) o negativos (e^-), generados por la foto excitación del semiconductor y los efectos observados sobre la fluorescencia pueden resultar de gran ayuda para describir su interacción con la superficie de las partículas coloidales y contribuir a dilucidar el mecanismo de los fotoprocesos involucrados.

Propiedades Semiconductoras y efectos cuánticos.

Las propiedades semiconductoras observadas en estas sustancias, no son propiedades de moléculas individuales o átomos, sino que son el resultado del arreglo de los elementos constitutivos en una red cristalina ordenada. El solapamiento de los orbitales atómicos en el cristal permite la formación de un continuo de niveles de energía electrónica, las bandas de valencia y de conducción, como se muestra en la Figura 1.

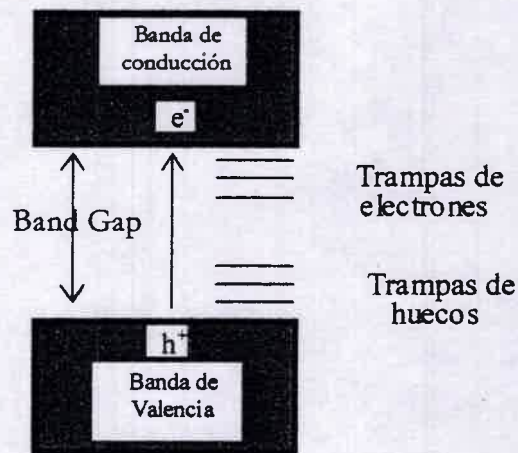


Figura 1. Esquema energético de un semiconductor.

La diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción es usualmente denominado el "band gap". Un electrón puede ser excitado desde la banda de valencia a la banda de conducción por absorción de un cuanto de luz, o en forma térmica, generando un defecto de carga negativa en la banda de valencia denominado hueco (h^+). El electrón y el hueco pueden moverse independientemente el uno del otro, lo cual resulta en una conductividad eléctrica. Éstos experimentan fuerzas de atracción electrostáticas

y pueden formar un “exciton” de Wannier²⁰, un estado que es muy similar al átomo de hidrógeno; en terminología molecular un “exciton” puede ser asociado al primer estado excitado del semiconductor. Se conoce por la física del estado sólido²¹, que debido a la interacción del electrón y el hueco con los niveles internos de los átomos en el cristal, las masas del electrón y el hueco deben ser reemplazadas por las llamadas masas efectivas, esto es, la relación de las masas del electrón y el hueco en un semiconductor a la masa del electrón en el vacío. Como las masas efectivas son pequeñas y además debido a que los electrones del cristal apantallan a los portadores de carga en el estado excitado, la energía de enlace es pequeña, mientras que el radio del cristal es grande. Por ejemplo, la energía de enlace del estado excitado en CdS es solamente 0,05eV y su radio aproximadamente 25Å^{21} (comparada con la energía de enlace de un átomo de hidrógeno que es 13,51eV y su radio 0,53Å). Como consecuencia, a temperatura ambiente, el estado excitado puede disociarse en portadores de carga, debido a las pequeñas energías de enlace.

Un fenómeno muy interesante que aparece en el caso de las nanopartículas, es cuando su tamaño es del orden o menor que el tamaño del estado excitado en el macrocristal, se produce entonces una restricción espacial al movimiento del par hueco-electrón (un fenómeno similar al modelo de partícula en Caja), provocando entonces, una división de las bandas de energía en niveles cuánticos discretos y en un aumento del “band gap” a medida que decrece el tamaño de la partícula como se muestra en la Figura 2.

Las partículas que muestran estos cambios son denominadas partículas Q, en alusión a los efectos cuánticos mencionados.

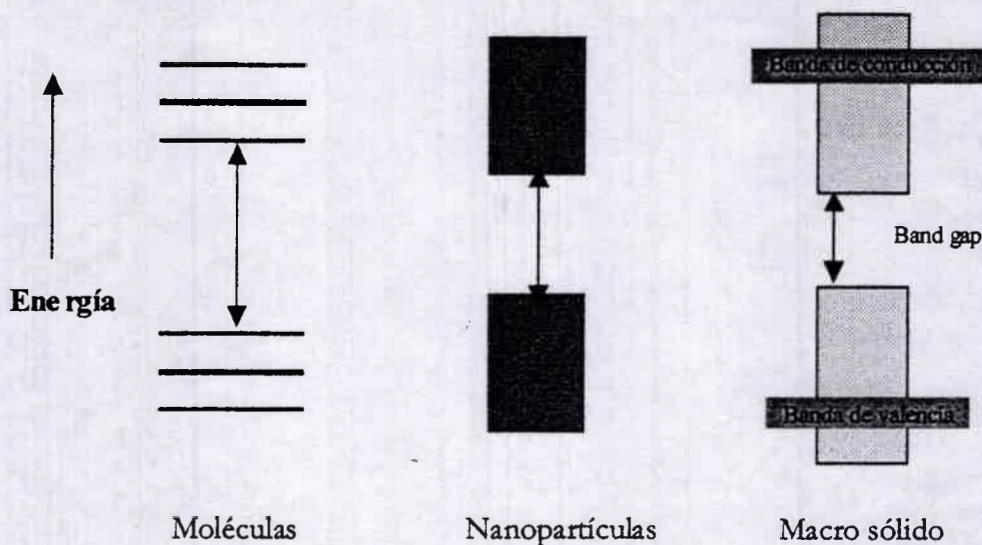


Figura 2. Efecto de cuantización causado por el tamaño de las partículas.

Este fenómeno puede ser observado en los diferentes espectros de absorción ultravioleta-visible de las nanopartículas semiconductoras. A medida que cambia su diámetro medio, se observa que el comienzo de la absorción se corre a mayor energía cuando disminuye el tamaño, tanto es así que en algunos semiconductores se puede observar un cambio de color.

El estado excitado está descrito por el siguiente Hamiltoniano²²:

Ecuación 1

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \hbar^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{\epsilon |R_e - R_h|}$$

donde m_h y m_e son las masas efectivas del hueco y el electrón; ϵ es la constante dieléctrica del Semiconductor y R_e y R_h son las posiciones del electrón y el hueco respectivamente.

Se han realizado muchos intentos para calcular los niveles de energía electrónicos en nanopartículas semiconductoras. Brus y colaboradores^{22 23}, utilizaron el modelo de partícula en caja para obtener las propiedades ópticas de

nanopartículas semiconductoras. Se utiliza el Hamiltoniano del estado excitado, en la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \hbar^2 \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - V(R) \right] \Psi = E\Psi$$

Ecuación 2

Dentro de la partícula:

$$V(r) = \frac{e^2}{\epsilon R} + \text{términos de polarización}$$

Ecuación 3

Fuera de la partícula:

$$V(R) = \infty$$

donde r es el radio de la partícula.

Los términos de Polarización son generalmente pequeños²² y pueden despreciarse.

Dado que $V(R)$ depende de la posición relativa del electrón y el hueco, este caso no puede transformarse a las coordenadas del centro de masa. Por lo tanto, esta ecuación no puede resolverse en forma exacta. Se puede obtener una solución aproximada tomando el primer estado excitado para el caso de una partícula en caja y asumiendo que el electrón y el hueco no están correlacionados. De esta manera se obtiene²⁴:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{\epsilon R}$$

Ecuación 4

donde ΔE representa el aumento del "band gap" cuando decrece el tamaño de la partícula R .

El primer término en la Ecuación 4, corresponde a la suma de las energías de confinamiento del electrón y el hueco, mientras que el segundo término representa la energía de interacción electrostática. El confinamiento cuántico domina cuando R decrece, y el primer estado excitado se corre a mayor energía que el macrocristal. Este modelo es muy simple, ignora dos efectos importantes que ocurren en los cristales reales: el acoplamiento de los estados electrónicos y vibracionales, y la estructura de la superficie cristalina.

En función de este modelo se pueden estimar los diámetros de partículas midiendo simplemente su espectro de absorción, se puede determinar la energía del "band gap" de un semiconductor sustituyendo el comienzo de la absorción obtenido experimentalmente de la intersección de la recta tangente a la curva de absorción con el eje de las longitudes de onda como se muestra en la Figura 3.

Ecuación 5

$$E_g = h\nu_g = h\frac{c}{\lambda_g}$$

Calculando el incremento en la energía del "band gap", esto es la diferencia entre el band gap de una partícula de radio R y el band gap del macrocristal.

$$\Delta E = E_g(R) - E_g(\infty)$$

Reemplazando ΔE en la Ecuación 4 y utilizando las masas efectivas del electrón y el hueco $m_e = 0.19m$ y $m_h = 0.19m$ donde m es la masa del electrón en el vacío²⁴, se puede, de esta manera, estimar el radio de la partícula.

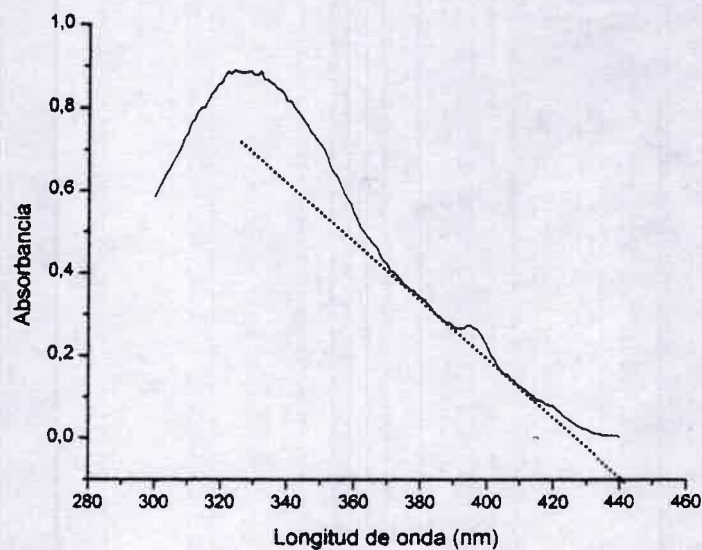


Figura 3 Espectro de absorción uv-vis de partículas de CdS en agua, mostrando la intersección a 440nm, correspondiente al comienzo de la absorción

Propiedades de la superficie.

Las nanopartículas semiconductoras, poseen una gran relación superficie/volumen comparada con partículas cristalinas más grandes. La superficie de una partícula esférica es, $4\pi R^2$, mientras que su volumen es $\frac{4}{3}\pi R^3$, donde R es el radio de la partícula, por lo tanto la relación superficie volumen de una partícula esférica es $3/R$, es decir que a medida que disminuye el tamaño de una partícula su relación superficie volumen aumenta. Supongamos una nanopartícula de diámetro 4nm comparada con una partícula de 4000nm. La relación superficie/volumen es 3000 veces más grande para la partícula más pequeña. Por lo tanto, en las nanopartículas, los procesos que ocurren en la superficie son muy importantes



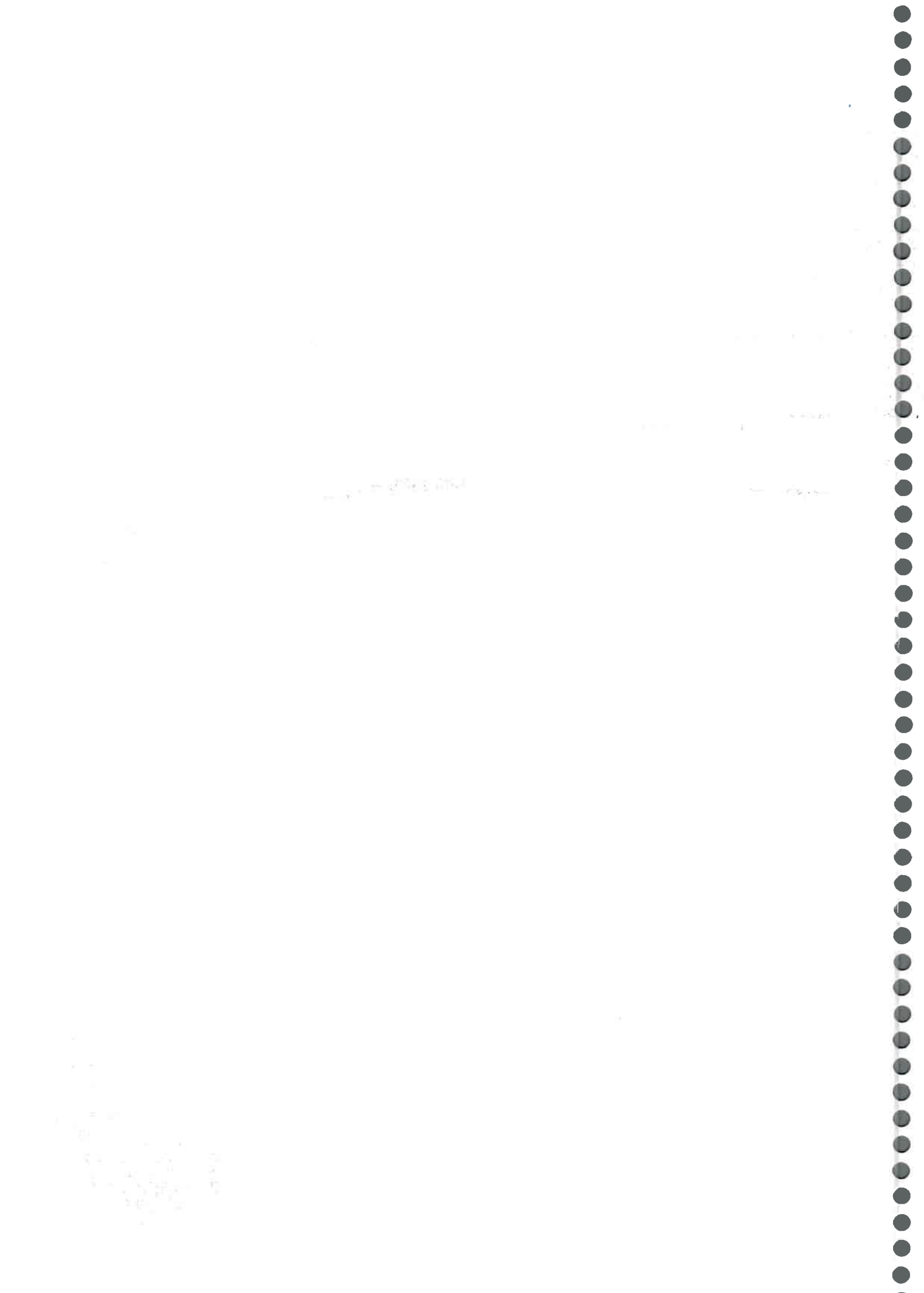
[Faint, illegible text or markings in the bottom left corner, possibly bleed-through from the reverse side of the page.]

Los semiconductores contienen trampas de energía donde pueden ser atrapados los electrones y los huecos. Éstas se originan en átomos intersticiales, impurezas y defectos que principalmente están ubicados en la superficie, como resultado, se produce una perturbación de las fuerzas de enlace. Esto es particularmente cierto en el caso de las nanopartículas, debido a la gran relación superficie / volumen que poseen las mismas. Los portadores de carga pueden recombinarse desde las trampas, en forma radiativa o no radiativa, también pueden recombinarse desde el estado excitado o sufrir transferencia de electrones desde dadores o a aceptores.

En el caso de las nanopartículas, los electrones y huecos tienen alta probabilidad de difundir a la superficie. El tiempo en que los portadores de carga son atrapados en la superficie de las partículas Q es muy corto, menos de 1 picosegundo^{25 26 27 28}. Todas las reacciones químicas y los procesos de recombinación son muy dependientes de las trampas superficiales, que a su vez dependen de las características de la superficie^{29 30}, las cuales son definidas por el proceso de síntesis de las nanopartículas. La recombinación de los portadores de carga puede ser observada por métodos de espectroscopia de fluorescencia, ya sea estacionaria o resuelta en el tiempo, los cuales resultan entonces muy convenientes para el estudio de los efectos producidos por cambios en la superficie de la partícula sobre dichos procesos de recombinación.

Propiedades rédox.

Luego de que los portadores de carga son alojados en trampas superficiales, éstos pueden sufrir transferencias de carga a sustancias que normalmente se encuentran adsorbidas en la superficie^{31 32}. Por otro lado,

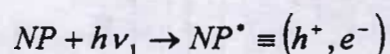


también se están realizando experiencias para sensibilizar semiconductores de grandes band gap con sustancias que absorben en la zona visible del espectro solar. Estos estudios son motivados por la posibilidad de utilizar estos sistemas como dispositivos de conversión de energía solar y como fotodegradantes de contaminantes del agua. Aquí también ocurre un proceso de transferencia de carga, ya que la molécula de colorante excitada le transfiere un electrón a la banda de conducción de un cluster semiconductor^{33 34 35}.

Dado que el agua es el solvente de trabajo en la mayoría de los casos, solamente pueden utilizarse compuestos solubles en agua^{36 37}. También existe la posibilidad de utilizar surfactantes para incorporar a la solución sustancias que no son solubles en agua³⁸ o aumentar la interacción entre las partículas semiconductoras y solutos que no se adsorben en gran medida sobre la superficie de las partículas semiconductoras en las condiciones de trabajo³⁹. El estudio del efecto de detergentes sobre estos sistemas es entonces de gran importancia, dado que ellos pueden alterar el comportamiento de los portadores de carga en las trampas superficiales⁴⁰ y eventualmente pueden sufrir degradación^{41 42}.

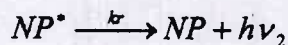
Fluorescencia, propiedades y aplicaciones.

Como se mencionó anteriormente cuando un semiconductor absorbe radiación electromagnética con energía igual o mayor a su "band gap", se produce un estado excitado, donde un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, permaneciendo en la banda de valencia un hueco.

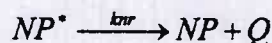


donde NP , representa una nanopartícula semiconductoras.

Cuando el electrón se recombina con el hueco lo puede hacer en forma radiativa, emitiendo luz,



o no radiativa por procesos de desactivación térmicos.



Se define el rendimiento cuántico de fluorescencia:

$$\Phi_r = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

y el rendimiento cuántico de recombinación no radiativa:

$$\Phi_{nr} = \frac{k_{nr}}{k_r + k_{nr}}$$

Espectros de fluorescencia.

La fluorescencia puede observarse en estado estacionario o resuelta en el tiempo.

Espectros de fluorescencia estacionarios.

En estado estacionario se irradia la muestra con una fuente de irradiación constante, a una dada longitud de onda, alcanzándose una concentración constante de estado excitado. Si se observa la intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda de emisión, tendremos el espectro de emisión estacionario. Por otro lado si se mide la intensidad de emisión en función de la longitud de onda de excitación se obtendrá el espectro de excitación estacionario.

Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo.

En el caso de la fluorescencia resuelta en el tiempo, se irradia la muestra con un pulso corto de luz de una determinada longitud de onda, y se mide la

intensidad de emisión, a una determinada longitud de onda, en función del tiempo. De esta manera se obtiene el perfil de decaimiento de la fluorescencia en función del tiempo.

Midiendo las curvas de decaimiento para varias longitudes de onda de emisión, y tomando la intensidad de emisión a un determinado tiempo, se obtiene el espectro de emisión en el tiempo, mencionado. Realizando este proceso para distintos tiempos, se logra el espectro de emisión resuelto en el tiempo.

Similarmente se obtiene el espectro de excitación, variando la longitud de onda de excitación, en lugar de la longitud de onda de emisión.

Inhibición de la Fluorescencia.

La inhibición de la fluorescencia se refiere a un proceso por el cual una sustancia llamada inhibidor, disminuye la intensidad de fluorescencia de una especie fluorescente.

Muchas interacciones moleculares, producen este fenómeno, entre ellas, se encuentran las reacciones del estado excitado, reordenamiento molecular, transferencia de energía o de electrones y formación de complejos en el estado fundamental.

Los procesos de inhibición pueden ser divididos en dos grandes grupos: estáticos y dinámicos, en los primeros el inhibidor y la sustancia se asocian en el estado fundamental produciendo un complejo que no emite. Mientras que en el segundo caso, el inhibidor y la sustancia emisora deben encontrarse en el tiempo de vida del estado excitado del emisor.

Los procesos estáticos proporcionan una valiosa información que es la medida de la asociación entre el inhibidor y la sustancia emisora, mientras que los procesos dinámicos nos proveen información a cerca de los parámetros difusionales del quencher o la sustancia emisora.

Inhibición dinámica.

La inhibición dinámica de la fluorescencia es descrita por la ecuación de Stern-Volmer⁴³:

$$\frac{I^0}{I} = 1 + k_q \tau^0 [Q] = 1 + K_{sv} [Q]$$

Ecuación 6

donde I^0 e I son las intensidades de emisión de la muestra en ausencia y presencia de inhibidor respectivamente, k_q es la constante bimolecular de inhibición, τ^0 es el tiempo de vida del estado excitado en ausencia de inhibidor y $[Q]$ es la concentración de inhibidor.

Los datos experimentales normalmente se expresan como un gráfico de $\frac{I^0}{I}$ en función de la $[Q]$, si resulta lineal es un indicio de que se está en presencia de una única clase de especies fluorescentes, todas igualmente accesibles por el inhibidor. Si hay dos poblaciones de sustancias fluorescentes con distinta accesibilidad por el inhibidor, un gráfico de Stern-Volmer, resulta no lineal, curvado hacia abajo.

Como veremos más adelante, el proceso de inhibición estático también puede resultar en gráficos de Stern-Volmer lineales. La forma de distinguir ambos procesos, estáticos y dinámicos, es a través de su dependencia diferente

con la viscosidad o la temperatura, o preferentemente a través de las curvas de decaimiento de la fluorescencia. En el caso de los procesos estáticos no hay variación de las mismas, mientras que en los procesos dinámicos, las curvas de decaimiento son diferentes, decayendo el estado excitado en forma más rápida en presencia de inhibidor.

Inhibición estática.

La inhibición también puede ocurrir cuando una especie fluorescente se asocia en el estado fundamental con un inhibidor, formando un complejo. Cuando este complejo absorbe luz, regresa al estado fundamental sin emisión de un fotón.



Preparación de Nanopartículas.

Actualmente existen muchas maneras de preparar las nanopartículas semiconductoras. El método utilizado debe obtener partículas de alta pureza y una distribución pequeña de tamaños. Estas partículas son útiles en la fabricación de dispositivos semiconductores. Se enumeran aquí algunos procedimientos generales de preparación de nanopartículas.

Las partículas semiconductoras se preparan generalmente utilizando estabilizadores como polielectrolitos⁴⁴. El polifosfato de sodio es uno de ellos, éste fue utilizado por Henglein y colaboradores para obtener partículas de CdS en agua, a diferentes valores de pH, la fluorescencia de estas nanopartículas puede ser activada por el agregado de ion Cadmio en exceso⁴⁵.



Precipitación de partículas en Solución.

Con este método se pueden obtener suspensiones diluidas de nanopartículas, de alta monodispersión. Se utilizan estabilizadores como el polifosfato de sodio, para evitar la agregación de las partículas.

Síntesis en medios estructurados.

Se preparan las nanopartículas dentro de matrices como zeolitas⁴⁶, micelas o microemulsiones⁴⁷, polímeros⁴⁸, entre otras. Estas matrices pueden ser vistas como nanocámaras, las cuales limitan el crecimiento de las nanopartículas. Las propiedades de las nanopartículas están determinadas no solamente por el confinamiento, sino también por las propiedades de la matriz, las características de la superficie en el caso de las zeolitas, o la labilidad en caso de las micelas.

Método de precursores moleculares.

Murray, Norris, y Bawendi⁴⁹ desarrollaron un método consistente en inyectar una solución de $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ y seleniuro de óxido de tri-n-octil fosfina (TOPSe) en óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO) en un rango de temperatura de 120-300°C, esto produce nanopartículas de seleniuro de cadmio cubiertas por TOPO, la distribución de tamaño de las nanopartículas es determinada principalmente por la temperatura a la cual se lleva a cabo la síntesis, las partículas más grandes se obtienen a temperaturas más altas. Este método tiene ventajas sobre otros métodos en poder obtener una alta monodispersión ($\sigma \approx 5\%$), y además en la cantidad de material que se puede sintetizar (alrededor de unos gramos).

Tratamiento de nanopartículas.

Una vez obtenidas las nanopartículas, también existen métodos para mejorar la distribución de tamaño obtenida, como cromatografía de exclusión⁵⁰, electroforesis en gel⁵¹, precipitación selectiva^{52 53}. Recientemente Hiroshi Yoneyama⁵⁴ y colaboradores desarrollaron un método ingenioso, consistente en el fototallado de partículas, el principio de este método se basa, en la fotocorrosión que sufren algunas partículas semiconductoras como CdS y ZnS en solución acuosa, bajo irradiación; y en que la energía del "band gap" de las nanopartículas se incrementa al disminuir el tamaño (ver Propiedades Semiconductoras y Efectos Cuánticos). Si la irradiación es llevada a cabo con luz monocromática, elegida de tal manera de inducir la fotoexcitación de las partículas más grandes, éstas se "fototallarán" a partículas más pequeñas hasta que no absorban más fotones, debido a que al reducirse su tamaño su separación de banda aumenta y el espectro de absorción se corre al azul. De esta manera se puede lograr disminuir el tamaño medio de las partículas sin alterar su distribución de tamaños.

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

Materiales.

Cloruro de cetiltrimetilamonio (**CTAC**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ suministrado por Lever y Asociados, Argentina, fue purificado según Bonilha y colaboradores⁵⁵.

Dodecilsulfato de sodio (**SDS**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3$, suministrado por BDH, fue lavado con dietileter y recristalizado en etanol.

Todas estas drogas fueron utilizadas sin purificación adicional:

Polifosfato de sodio, $(\text{PO}_3\text{Na})_6$ (Merck, extra puro) contiene cadenas de fosfatos condensadas de diferente longitud. La longitud de cadena promedio, está constituida por seis unidades fosfato.

Sulfuro de sodio, Na_2S , (Merck, p.a.).

Sulfato de cadmio, CdSO_4 (Mallinckrodt p.a.).

Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 , (E.M.).

Hidróxido de sodio, NaOH , (RPE).

Polioxietileno (10) isooctilfenil eter, (**Tx-100**), $4-(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{OH}$, (SigmaUltra).

Cloruro de tetraetil amonio, (**TEACl**), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NCl}$, (Sigma).

Cloruro de tetrabutil amonio, (**TBACl**), $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NCl}$, (Sigma).

Cloruro de tetrahexil amonio, (**THACl**), $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5)_4\text{NCl}$, (Sigma).

Metil Sulfato de sodio, (**MeS**), $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{Na}$, (Aldrich)

Octil Sulfato de sodio (**OctS**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OSO}_3\text{Na}$ (Aldrich).

Nitrobenzeno (**NBz**), $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, (Merck)

o-dinitrobenzeno, (**o-diNB**), $(\text{NO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, (Merck)

3- y 4-nitrobenzonitrilo, (**3-NBZN**) y (**4-NBZN**), $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$, (Merck)

10



Faint, illegible text or markings in the lower-left quadrant of the page.

Faint, illegible text or markings in the bottom-left corner of the page.

Etoxiol, (**ETE**), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Butoxiol, (**BUE**), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

4-nitroanilina, (**4-NA**), $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, (Merck)

4-nitroanisol, (**4-NAN**), $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)$, (Merck)

o-, *m*- y *p*-diaminobenceno, (***o*-PDA**), (***m*-PDA**) y (***p*-PDA**), $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$, (Merck)

N,N-dimetil-*p*-diaminobenceno, (**D-*p*-PDA**), $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_4$, (Merck)

p-dimetilamino bencilamina (**p-DBA**), $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$, (Merck)

Aparatos:

Agitador Magnético Cole-Parmer.

El pH fue medido con un pHmetro digital Whatman con un error 0.01 unidades de pH.

Los espectros de fluorescencia fueron tomados con un espectrofluorómetro Spex FluoromaxTM (ancho de Banda = 0.02 nm).

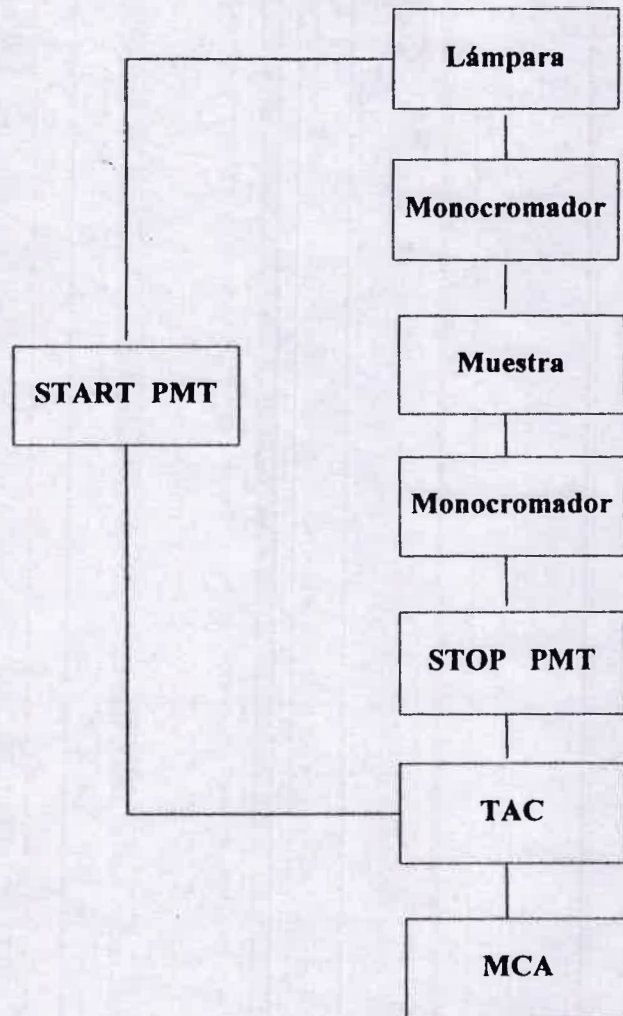
Las curvas de decaimiento fueron registradas con un T.C.S.P.C. de Edinburgh Instruments.

Descripción de la técnica de conteo de fotones aislados.

La técnica de Conteo de fotones aislados se basa en que la distribución de probabilidades para la emisión de un fotón aislado, después de la excitación de una muestra, describe el perfil de intensidad de emisión en función del tiempo para todos los fotones emitidos como resultado de una excitación⁵⁶. Para reconstruir un perfil de decaimiento lo más exacto posible, es necesario un gran muestreo estadístico de la distribución temporal de los fotones emitidos. Esto se logra midiendo el tiempo de emisión de fotones aislados, luego de un pulso de

excitación, un gran número de veces, la cantidad suficiente como para obtener una curva de decaimiento estadísticamente confiable.

Un diagrama esquemático de un instrumento usado en la técnica de conteos aislados correlacionados en el tiempo (TCSPC) se muestra en Esquema 1. El cual consta de los siguientes componentes:



Esquema 1 Diagrama de un instrumento TCSPS

Fuente de excitación: puede ser una lámpara de pulsos, o un láser.

Monocromador.

Fotomultiplicador de largada (Start PMT) y fotomultiplicador de parada (Stop PMT).

Convertidor de Tiempo - Amplitud (TAC):

El rol del TAC es medir el tiempo entre el pulso de excitación y la detección del primer fotón emitido, es decir el tiempo entre los pulsos de largada y de parada respectivamente. Esto se lleva a cabo cargando un capacitor durante el intervalo de tiempo entre los pulsos. Normalmente el capacitor es cargado de 0 a 10V en un rango de tiempo que va desde los nanosegundos a los microsegundos. Por ejemplo si el rango de tiempo elegido es de 50nseg, el capacitor estará completamente cargado a los 50nseg. Si se recibe un pulso de parada a los 25nseg, la carga del capacitor será detenida a 5V. Si no recibe ningún pulso de parada, entonces la carga del capacitor vuelve a cero.

En general el TAC es componente limitador de la velocidad en TCSPC. Toma varios microsegundos descargar el capacitor. Esto no representa un problema cuando la fuente de excitación es una lámpara de Flash, que normalmente trabajan a una frecuencia menor que 50Khz, es decir un pulso cada 20useg, no obstante, con fuentes de excitación como Láseres de frecuencia de repetición de 1Mhz, el capacitor se sobrecargará.

Una solución simple a este problema es trabajar el TAC en modo inverso, en este modo de operación, el primer fotón detectado sirve como pulso de largada y la señal de excitación como pulso de parada. De esta manera el TAC solamente es activado si se detecta un fotón.

Una característica importante del TAC es su linealidad. Si el potencial no es lineal con el tiempo, los datos contendrán un error sistemático, resultando en una dificultad en el análisis de los datos.

Analizador Multicanal (MCA)

El MCA mide los pulsos de potencial provenientes del TAC y los ordena en cuentas a un determinado potencial (Tiempo), resultando esto en un histograma de número de cuentas en función de los canales. El MCA primero realiza una transformación analógica digital que demora unos 5useg, tiempo en el cual está inhabilitado para recibir otro pulso de potencial del TAC.

El experimento se lleva a cabo de la siguiente manera: en operación la muestra es repetitivamente excitada por la lámpara de pulsos de nanosegundos. Cuando la lámpara dispara el pulso, el mismo es detectado por el fotomultiplicador de largada (Start PMT), el cual genera un pulso eléctrico disparador que está exactamente correlacionado con el pulso óptico. El pulso disparador es conducido, a través de un discriminador, a la entrada de convertidor de tiempo a amplitud, (TAC), el cual inicia la carga de un capacitor. Al mismo tiempo, el pulso óptico excita la muestra, que subsecuentemente emitirá. Una apertura, entre la lámpara y la muestra, se regula de manera tal de que a lo sumo se detecte un fotón por cada excitación. Una vez detectado un fotón, se genera una señal que detiene la carga del capacitor en el TAC, luego el TAC envía un pulso de salida cuyo potencial es proporcional a la diferencia de tiempo entre el pulso disparador y el pulso que se generó cuando se detectó el fotón, (en esencia el TAC actúa como cronómetro). Este pulso de salida es convertido

en un valor numérico por un convertidor analógico digital, que luego es almacenado como una cuenta en el canal correspondiente del Analizador Multicanal (MCA).

Repetiendo muchas veces esta experiencia se obtiene un histograma del número de cuentas en función de los canales temporales.

Obtención de partículas coloidales "Q".

Las partículas "Q" de sulfuro de cadmio (CdS), fueron obtenidas de la siguiente manera :

En un balón de 500ml de capacidad provisto de un tapón reversible y un agitador magnético (como se muestra en la Figura 4) se colocaron 200ml de solución de sulfato de cadmio de una dada concentración (Tabla 1) y polifosfato de sodio $2 \times 10^{-4}M$, (sirviendo este último como estabilizador del coloide); se trabajó a un dado pH (Tabla 1). Se burbujeó nitrógeno durante media hora para desplazar el oxígeno disuelto.

Obtención del H_2S :

Se obtuvo por reacción del Na_2S con H_2SO_4 en un kitasato de 200 ml, se purgó el sistema del aire que contenía, haciendo pasar la mezcla de aire - H_2S por un serpentín que contenía una solución de $CuSO_4$, formándose sulfuro de cobre, un sólido, evitando de esta manera que el H_2S se liberara al medio ambiente. Una vez purgado el sistema, con una jeringa se tomó el volumen de H_2S necesario para formar las diferentes nanopartículas como lo indica la Tabla 1, donde las concentraciones de H_2S son calculadas suponiendo que el gas H_2S se comporta como ideal, y que el mismo se disuelve completamente en la solución de $CdSO_4$.

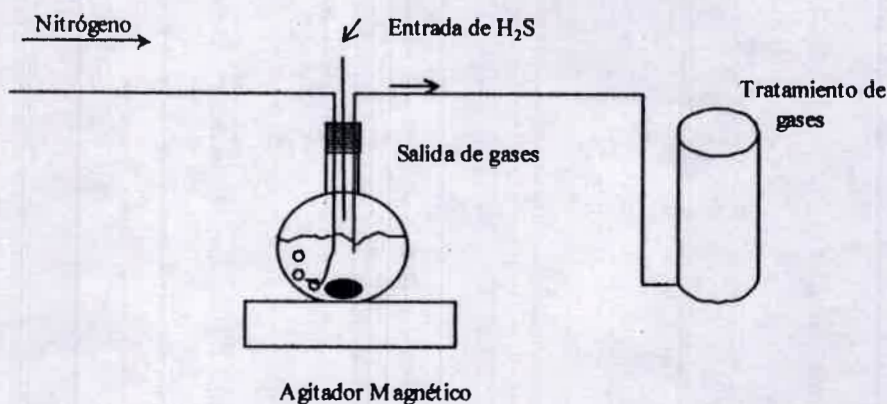


Figura 4. Esquema del sistema empleado en la síntesis de las nanopartículas.

Se inyectó una cantidad medida de sulfuro de hidrógeno (H_2S) gaseoso, agitándose vigorosamente la solución. Se permitió que el sistema reaccionara durante 30 minutos, observándose la aparición de un color amarillo en los 2 primeros minutos, que fue incrementándose con el tiempo.

Paso seguido se procedió a desplazar con nitrógeno el posible resto de H_2S sin reaccionar, comprobándose la inexistencia del mismo con un papel de filtro embebido con una solución de acetato de plomo en la salida de gases del balón. Luego se ajustó el pH a 10,5 y se agregó una cierta cantidad de sulfato de cadmio

(Tabla 1) observándose un incremento de la fluorescencia; (ver Activación de la Fluorescencia, página 39).

pH	$[Cd^{+2}]_{inicial}$ $\times 10^4 M$	$[H_2S]$ $\times 10^4 M$	$[Cd^{+2}]_{final}$ $\times 10^4 M$	Espectro de fluorescencia	Long. de onda λ_{max} (nm)
8,30	2	2	8	Agudo	480
9,00	2	2	8	Agudo	470
8,30	2	1	8	Ancho	480
9,00	2	1	8	Ancho	460
10,50	2	2	8	Ancho	550

Tabla 1. Condiciones experimentales de la síntesis de nanopartículas.

Se utilizó siempre el mismo volumen de solución de sulfato de cadmio y poli fosfato, y el mismo recipiente, para mantener constantes la superficie de contacto de la solución con las paredes del recipiente, y la superficie de contacto entre la solución y el gas H₂S. Por otro lado siempre se agitó a la misma velocidad. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Se estudiaron los diferentes conjuntos de nanopartículas obtenidas variando las condiciones iniciales de síntesis.

Resultados:

Se obtuvieron 3 conjuntos de partículas diferentes con distintos espectros de fluorescencia, (Figura 5) y diferentes curvas de decaimiento de la fluorescencia (Figura 6). Los tres conjuntos son:

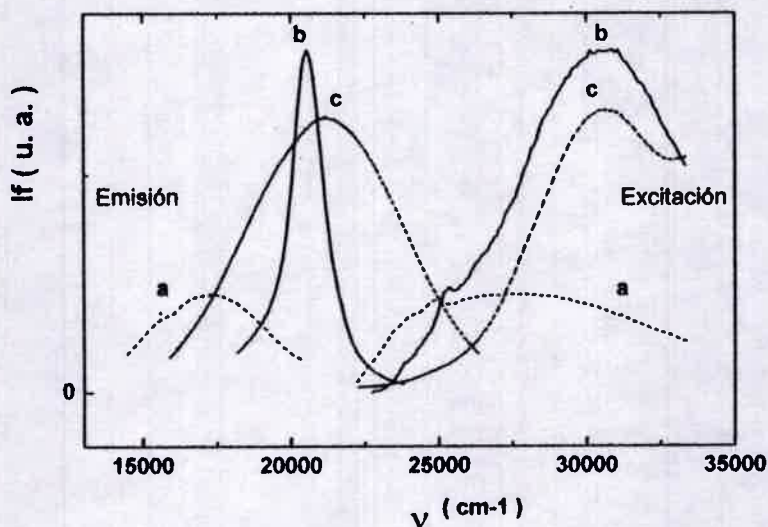


Figura 5 Espectros de excitación y emisión de las distintas nanopartículas obtenidas:

a) Banda de trampas, b) Banda aguda, c) Banda ancha.

1) Partículas con espectro de fluorescencia agudo con intensidad máxima en 460-500nm ($21700-20000\text{cm}^{-1}$). En adelante la llamaremos Banda Aguda.

2) Partículas con espectro de fluorescencia ancho en 460-490nm ($21700-20400\text{cm}^{-1}$). En adelante Banda Ancha.

3) Partículas con espectro de fluorescencia ancho en 550-580nm ($18180-17240\text{cm}^{-1}$). (Banda de Trampas).

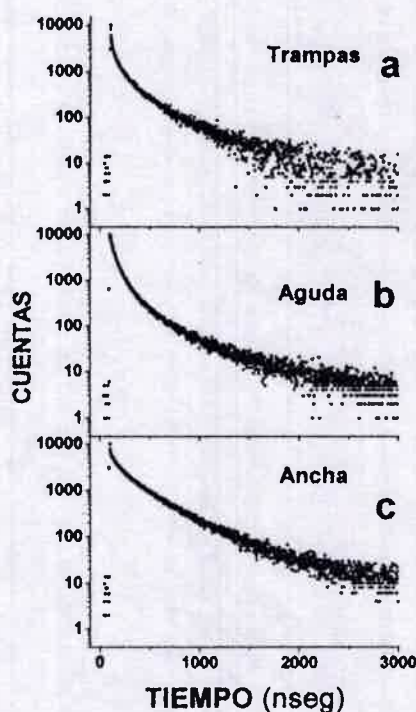


Figura 6. Curvas de decaimiento de las nanopartículas obtenidas:

a) Banda de trampas, b) Banda aguda, c) Banda ancha.

Los términos agudo y ancho se refieren a un ancho de pico de 30nm, y mayor que 100 nm respectivamente.

Las experiencias realizadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Con las experiencias realizadas podemos observar que utilizando la cantidad estequiométrica de H_2S ($2 \times 10^{-4}\text{M}$), trabajando entre pH 8,00 y 9,00, y agregando CdSO_4 al final, se obtiene un cluster con espectro de fluorescencia agudo con un máximo entre 470 y 480 nm. Mientras que trabajando a pH 10,5 se obtiene un cluster con espectro de fluorescencia ancho con intensidad máxima en los 550 nm. Por otro lado utilizando una cantidad menor de H_2S que la estequiométrica, y trabajando a pH entre 8,00 y 9,00, se obtiene un cluster con espectro de fluorescencia ancho con intensidad máxima en los 460-490nm.

La banda aguda es conocida en la literatura como proveniente de la recombinación del electrón, situado en la banda de conducción, o desde trampas poco profundas y el hueco⁵⁷, la banda ancha en los 550nm como una banda de trampas, es decir surge de la recombinación de los electrones, situados en trampas profundas y los huecos⁵⁷, mientras que la banda ancha en los 460 nm no había sido reportada en la literatura⁵⁸, Spanhel⁵⁹, reportó una banda ancha, pero el pH de inicio fue de 6 y por otro lado poseía baja intensidad comparada con la banda aguda. En cambio, en este trabajo, tanto la banda aguda como la banda ancha fueron preparadas con un pH de inicio similares, la única diferencia fue la cantidad de H_2S , que en el caso de la banda aguda fue la cantidad estequiométrica y en el caso de la banda ancha fue menor que la estequiométrica como se indica en la Tabla 1.

Caracterización de las Nanopartículas.

De acuerdo a los espectros de excitación y emisión, los dos tipos de nanopartículas poseen diferentes tamaños y diferente distribución de trampas. La banda de 460nm corresponde a un Cluster de tamaño medio, más pequeño

de acuerdo a su espectro de excitación, y una distribución de trampas más ancha de acuerdo a su espectro de emisión. Por otro lado a la banda de trampas le corresponde un tamaño de partícula más grande y una distribución de trampas más profunda.

Las curvas de decaimiento de estos tres conjuntos de partículas son multiexponenciales, (Figura 6), es común encontrar estos tipos de decaimiento en sistemas microheterogéneos, los ajustes de estos decaimientos fueron realizados con una ecuación multiexponencial compuesta por cuatro exponenciales:

$$I = A + \alpha_1 e^{-t/\tau_1} + \alpha_2 e^{-t/\tau_2} + \alpha_3 e^{-t/\tau_3} + \alpha_4 e^{-t/\tau_4}$$

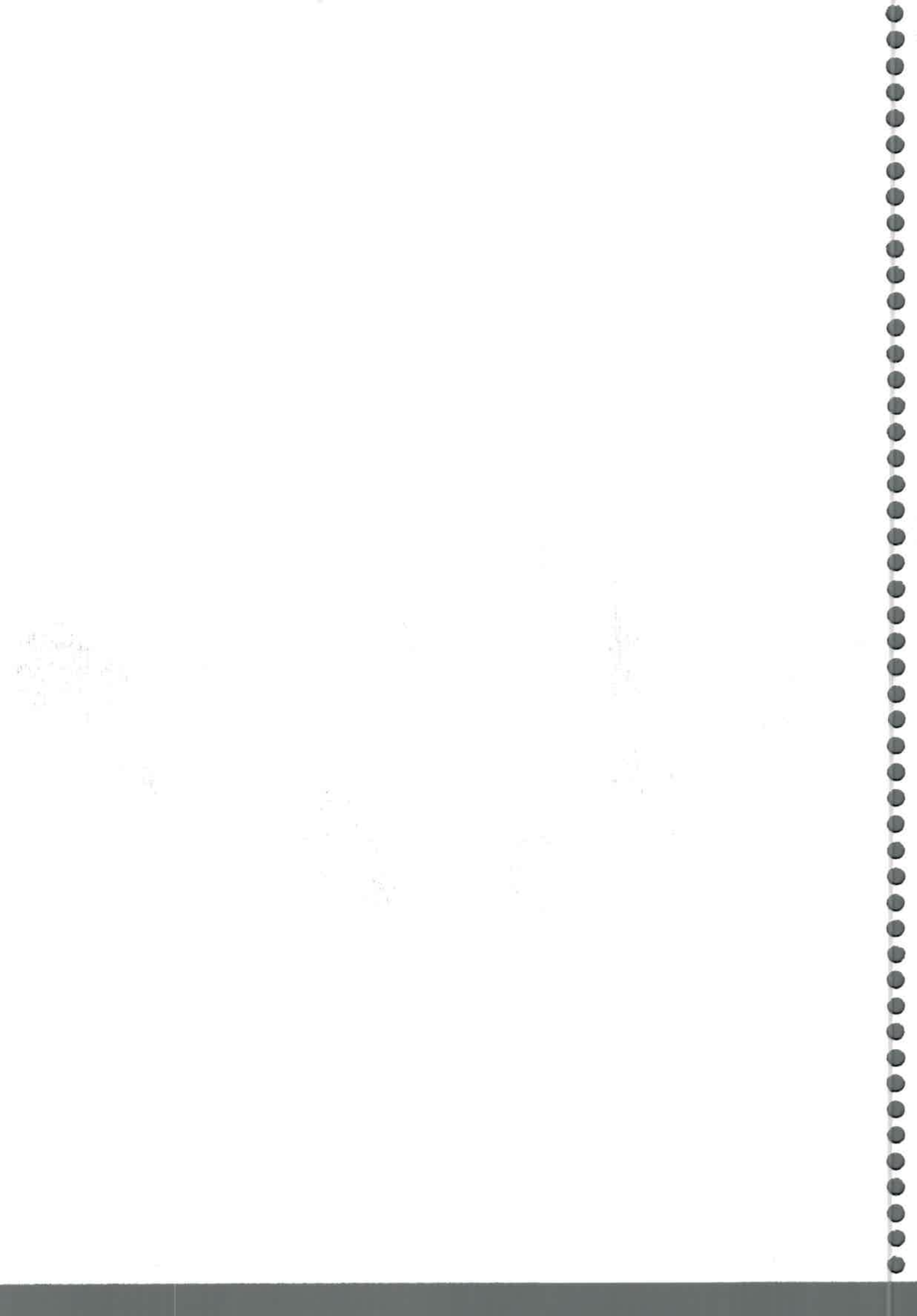
Ecuación 7

Los valores obtenidos del ajuste multiexponencial para cada cluster son mostrados en la Tabla 2. Estos valores no tienen ninguna interpretación física, son necesarios únicamente para realizar el ajuste de las curvas de decaimiento de la fluorescencia. Para obtener un parámetro de comparación se utiliza un promedio pesado de los tiempos de vida media, definidos por:

$$T_M = \frac{\sum_i \alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i}$$

Ecuación 8

donde α_i es el factor pre exponencial para cada componente del decaimiento y τ representa cada tiempo de vida proveniente de un ajuste multiexponencial, que para este caso, son necesarios 4 tiempos de vida para realizar un buen ajuste del decaimiento de la intensidad de fluorescencia.



Banda	τ_1 (nseg)	τ_2 (nseg)	τ_3 (nseg)	τ_4 (nseg)	α_1	α_2	α_3	α_4	T_M (nseg)
Ancha	1.65	42	188	475	0,868	0,159	0,161	0,0623	54
Aguda	8.9	53	166	535	0,112	0,221	0,843	0,0124	134
Trampas	6.6	68	312	8000	0,434	0,169	0,0520	0,0043	99

Tabla 2. Parámetros de ajuste de las curvas de decaimiento, de las distintas nanopartículas.

Activación de la Fluorescencia por CdSO₄.

La activación de la fluorescencia es un fenómeno que consiste en un aumento de la fluorescencia por el agregado de sulfato de cadmio, fue informado en 1987 por L. Spanhel y colaboradores⁶⁰, quienes lo interpretaron, como una precipitación de hidróxido de cadmio sobre el coloide de CdS, desplazando los grupos SH⁻ y acumulando iones Cd⁺² sobre la superficie, de esta manera parecería conducir a la destrucción de sitios donde puede ocurrir la recombinación no radiativa.

Procedimiento Experimental:

Se prepararon muestras de cada cluster y luego de formada la partícula se le agregaron diferentes concentraciones de Cd²⁺ en exceso. A lo largo de esta tesis se señalarán como concentraciones de cadmio finales, [Cd²⁺]_F, donde en este término está incluida la concentración total, o sea la concentración que está como CdS más la que se encuentra como Cd²⁺. La intensidad de fluorescencia se incrementó marcadamente a concentraciones de [Cd²⁺]_F por debajo de $8 \times 10^{-4}M$, y por arriba de este valor la intensidad de fluorescencia se estabilizó.

Este comportamiento se observó en todos los casos y se muestra en las Figuras 7, 8 y 9. La adición de Cd^{2+} en exceso causó un corrimiento al azul del máximo de fluorescencia de menos que 20nm para la banda de trampas, menos que 10nm para la banda ancha, y no se observó corrimiento alguno para la banda aguda.

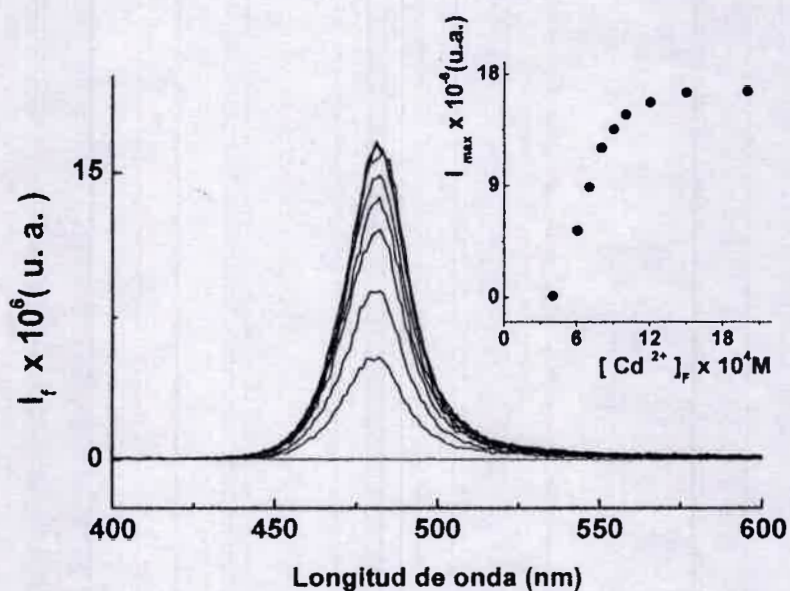


Figura 7. Espectros de fluorescencia de la banda aguda a distintas concentraciones de Cd^{2+} .

Dado que se observaron efectos de activación con otras sustancias como CTAC y NaCl, se llevaron a cabo experimentos similares con las nanopartículas, en vez de agregar Cd^{2+} , se agregó NaCl y CTAC, y se observó que NaCl y CTAC producían un incremento lineal de la fluorescencia, pero despreciable si se lo compara con el efecto que produjo el catión Cd^{2+} .

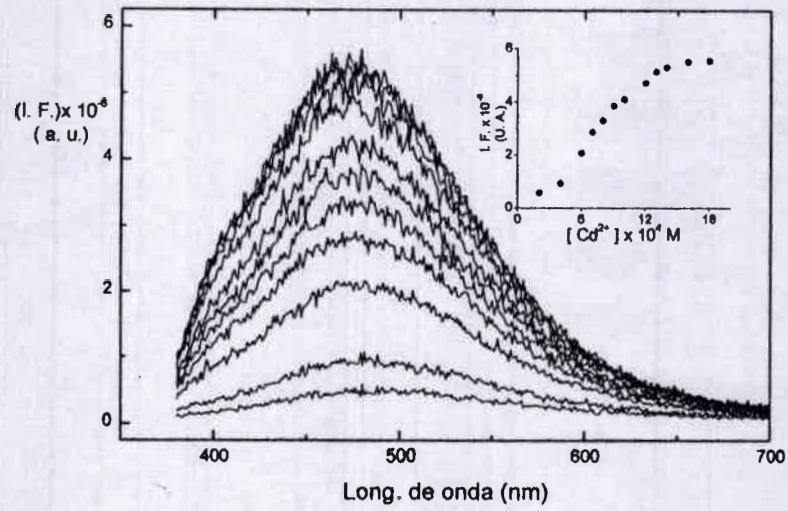


Figura 8. Espectros de fluorescencia de la banda ancha a distintas concentraciones de Cd^{2+} .

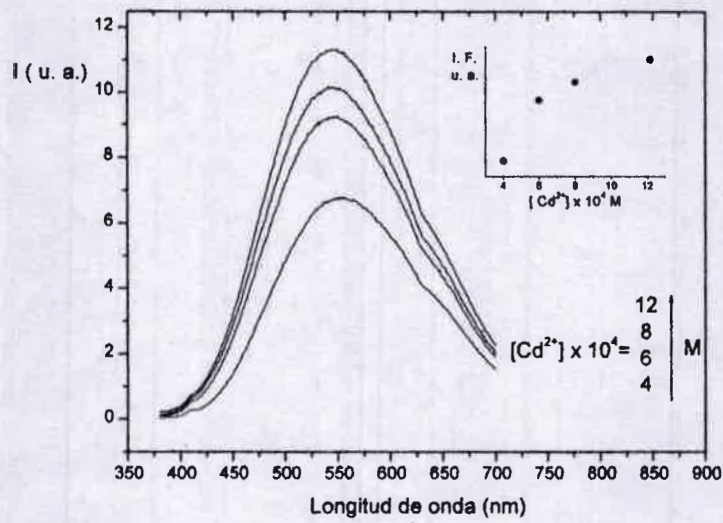


Figura 9. Espectros de fluorescencia de la banda de trampa a distintas concentraciones de Cd^{2+} .

Efecto de polifosfato de sodio.

Se prepararon muestras de nanopartículas de CdS, como se indicó anteriormente y se agregaron diferentes concentraciones de polifosfato.

Se observó una disminución de la intensidad de emisión al aumentar la concentración de polifosfato de sodio como se muestra en la Figura 10 , es decir este sustrato es un inhibidor al contrario de Cd^{2+} .

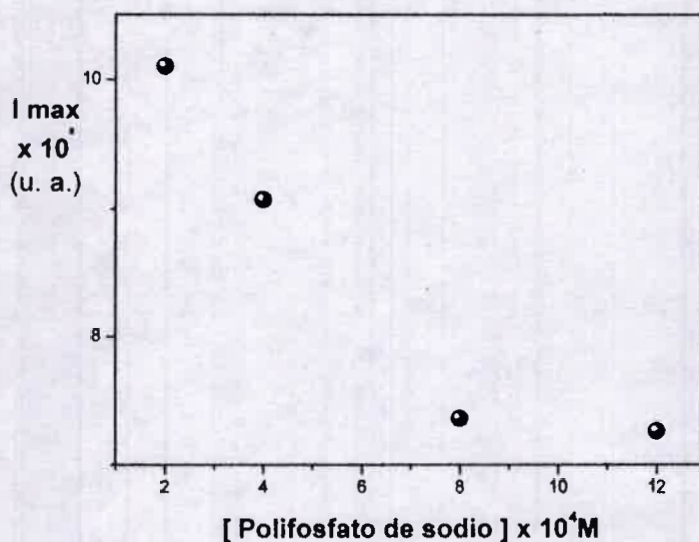
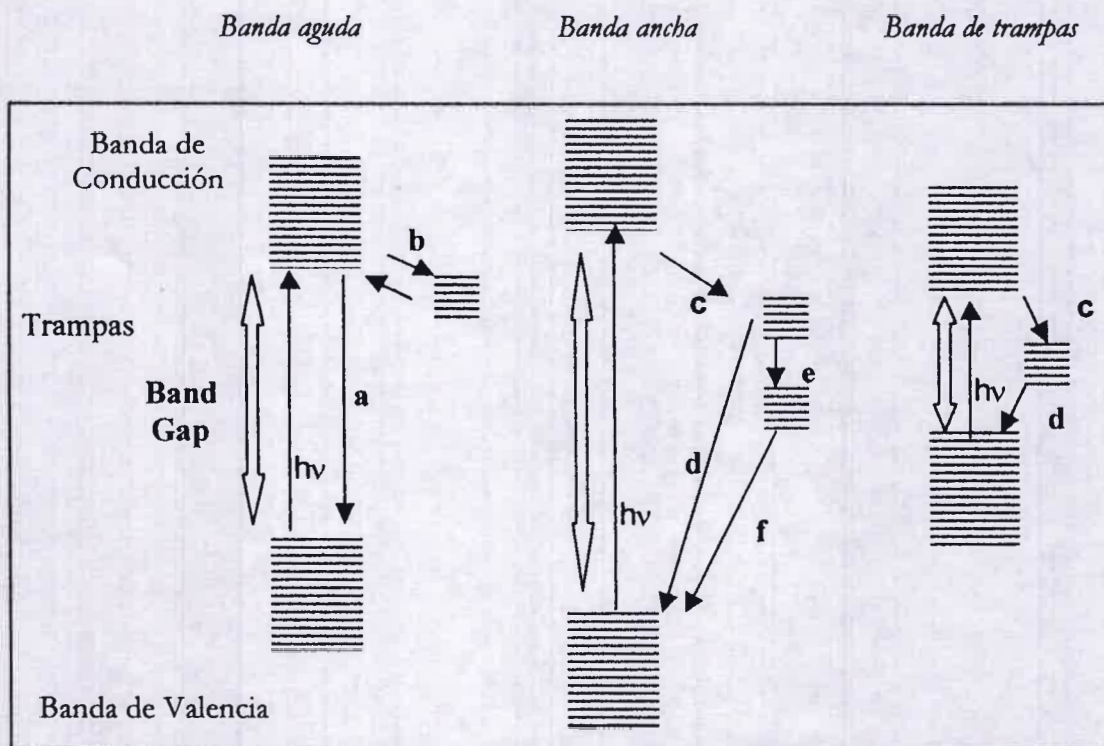


Figura 10. Intensidad de emisión de la banda de trampas en función de la concentración de poli fosfato de sodio

Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo.

Con el fin de caracterizar los conjuntos de nanopartículas y encontrar información acerca de la dinámica de los portadores de carga se realizaron espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para cada una de las nanopartículas obtenidos anteriormente, por medio de la técnica de Conteo de fotones aislados.

Se prepararon las nanopartículas como se describió anteriormente, y se realizó la toma de los espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo con el Contador de fotones aislados correlacionados en el tiempo (TCSPC), (ver Descripción de la técnica de conteo de fotones aislados, página 29). En función de los resultados experimentales obtenidos, se propuso un diagrama de energía cualitativo mostrado en Esquema 2, donde se muestran las bandas de valencia, de conducción, las trampas y los posibles caminos del electrón luego de ser excitado a la banda de conducción por medio de la absorción de un fotón.



Esquema 2. vías de recombinación de los portadores de carga en las distintas nanopartículas estudiadas. donde a, b, c, d, e y f representan los posibles caminos a seguir por el electrón luego de ser excitado a la banda de conducción:

- a) Desde la banda de conducción, recombinarse con la banda de valencia en forma radiativa o no radiativa.

- b) Establecer un equilibrio con trampas poco profundas, y luego emitir desde la banda de conducción, como luminiscencia retardada, o recombinarse en forma no radiativa.
- c) Desde la banda de conducción, pasar a trampas profundas.
- d) Desde las trampas profundas recombinarse con la banda de valencia en forma radiativa o no radiativa.
- e) Desde las trampas profundas pasar a trampas más profundas.
- f) Desde las trampas más profundas recombinarse con la banda de valencia en forma radiativa.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Banda Aguda:

Se puede observar en Figura 11, que el espectro de fluorescencia se corre aproximadamente unos 10nm a mayores longitudes de onda (menor energía) a tiempos largos, y además, se observa un aumento de la fluorescencia en la zona de los 600nm a medida que transcurre el tiempo, probablemente este aumento es una consecuencia, del ruido de fondo que se hace más importante a medida que transcurre el tiempo (ver Figura 6), y además sea el responsable del corrimiento de la banda.

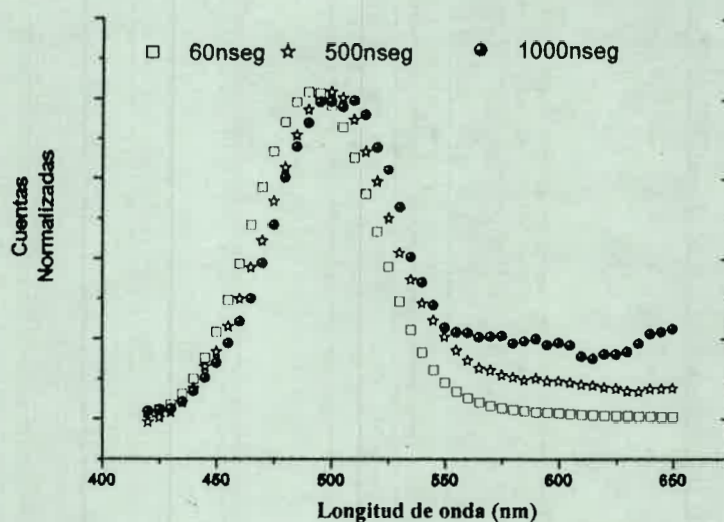


Figura 11. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda aguda.

El hecho de que la banda de emisión sea aguda nos indica que la fluorescencia proviene de la banda de conducción, siendo el ancho de pico una medida de la distribución de tamaño de partículas. Si tuviéramos un tamaño definido de partícula y no una distribución observaríamos una línea de emisión y no una banda.

En este caso, el Esquema 2 muestra la existencia de trampas poco profundas que están en equilibrio térmico con la banda de conducción, pudiendo emitir desde la banda de conducción.

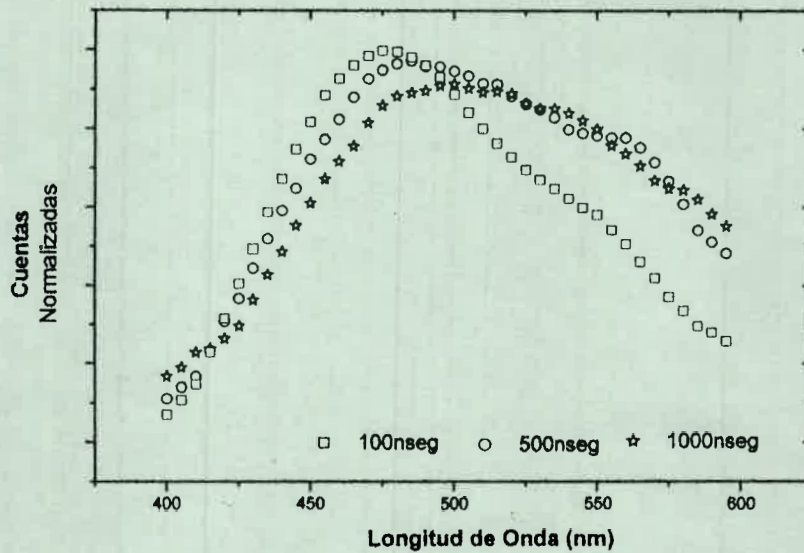


Figura 12. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda ancha.

Banda Ancha:

Se puede observar en Figura 12, que a medida que transcurre el tiempo el espectro de fluorescencia se corre a mayores longitudes de onda (menor energía), además aumenta la contribución al espectro de la zona de los 600nm. Esto puede deberse a que los estados de más baja energía tengan una vida media más larga.

El hecho de que la banda de emisión sea ancha nos indica que la fluorescencia proviene de trampas profundas, ya que si fueran poco profundas estarían en equilibrio térmico con la banda de conducción y emitirían desde la misma debido a que la constante de recombinación es mucho mayor para la banda de conducción.

Banda de Trampas:

En Figura 13 se muestran los espectros de fluorescencia para la banda de trampas a 3 tiempos diferentes y el espectro tomado en condiciones estacionarias. Como esta banda es de baja intensidad, los espectros tienen mucho ruido, para mejorar la comparación de los datos, se introdujo el espectro tomado en condiciones estacionarias.

En este caso no se observa corrimiento alguno, solo una disminución de la intensidad de emisión a los 480nm, a medida que transcurre el tiempo, debido a la dispersión (Scattering).

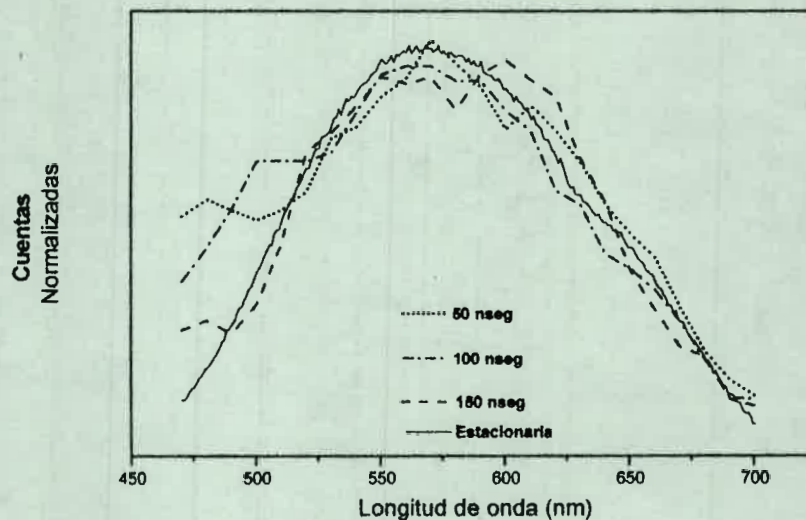


Figura 13. Espectros de fluorescencia resueltos en el tiempo para la banda de trampas.

Cómo se mencionó anteriormente (página 36), los decaimientos de estas especies son muy complejos, teniendo en cuenta estos resultados experimentales se puede pensar que es debido a la suma de los siguientes hechos:

- 1) La distribución de tamaño, esto hace que cada tamaño de partícula tenga su propia velocidad de recombinación del par hueco-electrón.

- 2) Las diferentes profundidades de las trampas producen diferentes velocidades de recombinación del par hueco-electrón.
- 3) Para el caso de la banda aguda, el equilibrio con una distribución de trampas poco profundas, produce diferentes velocidades de recombinación.

Capítulo 3

Efecto de detergentes

Efecto de detergentes.

Cómo se mencionó en la introducción, los detergentes suelen ser utilizados para incorporar sustancias que son insolubles en agua^{61 62}, o aumentar la interacción entre las partículas semiconductoras y solutos que no se adsorben en gran medida sobre la superficie de las partículas semiconductoras en las condiciones de trabajo⁶³.

El estudio del efecto de detergentes sobre estos sistemas es entonces de gran importancia, dado que ellos pueden alterar el comportamiento de los portadores de carga en las trampas superficiales⁶⁴ y eventualmente pueden sufrir degradación^{65 66}.

Para este trabajo se eligieron 3 detergentes: uno neutro Tx-100, uno aniónico SDS, y uno catiónico CTAC, se estudió además, la interacción de derivados de cadena más corta que los detergentes, para Tx-100, se eligieron 2 alcóxidos: ETE y BUE; para SDS, se trabajó con las sales de alquilsulfato, MeS y OctS, finalmente para CTAC, se utilizaron las sales cloruros de tetraalquilamonio TEACl, TBACl y THACl.

Procedimiento Experimental:

Se trabajó con 3 nanopartículas: Banda Aguda a 481nm, Banda de Trampas 559nm y Banda Ancha 460nm, preparados como se indicó anteriormente (Tabla 1).

Los experimentos de inhibición fueron llevados a cabo, agregando una solución concentrada de sustrato, (preparada con la suspensión de

nanopartículas como solvente), a las nanopartículas de CdS preparadas con una dada concentración final de Cd^{2+} y a un valor de $\text{pH} = 10,5$.

Resultados y Discusión

Efecto de TX-100.

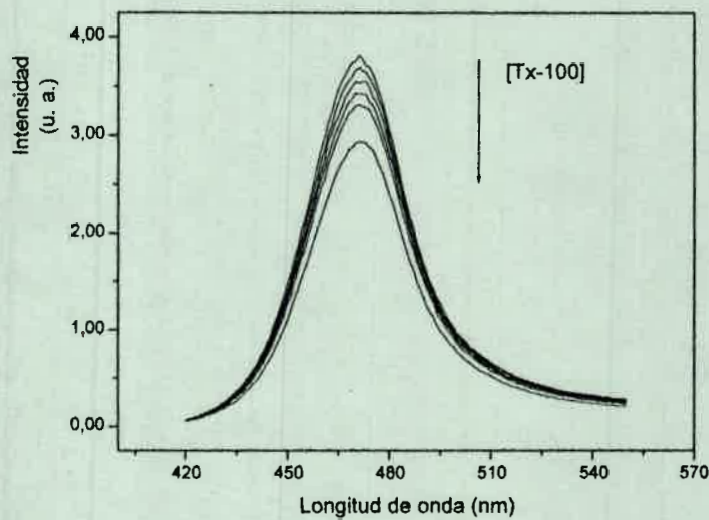


Figura 14. Espectros de fluorescencia de la banda aguda a distintas concentraciones de Tx-100.

El agregado de Tx-100 no produce corrimiento del espectro de fluorescencia estacionario como se muestra en Figura 14

Los gráficos de Stern-Volmer fueron no lineales, curvados hacia abajo, para todas las nanopartículas y todas las concentraciones de cadmio final utilizadas en las experiencias, como se puede observar en Figura 15.

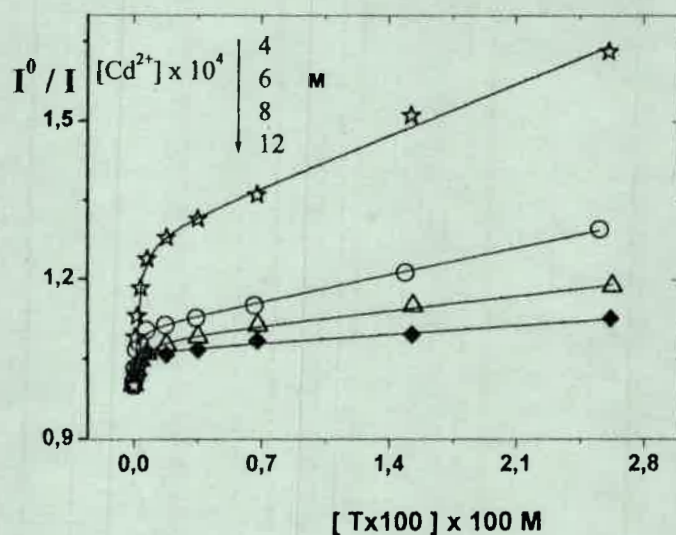


Figura 15. Gráficos de Stern Volmer para la inhibición de la banda aguda por Tx-100 a distintas concentraciones de Cd^{2+} .

Un gráfico de Stern-Volmer que muestra curvatura hacia abajo es un indicio que hay múltiples caminos o sitios fluorescentes, con diferente susceptibilidad a ser inhibidos^{67 68 69 70}. El efecto de inhibición no lineal observado en Figura 15 y el decaimiento multiexponencial mostrado en Figura 6 concuerdan con un modelo de múltiples sitios emisores. Varios trabajos han discutido el efecto de inhibición en sistemas con múltiples estados emisores, donde no todos son igualmente inhibidos^{69 70}. El modelo más simple contempla solo dos estados emisores, un mecanismo adecuado se muestra en Esquema 3:

Esquema 3

El primer paso corresponde a la excitación de las nanopartículas de CdS (NP)



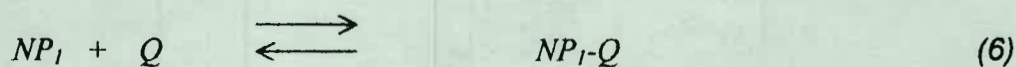
La recombinación radiativa se puede efectuar en dos diferentes sitios



Se consideran dos caminos de recombinación no radiativos



La afinidad por el inhibidor es diferente para cada sitio, entonces los dos procesos de inhibición pueden ser escritos como:



donde los complejos de enlace NP_1-Q y NP_2-Q no emiten cuando son excitados por absorción de un fotón.

Dado que la fluorescencia proviene de los dos sitios tenemos, en ausencia de inhibidor:

$$\Phi_F^0 = \Phi_{F1}^0 + \Phi_{F2}^0 = f_1 \Phi_F^0 + f_2 \Phi_F^0$$

y en la presencia del inhibidor:

$$\Phi_F = \Phi_{F1} + \Phi_{F2}$$

donde f_i es la contribución relativa fraccional a la fluorescencia observada desde los dos estados emisores en ausencia de inhibidor.

Ambos sitios son inhibidos independientemente, por lo que se puede suponer que cada uno de ellos cumple las siguientes ecuaciones por separado:

$$\Phi_{F1}^0 / \Phi_{F1} = 1 + K_1 [Q] = f_1 \Phi_F^0 / \Phi_{F1}$$

$$\Phi_{F2}^0 / \Phi_{F2} = 1 + K_2 [Q] = f_2 \Phi_F^0 / \Phi_{F2}$$

Ecuación 10

donde K_i representa la constante de enlace del inhibidor al sitio i

El efecto de inhibición global está dado por:

$$\Phi_F^0 / \Phi_F = \Phi_F^0 / (\Phi_{F1} + \Phi_{F2})$$

Ecuación 11

Reemplazando en esta ecuación las expresiones de Φ_{F1} y Φ_{F2} dados por las ecuaciones 9 y 10 respectivamente y ordenando obtenemos:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\frac{f_1}{1 + K_1(Q)} + \frac{f_2}{1 + K_2(Q)}}$$

Ecuación 12

donde f_i es la contribución fraccional relativa a la fluorescencia observada desde el estado emisor i en ausencia del inhibidor y K_i es la constante de afinidad de Tx-100 con el sitio i .

En nuestro caso se observan dos zonas, una a bajas concentraciones de inhibidor, que se satura rápidamente, con una pendiente inicial alta y una fracción de inhibición baja (es decir un bajo valor de I^0 / I alcanzado), y otra zona que permanece una vez saturada la primera zona a concentraciones de inhibidor más altas, con una pendiente más baja y una fracción de inhibición más alta. Estas 2 zonas pueden ser asociadas a dos sitios emisores, uno con alta afinidad por el inhibidor pero baja contribución relativa a la fluorescencia y otro con baja afinidad por el inhibidor pero alta contribución relativa a la fluorescencia.

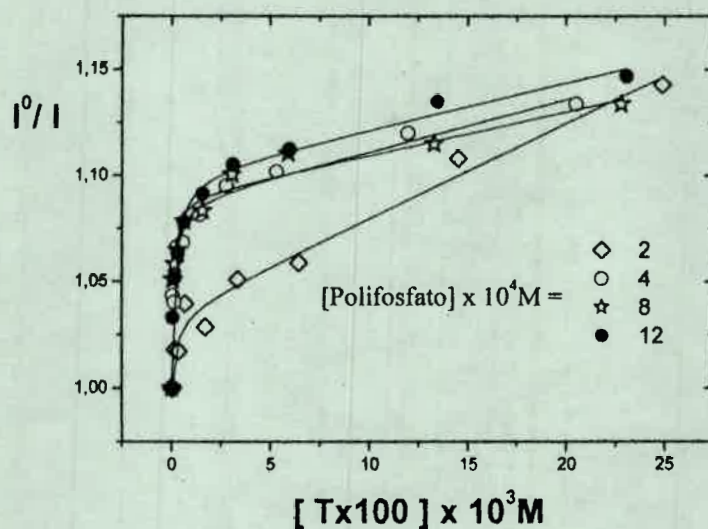


Figura 16. Gráficos de Stern Volmer de Tx100 a distintas concentraciones de poli fosfato de sodio, para la banda de Trampas.

Por otro lado, y con el objetivo de entender las razones de la existencia de estas dos zonas de inhibición, se llevaron a cabo experimentos de inhibición de la fluorescencia de nanopartículas por Tx-100, con muestras preparadas a distintas concentraciones de polifosfato de sodio, desde $2 \times 10^{-4} \text{M}$ hasta $12 \times 10^{-4} \text{M}$, con la misma concentración inicial y final de cadmio en todos los casos ($[\text{Cd}^{2+}]_i = 2 \times 10^{-4} \text{M}$ y $[\text{Cd}^{2+}]_f = 8 \times 10^{-4} \text{M}$), como se muestra en Figura 16.

Se conoce que el polifosfato de sodio regula el crecimiento de las partículas estabilizándolas a un cierto tamaño, y que el exceso de ion Cd^{2+} genera un dado número de sitios fluorescentes sobre la superficie de las nanopartículas (Figura 7 y Figura 8). Los gráficos de la Figura 16 muestran que la fracción de la fluorescencia total que es inhibida a altas concentraciones de Tx-100 es aproximadamente la misma en todas las concentraciones de polifosfato de sodio utilizadas, lo cual significa que la fracción de sitios

fluorescentes accesibles por el inhibidor es el mismo en todos los casos. La diferencia es que la fracción del sitio 1 aumenta al variar la concentración de polifosfato de sodio de $2 \times 10^{-4} \text{M}$ a $4 \times 10^{-4} \text{M}$ y luego se mantiene aproximadamente constante, como se observa en Tabla 3, además, se puede ver que disminuye la afinidad del inhibidor por el segundo sitio (K_2). Se puede pensar entonces, que es necesaria la presencia de polifosfato de sodio en el sitio 1, puesto que al aumentar la concentración del polifosfato de sodio, aumenta la cantidad del sitio 1, hasta saturarse a una concentración de polifosfato de sodio de $4 \times 10^{-4} \text{M}$.

[poli fosfato] x 10 ⁴ M Banda Trampas	f ₁	K ₁ M ⁻¹	f ₂	K ₂ M ⁻¹
2	3,7	6100	96,5	4,3
4	7,6	5800	91,5	1,9
8	7,7	6000	91,0	1,4
12	8,9	6123	90,7	1,9

Tabla 3. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, para la inhibición de la banda de trampas por Tx-100, a diferentes concentraciones de polifosfato de sodio.

Analicemos ahora el resultado de variar la concentración de cadmio, se observan varios efectos: por un lado disminuye la cantidad de inhibición al aumentar la concentración de cadmio, es decir el valor de I^0/I alcanzado, como se muestra en Figura 15, y por otro lado cambian las contribuciones relativas de los dos sitios, aumentando la contribución del segundo sitio y por otro lado disminuye la afinidad el segundo sitio K_2 (Tabla 4),

Al aumentar la concentración de Cd^{2+} aumenta el número de sitios fluorescentes; de acuerdo a los datos experimentales, los nuevos sitios

Banda ancha				
[Cd ²⁺] x 10 ⁴ M	f ₁	K ₁ M ⁻¹	f ₂	K ₂ M ⁻¹
4	9	5591	91	3,8
6	6	3728	94	3,3
8	6	1713	94	3,7
12	4	1928	96	3,0
Banda aguda				
4	22	6000	78	10,7
6	10	6000	90	6,3
8	8	6000	92	4,1
12	6	6000	94	2,1
Banda de trampas				
4	16	16098	84	2,3
6	10	6900	90	2,5
8	9	5800	91	1,9
12	7	4815	93	1,9

Tabla 4. Constantes de enlace de Tx-100 y contribuciones fraccionales a la fluorescencia de los dos sitios activos para las distintas nanopartículas.

fluorescentes son del segundo sitio, ya que al aumentar la concentración de Cd²⁺ aumenta la contribución del segundo sitio f_2 .

Se observa además que el valor de I^0/I alcanzado para el caso de la banda aguda es más sensible a la concentración de cadmio que la banda de trampas, efecto que concuerda con la sensibilidad de la intensidad de fluorescencia con la concentración de cadmio, donde la banda aguda es la más sensible. (Véase Activación de la Fluorescencia, página 39).

También se midieron las curvas de decaimiento de la fluorescencia a diferentes concentraciones de Tx-100, y no se observaron diferencias, por lo tanto se puede concluir que el efecto de inhibición es estático.

Se observa que en ambos casos ya sea al aumentar la concentración de polifosfato, o al aumentar la concentración de cadmio, la afinidad por el segundo sitio disminuye.

Se puede pensar que al aumentar la concentración de sales, hace que la superficie sea menos hidrofóbica, disminuyendo de esta manera la afinidad de Tx-100 por la superficie.

En resumen se puede decir, que la partícula consiste de una superficie, que contiene por lo menos dos sitios fluorescentes, uno donde se encuentra adherido el polifosfato, con una baja abundancia relativa y otros, en mayor cantidad, donde se encuentra el Cd^{2+} , el Tx-100 se adhiere a estos sitios modificándolos de manera de evitar que ellos emitan, posee además una alta afinidad por el sitio donde se encuentra el polifosfato.

Efecto de CTAC.

Dado que la concentración de polifosfato de sodio utilizada para estabilizar el coloide fue de $2 \times 10^{-4}\text{M}$, y la concentración micelar crítica (CMC) para el detergente catiónico CTAC es $1.4 \times 10^{-3}\text{M}$, las experiencias fueron realizadas con concentraciones de CTAC más altas que la CMC, para evitar la precipitación que sucede cuando la concentración de CTAC iguala la concentración de polifosfato de sodio.



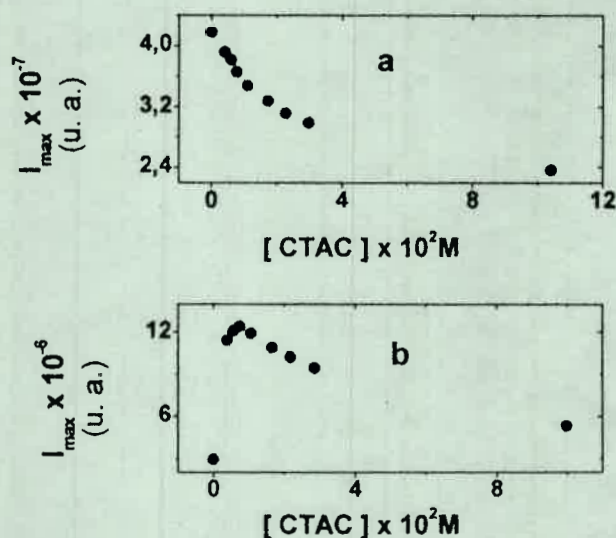


Figura 17. Intensidad de fluorescencia en función de la concentración de CTAC, para la banda aguda a) $[Cd^{2+}]_F = 12 \times 10^{-4}M$, b) $[Cd^{2+}]_F = 4 \times 10^{-4}M$.

En las experiencias realizadas con concentraciones de cadmio final menor que $8 \times 10^{-4}M$, la intensidad de fluorescencia primero crece con los primeros agregados de CTAC, y luego con los siguientes agregados de CTAC, la intensidad de fluorescencia comienza a decrecer.

El crecimiento inicial de la fluorescencia es probablemente debido a un efecto de activación producida por el catión CTA^+ , como se mencionó anteriormente (ver Activación de la Fluorescencia página 39). Este efecto no fue observado en experiencias llevadas a cabo con concentraciones finales de cadmio mayores que $8 \times 10^{-4}M$ (Figura 17b), debido a que el efecto de activación estaba completado en este caso. Esto concuerda con el comportamiento de la intensidad de fluorescencia con la concentración de cadmio final (Figura 7), donde se observaba un crecimiento lineal en concentraciones más bajas que

$8 \times 10^{-4}M$, y luego a concentraciones mayores que $8 \times 10^{-4}M$ la intensidad de fluorescencia se mantenía constante.

Los gráficos de Stern-Volmer fueron lineales para todas las nanopartículas y para todas las concentraciones de cadmio finales, como se muestra en la Figura 18 para el caso de la banda de trampas. Es importante señalar que para las nanopartículas con concentración de Cadmio final más baja que $8 \times 10^{-4}M$, los gráficos de Stern-Volmer fueron realizados tomando como intensidad inicial, I^0 , la correspondiente al máximo de la Figura 17a. Los valores de K obtenidos de las pendientes de las rectas de los gráficos de Stern-Volmer de la Figura 18 se presentan en Tabla 5, donde las pendientes son más altas a concentraciones de cadmio final más bajas.

En este caso el efecto de inhibición nos muestra que, o bien el CTAC interacciona con un solo sitio o el mecanismo por el cual el proceso de inhibición se lleva a cabo es diferente de Tx-100.

También se midieron las curvas de decaimiento de la fluorescencia a distintas concentraciones de CTAC, para todos los casos. Como puede observarse en Figura 19 las curvas de decaimiento son diferentes, para distintas concentraciones de CTAC, indicando este hecho que el proceso de inhibición es dinámico, esto demuestra que el proceso de inhibición es diferente de Tx-100.

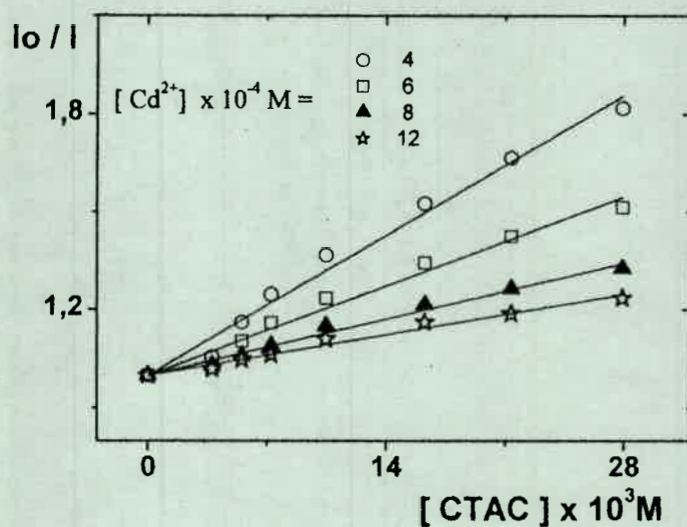


Figura 18. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda de trampas por CTAC, a diferentes concentraciones de $[Cd^{2+}]_F$.

Un decaimiento multiexponencial requiere el uso de promedios pesados de tiempos de vida media (T_M) para poder comparar los datos experimentales

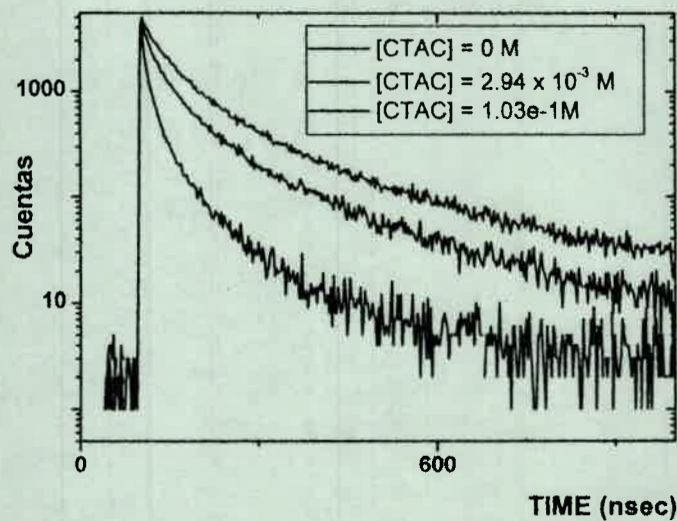


Figura 19. Perfiles de decaimiento de la banda aguda a distintas concentraciones de CTAC.

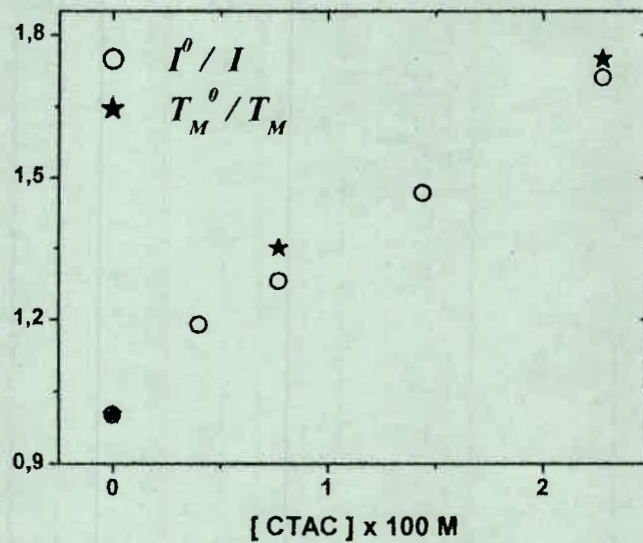


Figura 20. Gráficos de Stern Volmer para la inhibición de la banda aguda por CTAC.

Realizando un gráfico de T_M^0/T_M vs. [CTAC] obtenemos una relación lineal

[Cd ²⁺] _f x10 ⁴ (M)	Ancha K (M ⁻¹)	Aguda K (M ⁻¹)	Trampas K (M ⁻¹)
4	40	79	31
6	30	35	19
8	27	29	12
12	11	15	9

Tabla 5. Constantes de Stern Volmer, con CTAC, para las distintas nanopartículas.

como se muestra en Figura 20 donde se observa que I^0/I sigue la misma relación que T_M^0/T_M se puede concluir entonces que el efecto de inhibición es completamente dinámico.

Efecto de SDS.

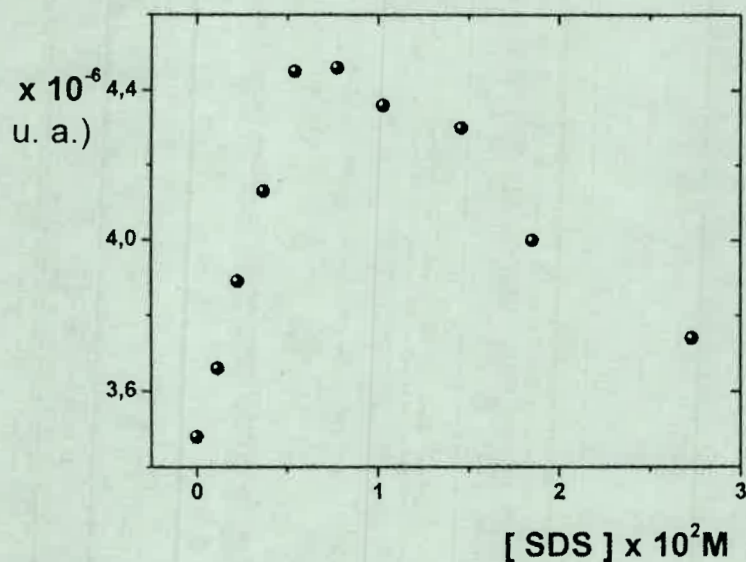


Figura 21. Intensidad de fluorescencia de la banda de trampas en función de la concentración de SDS a $[Cd^{2+}] = 2 \times 10^{-4} M$.

Como en el caso del CTAC, cuando la concentración de Cd^{2+} es menor que $8 \times 10^{-4} M$, se observa un incremento de la fluorescencia en los primeros agregados de SDS, y luego una disminución de la misma con los agregados siguientes, como se muestra en Figura 21. Esto es debido a la acción del catión Na^+ . A concentraciones de Cd^{2+} mayores que $8 \times 10^{-4} M$, solamente se observó un efecto de inhibición.

El efecto de inhibición resultó en gráficos de Stern-Volmer lineales para todas las bandas y todas las concentraciones de cadmio final en exceso, como se muestra en la Figura 22 para la banda aguda.

$[Cd^{2+}]_f$ $\times 10^4$ M	Ancha K M^{-1}	Aguda K M^{-1}	Trampas K M^{-1}
4	7,0	20,3	6,6
6	5,3	11,6	4,2
8	4,6	10,5	4,1
12	3,3	4,4	3,6

Tabla 6. Constantes de Stern Volmer, de las distintas nanopartículas con SDS.

De manera similar al caso del CTAC, se tomó, para los gráficos de Stern-Volmer, como intensidad inicial I^0 , la correspondiente al máximo de la curva de intensidad de fluorescencia en función de la concentración de SDS, y se graficó para concentraciones mayores que la correspondiente a ese máximo. Las constantes de Stern-Volmer, K, obtenidas de las pendientes de las rectas se muestran en Tabla 6.

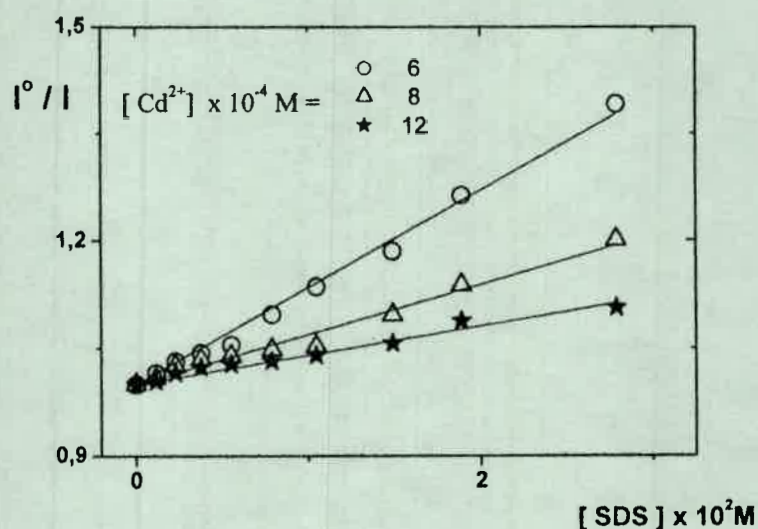


Figura 22. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda aguda por SDS a diferentes concentraciones de Cd^{2+} .

Se observa, al igual que los otros detergentes, que la pendiente de los gráficos disminuye al aumentar la concentración de Cd^{2+} .

Por otro lado las curvas de decaimiento de la fluorescencia no se ven alteradas por el agregado de SDS, indicando que el proceso de inhibición es estático.

Como SDS es un detergente aniónico, y la superficie de estas nanopartículas está cargada negativamente, muy probablemente la inhibición sea debido a la acción de su contra ion, el catión sodio Na^+ , como veremos más adelante, esto se confirma al estudiar el efecto de sales de alquil sulfato.

Los resultados experimentales muestran que, para todas las bandas y todos los detergentes, el efecto de inhibición decrece cuando la concentración de Cd^{2+} en exceso aumenta. La razón de este hecho puede ser que cuando la $[\text{Cd}^{2+}]$ crece, se incrementa la cantidad de trampas fluorescentes, por lo tanto disminuye la probabilidad de un encuentro de una molécula de detergente con los electrones.

Capítulo 4

Efecto de derivados de detergentes

Efecto de derivados de los detergentes.

Con el objeto de esclarecer los mecanismos de interacción de los detergentes se estudiaron los efectos producidos por compuestos similares, de cadena más corta que los detergentes utilizados.

Efecto de sales de alquilamonio.

Se estudió el efecto que producen los cloruros de tetraalquilamonio TEACI, TBACI y THACI, sobre la emisión de cada uno de las nanopartículas antes mencionadas. Se observó, en general, un mayor efecto de inhibición a medida que aumentaba el largo de la cadena alquílica, como se muestra en la Figura 23.

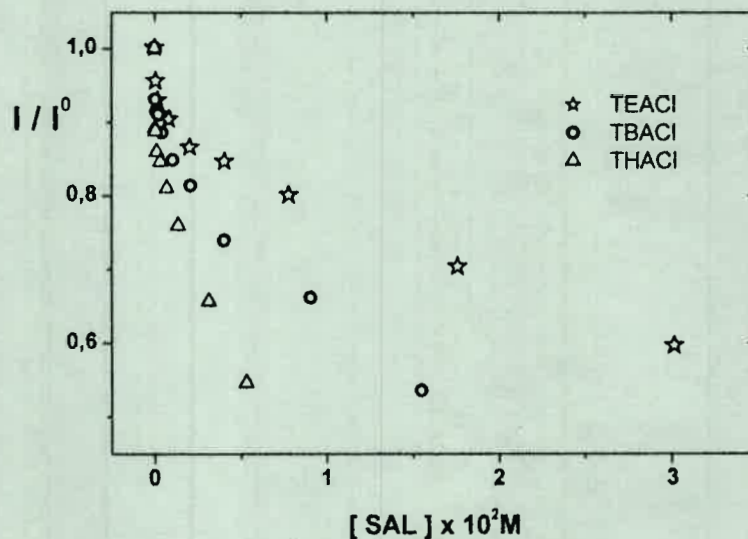


Figura 23. Intensidad de fluorescencia relativa de la banda ancha en función de la concentración de diferentes sales de alquilamonio.

Dado que las sales cuaternarias de amonio son estables a la oxidación y reducción y no poseen estados excitados de baja energía, el efecto de inhibición puede deberse a una interacción electrostática entre los cationes alquilamonio

con las trampas superficiales, a través de su adsorción a la superficie de las partículas.

La dependencia del efecto de inhibición con la longitud de la cadena alquílica puede ser atribuido a un efecto hidrofóbico actuando sobre la adsorción de los cationes alquilamonio sobre la superficie de las nanopartículas. Los resultados experimentales, muestran que el efecto de inhibición $\text{THACl} > \text{TBACl} > \text{TEACl}$, es equivalente a la tendencia encontrada para la adsorción de los cationes tetralquilamonio sobre electrodos, la cual crece con la longitud de la cadena alquílica⁷¹.

Se observó un comportamiento no lineal de los gráficos de Stern-Volmer en todos los casos como se muestra en Figura 24.

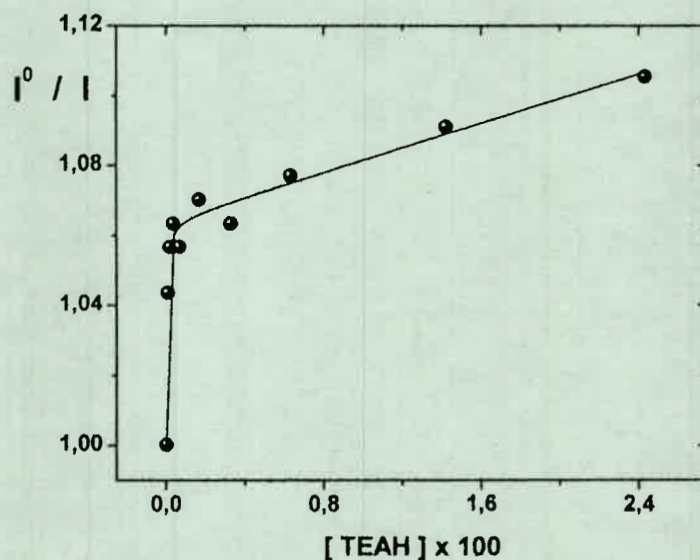


Figura 24. Gráfico de Stern-Volmer para la inhibición de la banda ancha por TEACL.

Este comportamiento es similar al presentado para el caso de Tx-100. Por lo tanto va a ser analizado bajo el modelo de múltiples sitios emisores.

Los resultados obtenidos se muestran enTabla 7.

Banda	TEACl				TBACl				THACl			
	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}
Ancha	6	9000	94	1,3	7	10571	93	4,5	3,3	14179	97	26
Aguda	5	6554	95	9,2	7	8597	93	12	7	10181	93	40
Trampas	9	3891	91	2,2	5	4042	95	2,3	7	23600	93	36

Tabla 7. Constantes de afinidad y contribuciones fraccionales de los dos sitios activos para la inhibición por sales de alquil amonio de la fluorescencia de las distintas nanopartículas.

Por otro lado también se midieron las curvas de decaimiento de las distintas bandas, a distintas concentraciones de sal, no observándose cambios significativos.

Se observa que a medida que crece el largo de la cadena alquímica, aumentan las dos constantes K_1 y K_2 , mientras que se mantienen aproximadamente constantes las contribuciones de los sitios 1 y 2

A diferencia de CTAC, estas sales producen efectos de inhibición no lineales y estáticos, indicando de esta manera que los procesos de interacción con la superficie de las partículas son diferentes a los de CTAC y no son, por lo tanto comparables.

Se puede concluir que el efecto de inhibición por sales de tetralquilamonio es debido a la adsorción de los cationes a la superficie de las nanopartículas, los cuales formarían pares iónicos con el polifosfato o los sitios superficiales de las nanopartículas cargados negativamente, estabilizando los electrones en trampas superficiales. La presencia del catión tetralquilamonio podría favorecer la recombinación no radiativa, esto podría ser debido a un efecto electrostático dado la presencia de la carga positiva.

Efecto de sales de alquilsulfato.

Se estudiaron los efectos de sales de alquilsulfato de sodio, MeS, OctS, utilizando NaCl y Na₂SO₄ como sales de referencia, sobre la fluorescencia de las distintas nanopartículas. Para un dado cluster, se encontraron efectos similares para todas las sales de sodio.

Además todas las sales de sodio empleadas no modificaron los perfiles de decaimiento de la fluorescencia de las distintas nanopartículas. Esto es indicativo de un proceso de inhibición estático.

Los gráficos de Stern-Volmer obtenidos para los procesos de inhibición fueron lineares, para todos los compuestos utilizados y todas las bandas, como se muestra en la Figura 25

Los valores de las constantes K_s son dados en la Tabla 8. Puede ser observado que ellas son independientes de la fuente de sodio utilizada, por lo tanto, puede interpretarse que estas constantes representan el equilibrio de asociación de los cationes sodio a las distintas nanopartículas.

Comparando estos datos con los datos obtenidos para SDS, observamos que no hay diferencias significativas, lo que induce a pensar que el proceso de inhibición es debido al catión Na⁺, en todos los casos.

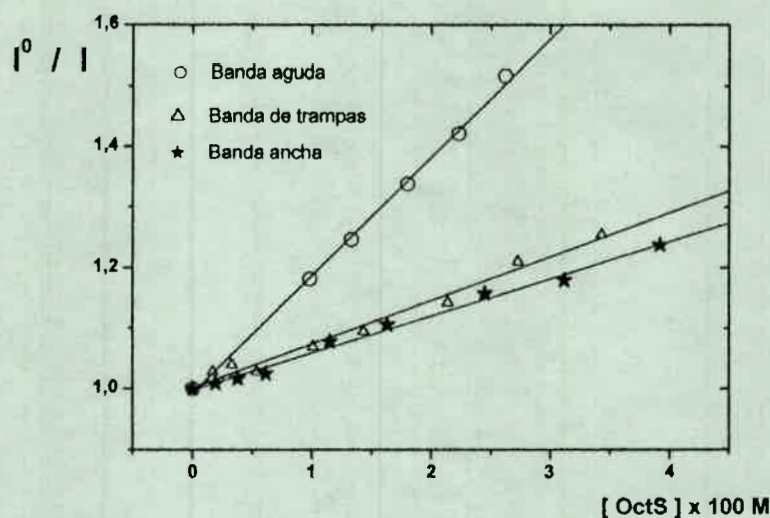


Figura 25. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de las distintas nanopartículas por OctS.

Banda	NaCl	MeS	OctS	SDS
	K _S	K _S	K _S	
460 nm	4,5	2,9	3,7	4,6
481 nm	6,9	6,4	7,4	10,5
559 nm	3,8	4,5	4,2	4,1

Tabla 8. Constantes de Stern-Volmer de sales de alquilsulfato para las distintas nanopartículas.

Dado que Cd²⁺ es utilizado para activar la fluorescencia cuando las nanopartículas son preparadas, es posible que el proceso de inhibición consista en un desplazamiento de Cd²⁺ por Na⁺ en la superficie de las nanopartículas. Ya que cada cluster tiene diferentes propiedades superficiales el efecto varía para cada cluster. Por otro lado como las curvas de decaimiento de la fluorescencia, no varían con la concentración de sal, el efecto de inhibición es solamente estático.

Efecto de Alcóxidos.

Se estudió el efecto sobre la fluorescencia de CdS de los compuestos, ETE y BUE, se encontraron resultados similares al caso del Tx-100.

Los gráficos de Stern-Volmer fueron no lineales curvados hacia abajo como se muestra en la Figura 26, para el caso de la banda ancha y el compuesto BUE, realizado a varias concentraciones de Cd^{2+} finales.

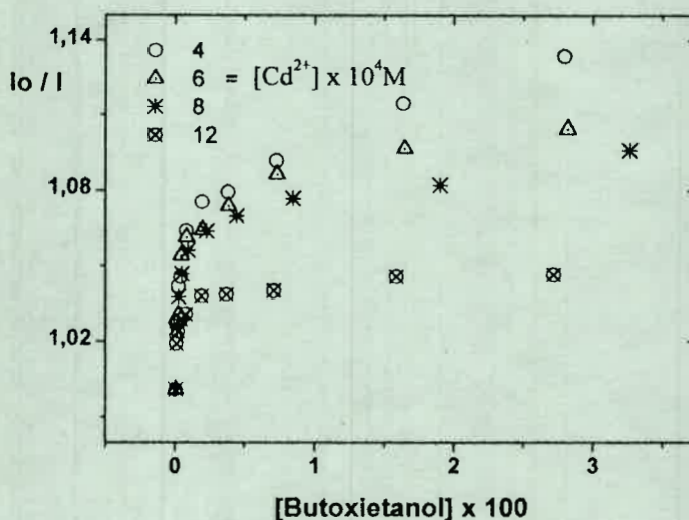


Figura 26. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda ancha por butoxietanol.

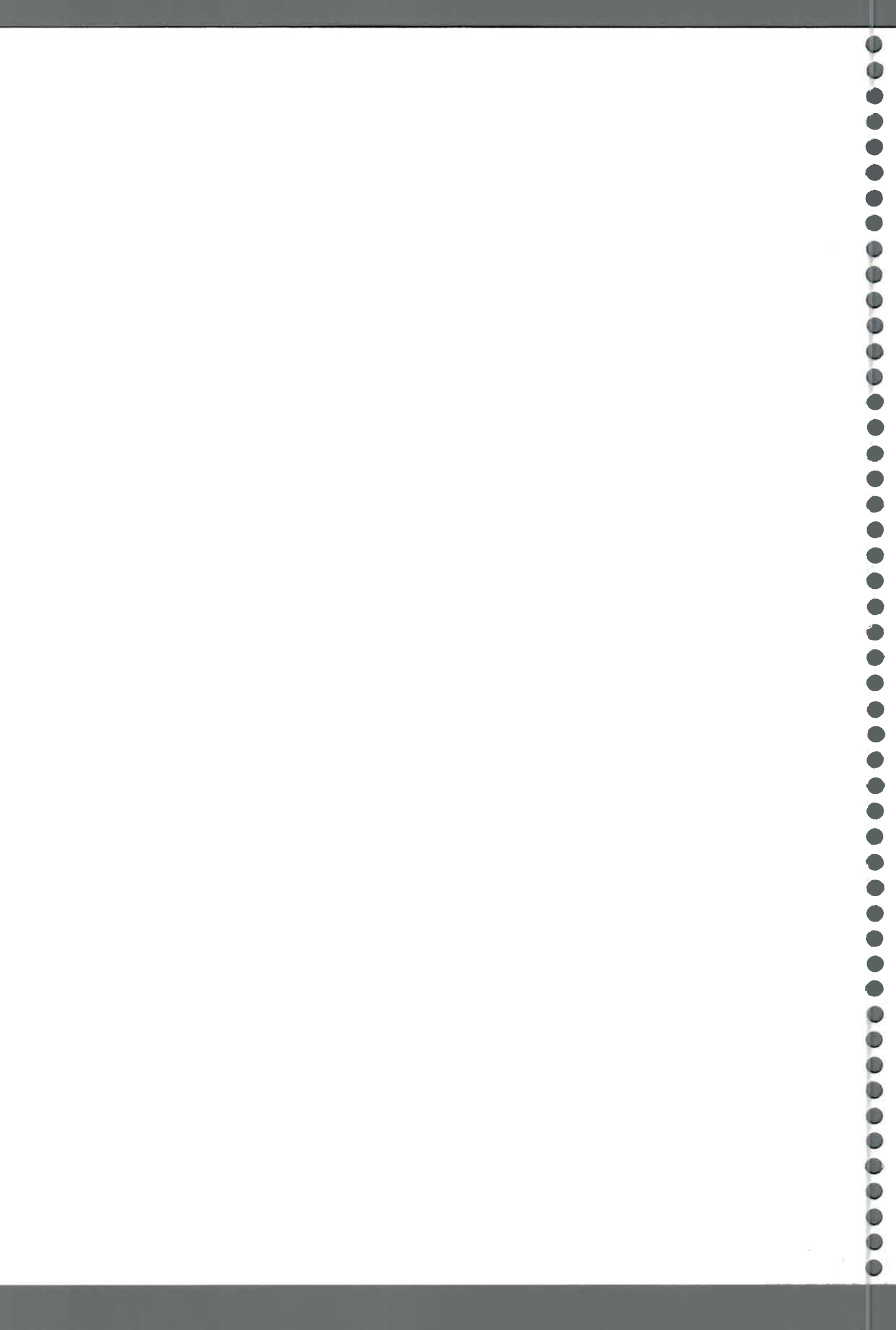
Este comportamiento es similar al presentado para el caso de Tx-100. Por lo tanto va a ser analizado bajo el modelo de sitios emisores múltiples. Los resultados obtenidos se muestran en Tabla 9.

El comportamiento de estos compuestos es muy similar al observado para Tx-100, en cuanto que ambos presentan un comportamiento no lineal de los gráficos de Stern-Volmer, y ambos producen un efecto de inhibición estático.

Similarmente a Tx-100, estos compuestos interaccionan con dos sitios diferentes, las constantes de afinidad por estos sitios son similares a las de Tx-100, como así también las contribuciones relativas a ambos sitios.

$[\text{Cd}^{2+}]$ $\times 10^4 \text{M}$	ETE				BUE			
	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}
Aguda								
4	12	3009	88	5,7	14	2097	86	1,9
6	8	4877	92	3,4	8	3895	92	1,4
8	6	8401	94	1,7	5	4683	95	1,2
12	5	138 00	95	1,9	6	14637	94	1,4
Ancha								
4	6	4679	94	3,1	7	5307	93	2,0
6	6	11848	94	1,9	7	5166	93	1,1
8	7	7979	93	1,5	6	5552	94	0,8
12	11	10564	89	0,5	4	10124	96	0,4
Trampas								
4	9	10950	91	2,9	13	10931	87	2,0
6	11	11540	89	2,8	9	7517	91	1,7
8	9	10759	91	2,4	8	5700	92	1,2
12	8	6855	92	1,3	8	9559	92	0,8

Tabla 9. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos para ETE y BUE en las distintas nanopartículas.



Capítulo 5

Efecto de dadores y aceptores de electrones

Efecto de dadores y aceptores de electrones.

Cómo se mencionó anteriormente la irradiación con luz de energía más alta que el "band gap" de un semiconductor genera un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, los cuales pueden reducir u oxidar compuestos respectivamente.

Este fenómeno está siendo investigado con el objeto de degradar sustancias de desecho de procesos industriales que resultan contaminantes ambientales.

La degradación fotocatalítica está siendo estudiada en semiconductores nanocristalinos, en forma de suspensiones o depositados en forma de una película sobre un electrodo ópticamente transparente (OTE). En suspensión una partícula semiconductor actúa como un electrodo en corto circuito y promueve la oxidación y reducción de sustancias sobre la misma partícula. Una de las desventajas de utilizar suspensiones coloidales es la fácil recombinación de huecos y electrones; mientras que en el caso de semiconductores en forma de película se puede mejorar la eficiencia de separación de cargas, conduciendo los electrones lejos de los huecos mediante un potencial externo aplicado^{72, 73, 74}.

Dentro de los Semiconductores el más estudiado es el TiO_2 por su accesibilidad y estabilidad fotoquímica contra la fotocorrosión (muchos semiconductores como el CdS se oxidan a sí mismo por lo huecos generados). El TiO_2 posee un "band gap" de 3,2eV, comienza a absorber a partir de los 388nm por lo tanto la fracción de luz solar utilizable es muy pequeña. Para remediar ese problema se está intentando sensibilizar el TiO_2 con

semiconductores de "band gap" más pequeño como CdS (2,5eV), PbS (0,4eV)
75, 76

También se han desarrollado dispositivos que, al mismo tiempo, censan y destruyen contaminantes, basados en las propiedades de emisión de algunos semiconductores como ZnO o CdS cuya emisión es inhibida por la presencia de contaminantes, lo que activa un mecanismo que enciende una fuente de irradiación y se procede a la degradación de la sustancia contaminante¹².

En este estudio se intenta dilucidar los procesos de transferencia de carga desde el CdS a derivados del benceno con grupos dadores y aceptores de electrones.

El efecto producido por estos compuestos sobre la fluorescencia de CdS depende del grupo unido al benceno, por esta razón se considerarán 3 casos.

1. Derivados del benceno con grupos atrayentes de electrones: NB, 3-NBZN, 4-NBZN y o-diNB.
2. Derivados del benceno con grupo dadores de electrones: o-PDA, m-PDA), (p-PDA), p-DBA y D-p-PDA.
3. Derivados del benceno sustituidos por un grupo nitro y un grupo donante de electrones: 4-NA, 4-NAN.

En general estos 3 grupos de compuestos, ejercen un efecto de inhibición mucho mayor que los compuestos estudiados anteriormente, como se muestra en Figura 27 , donde se comparan los efectos producidos por el detergente CTAC y el compuesto p-DBA, sobre la banda aguda.

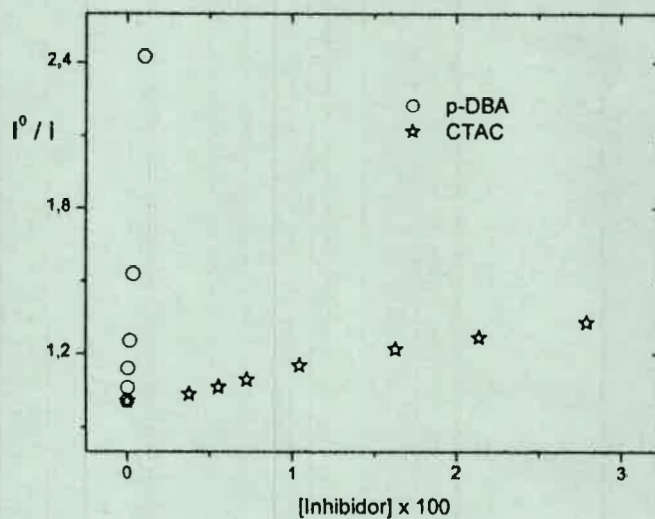


Figura 27 Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda aguda por CTAC y p-DBA.

Derivados del benceno con grupos atrayentes de electrones.

Los gráficos de Stern-Volmer para estos compuestos son no lineales curvados hacia abajo, como se muestra en Figura 28, para el caso del compuesto 4-NBZN y la banda de trampas. También se midieron las curvas de decaimiento a distintas concentraciones de los inhibidores antes mencionados y no se observó efecto alguno. Se puede concluir entonces que el efecto de inhibición es estático.

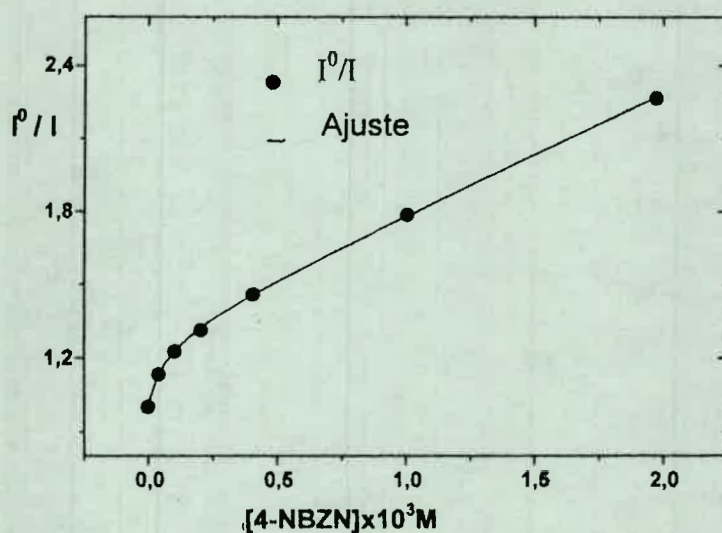


Figura 28. Gráfico de Stern-Volmer para la inhibición de la banda de trampas por 4-NBZN.

Para este caso particular se utiliza el mismo esquema mecanístico que el utilizado para Tx-100 (Esquema 3, página 52), los valores de K_i y f_i se presentan en Tabla 9.

Utilizando la Ecuación 12 de la página 54, se realizó un ajuste no lineal de los datos experimentales obtenidos, como se muestra en la Figura 28, para cada inhibidor y cada banda, obteniendo los datos que son presentados en Tabla 9.

Inhibidor	Ancha				Aguda				Trampas			
	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}
NB	27	16020	73	227			100	978	26	40697	74	995
o-diNB	24	40537	76	1770			100	869	20	259419	80	1527
3-NBZN	29	14175	71	168	3	15947	97	147	24	16769	76	378
4-NBZN	28	19678	72	222	4	20910	96	305	24	36427	76	666

Tabla 10. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, por los mencionados inhibidores para las distintas nanopartículas.

Los valores de K_i para nitrobenzono y nitrobenzocnitrilos son similares, esto es indicativo que el grupo nitro es el responsable del efecto de inhibición observado en todos las nanopartículas. Cuando se realizó una prueba con Benzocnitrilo como posible inhibidor no se observó ningún efecto sobre la fluorescencia de todos las nanopartículas. La adición de un segundo grupo nitro al anillo bencénico (o-dinitrobenzono) resulta en valores más altos para K_i con respecto a los resultados de nitrobenzono. Esto puede ser debido que la presencia de dos grupos nitro en lugar de uno, produce una disminución aun mayor de la densidad electrónica.

Por otro lado, los valores de f_i para la banda ancha y la banda de trampas son similares, lo que indica que ambas nanopartículas tienen sitios activos similares de inhibición. Mientras que la banda aguda muestra un solo tipo de sitio. Esto indica que las nanopartículas mencionadas están emitiendo principalmente desde la banda de conducción.

Derivados del benzono con grupos dadores de electrones.

Se probaron bencenos sustituidos con solamente un grupo amino, es decir anilinas, como un inhibidor potencial y no se observaron efectos de



inhibición. Esto probablemente es debido a su sobre potencial de oxidación⁷⁷ que hace imposible la transferencia de electrones a los huecos del CdS.

Por otro lado los derivados del benceno con dos grupos dadores de electrones son efectivos al inhibir la fluorescencia de CdS. Los gráficos de Stern-Volmer para estos compuestos resultaron lineales, como se muestra en Figura 29 para el caso de la banda aguda y el compuesto p-DBA. Además se observó un cambio en las curvas de decaimiento a distintas concentraciones de inhibidor, como se muestra en Figura 30, por lo tanto es de esperar que el efecto sea por lo menos en parte dinámico.

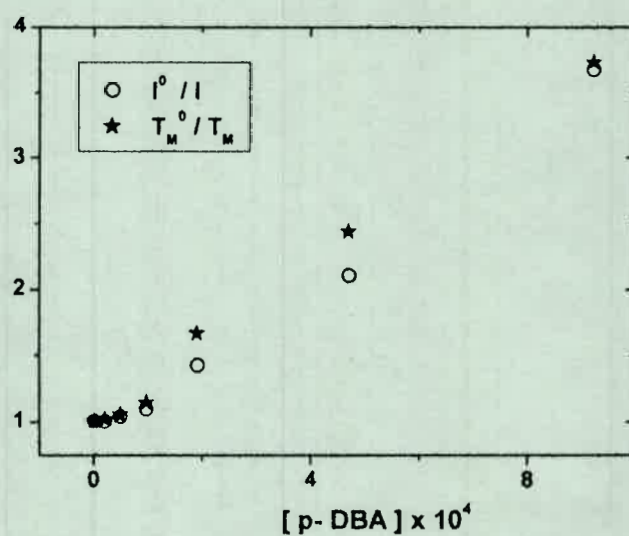


Figura 29. Gráficos de Stern-Volmer para la inhibición de la banda aguda por p-DBA.

Para un proceso de inhibición dinámico, los gráficos de T_M^0/T_M y I^0/I , en función de la concentración deben ser similares, donde T_M está dado por la Ecuación 8. Cuando se grafican los valores de T_M^0/T_M y I^0/I obtenidos

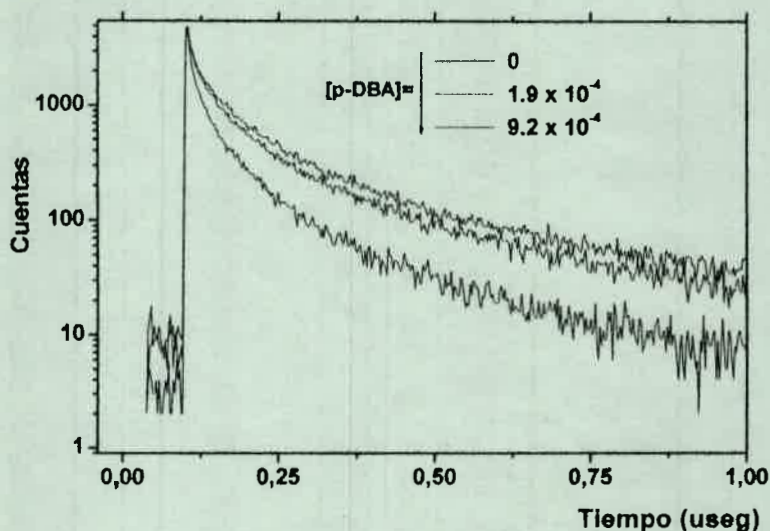


Figura 30. Perfiles de decaimiento de la banda aguda a distintas concentraciones de p-DBA.

experimentalmente se observa que siguen la misma tendencia como se puede observar en Figura 29 para el caso de la banda aguda y el compuesto p-DBA. Estos resultados experimentales indican que el proceso de inhibición por estos compuestos es esencialmente dinámico.

Estos resultados experimentales pueden explicarse a través de un mecanismo similar al Esquema 3 con la diferencia que los derivados del benceno con grupos dadores de electrones interactúan con los portadores de carga positivos (huecos) atrapados en la superficie. Dado que los gráficos de Stern-Volmer resultaron lineales como se puede ver en Figura 29, es posible que solo



exista un solo tipo de trampas de huecos, por esa razón un mecanismo adecuado, en lugar de los pasos (6) y (7) del Esquema 3 de la página 52 resulta más adecuado un paso lento, que representa la interacción del inhibidor con el hueco atrapado, seguido por uno o varios pasos rápidos que representan la interacción del catión radical del inhibidor, recientemente formado, con electrones que están dejando las trampas para recombinarse con los huecos.



Inhibidor	Ancha K (M ⁻¹)	Aguda K (M ⁻¹)	Trampas K (M ⁻¹)
o-PDA	193	278	509
m-PDA	166	347	465
p-PDA	147	464	267
D-p-PDA	200	516	483
p-DBA	426	1900	1085

Tabla 11. Constantes de Stern-Volmer (K) para la inhibición de la fluorescencia de las nanopartículas, por derivados del benceno con grupos dadores de electrones.

Este mecanismo conduce a la ecuación de Stern-Volmer. Los valores de K obtenidas de la pendiente de I^0 / I en función de la concentración se muestran en Tabla 11.

Derivados del benceno sustituidos por un grupo nitro y un grupo donante de electrones.

En estos casos los gráficos de Stern Volmer resultaron lineales para la banda aguda, mientras que para la banda ancha y la banda de trampas se

observó una ligera curvatura a altas concentraciones de inhibidor como se muestra en Figura 31 para el caso de 4-NA.

En la Tabla 12 se muestran los valores obtenidos de las pendientes de los gráficos de la Figura 31 (Ecuación 6), a bajas concentraciones de inhibidor, y entre paréntesis se muestran los resultados del ajuste con la Ecuación 12, a altas concentraciones de inhibidor.

Bencenos sustituidos con un grupo amino, un donante de electrones, no producen inhibición de la fluorescencia, por lo tanto el efecto observado para 4-NA, es probablemente debido al grupo nitro, atrayente de electrones. La presencia de un grupo donante de electrones, como el grupo amino o el grupo metoxi pueden reducir el efecto de inhibición del grupo nitro, de manera tal que se observe una disminución de la contribución de la segunda zona al efecto de inhibición global.

En consecuencia, un mecanismo de inhibición puede ser similar al Esquema 3, donde el paso (7), solo se observa a altas concentraciones de inhibidor.

Se midieron las curvas de decaimiento de la fluorescencia de las nanopartículas, en presencia de inhibidores, y no se observó cambio alguno en las mismas, por lo tanto se puede concluir que al igual que el caso de los derivados del benceno con grupos atrayente de electrones el efecto de inhibición es estático.

Inhibidor	Ancha				Aguda				Trampas			
	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}	f_1	K_1 M^{-1}	f_2	K_2 M^{-1}
4-NA		1180 ^a				1326 ^a				1240 ^a		
	(64)	(2260)	(36)	(129) ^b					(47)	(3196)	(53)	(116) ^b
4-NAN		1110 ^a				660 ^a				360 ^a		
	(52)	(2468)	(48)	(318) ^b					(26)	(1786)	(74)	(32) ^b

^a Ajuste realizado con la Ecuación 6

^b Ajuste realizado con la Ecuación 12

Tabla 12. Constantes de afinidad y contribuciones relativas a la fluorescencia de los dos sitios activos, para 4-NA y 4-NAN, para las distintas nanopartículas.

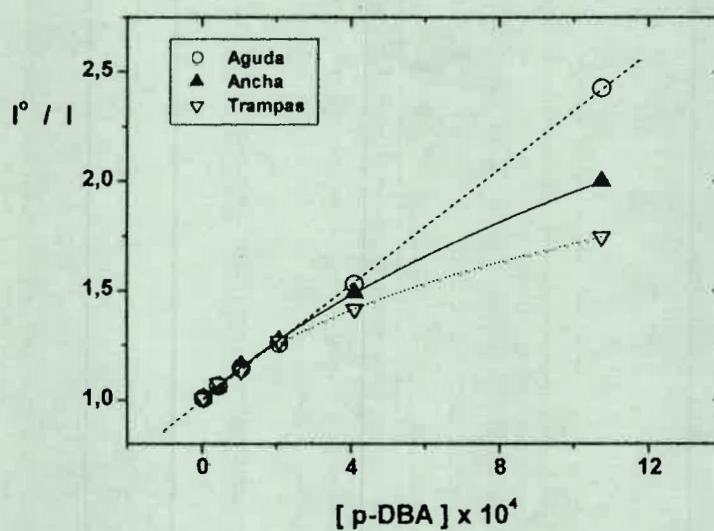


Figura 31. Gráficos de Stern Volmer de 4-NA para las distintas nanopartículas.



Capítulo 6

Conclusiones

Conclusiones.

En este trabajo de Tesis, se logró encontrar las condiciones para la síntesis reproducible de tipos de nanopartículas con propiedades fotofísicas diferentes.

Se realizó un estudio de sus propiedades fotofísicas, proponiéndose un esquema de recombinación de cargas (Esquema 2).

Los estudios de interacción con detergentes y derivados de los mismos, permitieron dar algunas características de la superficie de las nanopartículas, proponiéndose mecanismos de interacción de los detergentes con las nanopartículas. Además, es posible que éstos sean utilizados para disolver sustancias orgánicas de manera tal de aumentar su interacción con la superficie de las nanopartículas dado que el efecto producido por estos detergentes sobre la fluorescencia es pequeño, y puede ser minimizado trabajando a altas concentraciones de Cd^{2+} .

Las experiencias realizadas con dadores y aceptores de electrones, mostraron efectos considerables sobre la fluorescencia de las nanopartículas, abriendo la posibilidad de utilizar estos sistemas como degradantes de contaminantes orgánicos, en combinación con detergentes en el caso que, por la baja solubilidad del compuesto orgánico sea necesario la utilización de detergentes.

Para fluoróforos con múltiples sitios emisores, tal es el caso del CdS, un modelo de inhibición a través de sitios múltiples produce un buen ajuste de los datos experimentales. Es interesante notar que el número de sitios activos utilizados para ajustar los resultados de inhibición, no necesariamente es el



mismo número de tiempos de vida medios utilizados para ajustar el decaimiento de la fluorescencia. Como ejemplo, son necesarios 4 tiempos de vida para ajustar el decaimiento de la fluorescencia de CdS, mientras que los resultados experimentales se interpretan en función de dos sitios emisores.



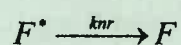
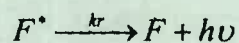
Apéndice

Apéndice.

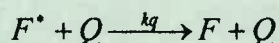
Deducción de la ecuación de Stern-Volmer.

Inhibición dinámica:

Consideremos las vías de decaimiento del estado excitado en ausencia de quencher



en presencia de inhibidor tenemos un camino adicional:



El rendimiento cuántico de fluorescencia en ausencia de inhibidor está dado por:

$$\Phi^0 = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \cdot \tau^0$$

Ecuación 13

en presencia de inhibidor:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q[Q]} = k_r \cdot \tau$$

Ecuación 14

dividiendo ambas expresiones, obtenemos:

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = 1 + k_q \cdot \tau^0 [Q]$$

cuando la disminución de la fluorescencia no modifica la forma del espectro de fluorescencia, en lugar de Φ , el rendimiento cuántico, puede utilizarse I , la intensidad de fluorescencia del máximo del espectro.

Inhibición estática.

La dependencia de la intensidad de fluorescencia con la concentración de inhibidor se puede deducir a partir de la constante de formación del complejo mencionado:

Ecuación 15

$$K_s = \frac{[F-Q]}{[F][Q]}$$

donde [F-Q] es la concentración del complejo, [F] es la concentración de la especie fluorescente no acomplexada y [Q] es la concentración de inhibidor. Si el complejo no emite, la fracción de fluorescencia restante está dada por la fracción de especies fluorescentes libres:

$$[F]_0 = [F] + [F-Q]$$

sustituyendo en la Ecuación 15 resulta:

$$K_s = \frac{[F]_0 - [F]}{[F] \cdot [Q]} = \frac{[F]_0}{[F] \cdot [Q]} - \frac{1}{[Q]}$$

dado que la intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de especie fluorescente, sustituyendo y reordenando queda:

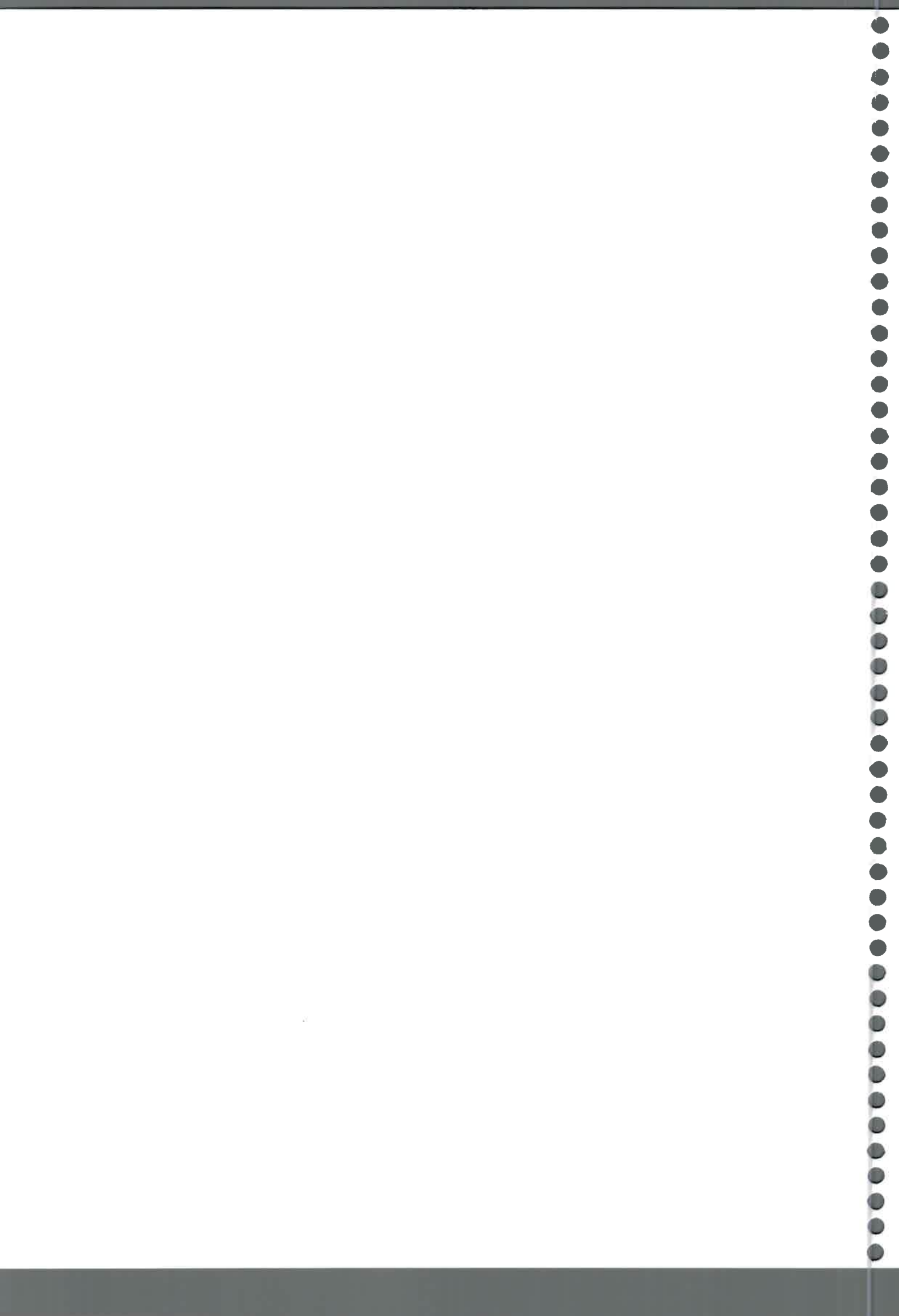
$$\frac{I^0}{I} = 1 + K_s [Q].$$

Se observa que la dependencia de I^0 / I es lineal, al igual que el caso de inhibición dinámica, excepto que la constante K_s , en este caso es la constante de asociación entre el Fluoróforo y el inhibidor.

Referencias.

- ¹ A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 99 (1995) 903.
- ² A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13226.
- ³ A. Henglein, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* 101 (1997) 1562.
- ⁴ Y. Wang, *Adv. Photochem.* 19 (1995) 179.
- ⁵ A. L. Linsebigler, G Lu and J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735.
- ⁶ P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 267.
- ⁷ M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 341.
- ⁸ A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
- ⁹ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95 (1995)
- ¹⁰ B. O'Regan, M Gratzel, *Nature* (London) 353 (1991) 737.
- ¹¹ S.Y. Hung, G. Schlichthori, A. J. Nozik, et al, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 2576.
- ¹² Prashant V. Kamat, Rebecca Huehn, and Roxana Nicolaescu *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 88-794
- ¹³ A. Fujishima, T. N. Rao, et al, *J. Photochemistry and Photobiology. A: Chem.* 134 (2000) 139-142
- ¹⁴ A. J. Maiara, K. L. Ycung et. al., *J. Catal.*, 192 (2000) 185.
- ¹⁵ Koch, Fojtack, Weller and Henglein. *Chem. Phys. Lett.* 1985, 122.
- ¹⁶ Ohko, Tryk, Hashimoto and Fujishima. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2699.
- ¹⁷ M. Hamity and R. H. Lema, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 99 (1996) 177
- ¹⁸ A. D. Yoffe, *Adv. Phys.*, 42 (1993) 173.

-
- ¹⁹ J. L. Marín, R. Riera and S. A. Cruz, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 10 (1998) 1349.
- ²⁰ Horst Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 41-53.
- ²¹ Steigerwald, M. and Brus, L. *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 183
- ²² Brus, L. *J. Chem Phys.*, 80, 1984, 4403.
- ²³ Brus L. E. *J. Chem. Phys.*, 79, 1983, 5566.
- ²⁴ J. M. Nedeljkovic, R.C. Patel, P. Kauman, C. Joyce-Pruden, and O'Leary, *J. Chem. Educ.*, 70 (1993) 343
- ²⁵ J. Z. Zhang, R. H. O'Neil and T. W. Roberti, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3859.
- ²⁶ D. E. Skinner, D. P. Colombo, Jr., J. J. Cavaleri and R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 7853.
- ²⁷ J. Z. Zhang, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 423.
- ²⁸ T. W. Roberti, N. J. Cherepy and J. Z. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 2143.
- ²⁹ A. V. Isarov and J. Chrysochoos, *Langmuir*, 13 (1997) 3142.
- ³⁰ D. V. Babykin, E. N. Savinov and V. N. Parmon, *Langmuir*, 15 (1999) 4722.
- ³¹ P. Qu, J. Zhao, T. Shen and H. Hidaka, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129 (1998) 257.
- ³² A. Kumar and S. Kumar, *J. Phys. Org. Chem.*, 11 (1998) 277.
- ³³ J. M. Stipkala, F. N. Castellano, T. A. Heimer, C. A. Kelly, K. J. T. Livi and G. J. Meyer, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2341.
- ³⁴ M. Hilgendorff and V. Sundström, *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 10505.
-



-
- ³⁵ T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4862.
- ³⁶ F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 147.
- ³⁷ A. B. Prevot and E. Pramauro, *Talanta*, 48 (1999) 847.
- ³⁸ J. C. Zhao, K. Q. Wu, T. X. Wu, H. Hidaka and N. Serpone, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 94 (1998) 673.
- ³⁹ P. Qu, J. C. Zhao, L. Zang, T. Shen and H. Hidaka, *Colloid. Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 138 (1998) 39.
- ⁴⁰ J. K. Lorenz and A. B. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 10970.
- ⁴¹ B. Singhal, A. Porwal, A. Sharma, R. Ameta and S. C. Ameta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 108 (1997) 85.
- ⁴² H. Hidaka, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, 110 (1998) 215.
- ⁴³ J.R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2nd ed., 1999
Kluwer Academic/Plenun Publishers, Ney York.
- ⁴⁴ R. R. Chandler and J. L. Coffey, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9767.
- ⁴⁵ L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5649.
- ⁴⁶ Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.*, 91, 1987, 257.
- ⁴⁷ Blasse, G.; Dirksen, C. J.; Brenchley, M. E.; Weller, M. T. *Chem. Phys. Lett.*, 234, 1995, 177.
- ⁴⁸ Wang, Y.; Suna, A.; Mahler, W.; Kasowski, R. *J. Chem. Phys.*, 87, , 7315.
-

-
- ⁴⁹ Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, **1993**, 8706.
- ⁵⁰ C.H. Fischer, H. Weller, L. Katsikas and A. Henglein, *Langmuir.*, **5** (1989) 429.
- ⁵¹ A. Eychmüller, L. Katsikas and H. Weller, *Langmuir.*, **6** (1990) 1605.
- ⁵² A. Chemsddine and H. Weller and Ber Bunsenges. *Phys. Chem.*, **97** (1993) 636.
- ⁵³ C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 8706.
- ⁵⁴ Tsukasa Torimoto, Hirinori Kontani, Yoshihiro shibutani, Susumo Kuwabata, Takao Sakata, Hirotaro Mori, and Hiroshi Yoneyama, *J. Phys. Chem B*, **105**, 2001, 6838-6845.
- ⁵⁵ J. B. S. Bonilha, G. Chiercato, S. M. M. Martins-Franchetti, E. J. Ribaldo and F. H. Quina, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 4941.
- ⁵⁶ D. V. O'Connor and D Philips, "*Time-Correlated Single Photon Counting*" Academic Press 1984. ISBN 0-12-524140-2.
- ⁵⁷ R. R. Chandler, J. L. Coffey, *J. Phys. Chem* (1993) 9767
- ⁵⁸ M. Hamity, R. H. Lema, C. A. Suchetti *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **115** (1998).
- ⁵⁹ L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5649.
- ⁶⁰ L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5649.
-

-
- ⁶¹ F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 147.
- ⁶² A. B. Prevot and E. Pramauro, *Talanta* 48 (1999) 847.
- ⁶³ P. Qu, J. C. Zhao, L. Zang, T. Shen and H. Hidaka, *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 138 (1998) 39.
- ⁶⁴ J. K. Lorenz and A. B. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 10970.
- ⁶⁵ B. Singhal, A. Porwal, A. Sharma, R. Ameta and S. C. Ameta, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108 (1997) 85.
- ⁶⁶ H. Hidaka, *Proc. Indian Acad. Sci.-Chem. Sci.*, 110 (1998) 215.
- ⁶⁷ Klessinger, M.; Michl, J. In *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; VCH Publishers: New York, 1995; pp 297-301.
- ⁶⁸ Demas, J. N. In *Excited-State Lifetime Measurements*; Academic Press: New York, 1983; pp 34-39.
- ⁶⁹ Carraway, E. R.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A.; Bacon, J. R. *Anal. Chem.*, 63, 1991, 337.
- ⁷⁰ Carraway, E. R.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Anal. Chem.*, 63, 1991, 332.
- ⁷¹ B.B. Damaskin, O. A. Petril, V. V. Batrakov, *Absorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum, New York, 1971.
- ⁷² K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9040.
- ⁷³ K. Vinodgopal, U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 6797.
- ⁷⁴ B. O' Regan, J. Moser, M. Anderson, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8720.
-

-
- ⁷⁵ L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6632.
- ⁷⁶ M.I. Khramov, V.N. Parmon, *J. Photochem. Photobiol. A* 71 (1993) 279.
- ⁷⁷ Bacon, J. and Adams, R.N. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1968, 6596.



U.N.R.C.
Biblioteca Central



59546

59546

