

74397

HERNANDEZ, LAURA INES

Estudio de procesos fisiológicos de metabolismo de carga y energía en atletas de élite

2015 74397



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICO-
QUÍMICAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



CREER...CREAR...CRECER

**TESIS DOCTORAL
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

***“Estudio de procesos fotoinducidos de transferencia
de carga y energía en sistemas modelo compuestos
por colorantes orgánicos y materiales
nanoestructurados”***

Laura Inés Hernandez

Marzo 2015

743 17

MF:
Clasif:
T. 978



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015

Faint, illegible text or markings are visible in the bottom right corner of the page.





Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015

El presente trabajo para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas fue realizado en el Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Química y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto.

Doctorando: Lic. Laura Inés Hernandez

Directora de Tesis: Dra. Sonia G. Bertolotti

Co-Director de Tesis: Dr. Rodrigo E. Palacios

Comisión de Tesis:

Dra. Susana N. Criado

Dr. Luis A. Otero

Dr. Daniel O. Mártire



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015





***A mi familia, por su apoyo
incondicional, sin el cual no lo
hubiese logrado...***

*“La humildad y la sencillez son las
llaves maestras para abrir todas las
puertas del mundo.
Donde hay soberbia... allí habrá
ignorancia; más donde hay
humildad habrá sabiduría”
Salomón*



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015





AGRADECIMIENTOS

Gracias a todas y a cada una de las personas que colaboraron de una forma u otra en la realización de esta Tesis:

*A **mi familia** que siempre me acompañaron en cada una de las etapas...*

***Charly, Agus y Mateo...** Mis tesoritos más preciados... **Mis papás; Olguita y Kelo** que sin ellos no podría ser lo que hoy soy...*

*A **mis Directores Sonia y Rodrigo**, gracias por la paciencia y dedicación, por enseñarme y formarme en esta etapa...*

*A **Carlos Chesta**, por ser casi que el tercer director de tesis, por estar siempre dispuesto a ayudarme y por mostrar un interés genuino hacia mi trabajo...*

*A mis hermanos, **Lucas y Luis...** Mis sobrinos: **Gonza, Delfi, Fran, Pedro, Jose, Juanita y Ben...***

*A mis cuñados y mi suegra: **María, Romi Jorge y Susi...***

*A mis amigas de siempre: **Male, Ana, Pao, Ginsu, Lucy, Naty, Belu, Melon, Cori, Eli, Zoe, Vir...***

*A mis amigas especiales: **Jime y Chuni...***

*A mis grandes amigos de la uni: **Clau, Lore, Naty, Gaby, Jime. M, Eve, Jorge, Diana, Euge, Ale, Eli, Alvaro, Javi, Dani, Ceci Ch.,***



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015

Andrés, Silvi, Jime T.... Y a cada integrante del GB por formar parte de esto....

Al grupo de Fotoquímica por el compañerismo y los lindos momentos; a los docentes y a mis compañeros de laboratorio Lore, Ceci, Mariel, Caro, Maxi, Gabi, Toto, Sampa, Ramiro, Rodrigo y Chaucha...

A los miembros del jurado: Susana, Daniel y Luis por su guía y comprensión, fundamentales en la confección de este trabajo de tesis. Y a la Universidad Nacional de Río Cuarto, FONCYT y CONICET, por haberme ofrecido los medios necesarios para la realización de esta tesis...

A los integrantes del Departamento de Química de la FCEFQyN y a la UNRC, docentes y no docentes por ayudarme de una u otra forma. Especialmente a Rosita Cacho y Maricel.

Infinitamente GRACIAS!!!!!!!!!!!!

LAU



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015





RESUMEN

Las nanopartículas (NPs) con propiedades semiconductoras han despertado gran interés en la comunidad científica debido a sus múltiples y potenciales aplicaciones. Por tal motivo, en este trabajo de tesis se plateó como objetivo el diseño, síntesis y caracterización fotofísica y fotoquímica de NPs con propiedades semiconductoras en sistemas modelo (SM) compuestos por dichas NPs y colorantes orgánicos.

De este modo se diseñaron tres sistemas modelo:

- SM-I conformados por NPs de TiO_2 incorporadas en el interior de NPs de 2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-P-fenilén vinileno (MEH-PPV/ TiO_2) como modelo de sistemas complejos compuestos por semiconductores orgánicos e inorgánicos. Dicho sistema fue caracterizado a partir de técnicas convencionales y de molécula individual. Esta última, acoplada a la espectroelectroquímica, permitió evaluar el efecto de cambio de nivel fermi en la partícula semiconductor inorgánica sobre el proceso de transferencia de electrones fotoinducido desde el colorante a TiO_2 en sistemas heterogéneos.

- SM-II conformados por perileno/NPs de TiO_2 producidas en micelas. Estas estructuras permitieron un mayor grado de control del tamaño y forma de las NPs. Adicionalmente, los perilenos utilizados contienen en su estructura molecular grupos de anclaje que permitieron una buena unión con la superficie del óxido. De este modo se logró sensibilizar las NPs TiO_2 en micelas con una serie de derivados de perileno. Se determinó que la unión de estos colorantes a la partícula se da a partir de ácidos carboxílicos producidos por hidrólisis de los grupos anhídridos y su subsecuente quimio-adsorción a la superficie del óxido. Los distintos sustituyentes de los perilenos permitieron estudiar el efecto de la estructura sobre el proceso de unión como así también dieron lugar a una variación sistemática de los potenciales redox de los perilenos lo que permitió el estudio comparativo de los procesos de fotosensibilización en dichos sistemas NP-colorante.

- SM-III conformados por NPs de Poli(9,9-dioctilfluoreno-altbenzotiadiazol) (F8BT), fueron diseñados como modelos simples los cuales tienen no solo la capacidad de fotosensibilizar la producción de oxígeno singlete sino que también tienen la capacidad de adherir compuestos orgánicos en su superficie. Esto da lugar a un sistema novedoso para ser utilizado en la fotodegradación de contaminantes orgánicos acuosos.



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015





ABSTRACT

Semiconducting nanoparticles have recently attracted significant attention of the scientific community due to their wide variety of applications. For this reason, in this thesis, the design, synthesis and photophysical and photochemical characterization of nanoparticles with semiconducting proprieties is studied in model systems (MS), that include this nanoparticles and organics dyes.

Three model systems were designed:

- MS-I formed by poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] and titanium dioxide (MEH-PPV/TiO₂) nanoparticles, in order to model complex systems comprised of organic and inorganic semiconductors. This system was characterized by conventional techniques and by single molecule technique. This last technique in conjunction with spectraelectrochemical allowed evaluating the effect of Fermi level changes in the inorganic semiconducting particle over the photoinduced electron transfer process from dye to TiO₂ in heterogeneous systems.

- MS-II formed by perylene and TiO₂ nanoparticles made in micelles. This structure allowed greater control of nanoparticles size and shape. Additionally, perylenes used contain groups to attach to the nanoparticles surface, achieving sensitization of TiO₂ nanoparticles in a reverse micelle suspension by perylene dye derivatives. The perylene dyes used in this study contain cyclic anhydride moieties which hydrolyze to yield two carboxylic acid groups that worked as anchoring groups to the TiO₂ surface. The molecular structure of the dye plays an important role in the phenomena observed. In principle, it should be possible to use dyes with the required substitutions to target specific regions of microheterogeneous media; it is also possible to modulate the redox potential of the dyes and, thereby, control electron injection.

- MS-III formed by poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) (F8BT) nanoparticles was designed as simple models with the ability to photosensitize the singlet oxygen production and to attach organics compounds in its surface. This leads to novel systems that can be used in photodegradation of water organic contaminants. Furthermore, the system has a great photostability, it is easy to prepare and is stable in water suspensions.



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015





RESUMEN DE CONTENIDO

- **INTRODUCCIÓN**
 - **OBJETIVOS**
 - **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**
 - **MATERIALES Y MÉTODOS**
 - **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**
 - **CONCLUSIONES**
 - **REFERENCIAS**
-



Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. Año 2015



ÍNDICE DE CONTENIDO

I.INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. ANTECEDENTES E IMPORTANCIA DEL TEMA	1
I.1.1. Nanotecnología y materiales nanoestructurados.....	1
I.1.2. Importancia del estudio de los procesos involucrados en sistemas nanoestructurados.....	2
I.1.3. NPs semiconductoras y su clasificación	3
I.1.4. Algunas aplicaciones de NPs semiconductoras.....	4
I.1.5. Relevancia de la investigación en sistemas nanoestructurados	11
II. OBJETIVOS	12
II.1. OBJETIVOS GENERALES	12
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
III. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	14
III.1. Absorción y formación de estados excitados.....	14
III.2. Procesos de desactivación de estados excitados.....	14
III.3. Modos de desactivación de estados excitados.....	19
III.4. Principales procesos responsables de la desactivación de estados excitados	24
a) Desactivación de estados excitados por transferencia de electrones fotoinducida.....	24
b) Desactivación de estados excitados por transferencia de energía.....	26
III.5. Semiconductores.....	30
III.5.1. Semiconductores inorgánicos.....	31
III.5.2. Semiconductores orgánicos.....	37
IV. MATERIALES Y METODOS.....	44
IV.1. SOLVENTES Y REACTIVOS.....	44
IV.2. TECNICAS DE ESTUDIO	47
IV.2.1. Medidas de Dispersión Dinámica de Luz.	47
IV.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	49
IV.2.3. Microscopia de Trasmisión Electrónica (TEM).....	52
IV.2.4. Microscopia de Trasmisión Electrónica en condiciones criogénicas (Cryo-TEM).....	53
IV.2.5. Espectroscopia de absorción. Medidas es estado estacionario	54
IV.2.6. Espectroscopia de absorción. Medidas resueltas en el tiempo.	56
a) Laser Flash Fotólisis	56

b)	Pump probe	59
IV.2.7.	Espectroscopia de emisión de fluorescencia. Medidas es estado estacionario	62
IV.2.8.	Espectroscopia de emisión. Medidas resueltas en el tiempo.....	64
IV.2.9.	Anisotropía de fluorescencia en estado estacionario.....	67
IV.2.10.	Anisotropía de fluorescencia resuelta en el tiempo.....	69
IV.2.11.	Detección de Moléculas/NPs individuales.....	71
IV.2.12.	Detecciones electroquímicas.....	76
a)	Electrodo específico de O ₂ (³ Σ _g ⁻)	76
b)	Voltametría cíclica.....	77
IV.2.13.	Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC)	78
IV.3.	ASPECTOS EXPERIMENTALES	80
IV.3.1.	Sistema Modelo I. (SM I: NPs MEH-PPV dopadas con NPs TiO ₂)	80
a)	Síntesis de NPs de TiO ₂ vía sol-gel	80
b)	Síntesis de NPs de MEH-PPV	80
c)	Preparación del SM-I.....	81
d)	Estudios del SM-I utilizando la técnica SMS-EC.....	82
IV.3.2.	Sistema Modelo II (SM-II: Perileno con NPs TiO ₂)	82
a)	Síntesis de NPs de TiO ₂ vía microemulsión.	82
b)	Estudios de hidrolisis de perilenos en solución.	83
c)	Preparación del SM-II.....	83
d)	Estudio de cinética de formación de SM-II.	83
IV.3.3.	Sistema Modelo III (SM-III: NPs F8BT)	84
a)	Síntesis de las NPs de F8BT con y sin dopante.....	84
b)	Estimación de la concentración molar de NPs poliméricas.	84
c)	Medidas de fotooxidación de sustratos.	85
d)	Efecto isotópico sobre la velocidad de fotooxidación.	86
e)	Comparación de la eficiencia de fotooxidación de las NPs con un sensibilizador conocido.	88
V.	RESULTADOS Y DISCUSION	90
V.1.	Sistema Modelo I (SM-I).	90
V.1.1.	Caracterización de las NPs de TiO ₂ sintetizadas vía sol-gel	90
V.1.2.	Caracterización morfológica y estructural de SM-I.	92
V.1.3.	Estudios espectroscópicos del SM-I.....	93
V.1.4.	Estudios del SM-I utilizando la técnica SMS-EC	96
V.1.5.	Conclusiones parciales.....	100

V.2. Sistema Modelo II (SM-II)	101
V.2.1. Caracterización de NPs de TiO ₂ sintetizadas vía microemulsión	103
V.2.2. Caracterización espectroscópica de derivados de perileno	107
a) Perileno A	107
b) Perileno B	118
c) Perileno C	129
d) Perileno D y E	134
V.2.3. Distribución de colorantes en soluciones micelares	137
V.2.4. Transferencia de electrones fotoinducida para perileno A y B	139
V.2.5. Conclusiones parciales.....	140
V.3. Sistema Modelo III (SM-III)	142
V.3.1. Caracterización del SM-III	142
a) Caracterización de F8BT en solución homogénea.	142
b) Caracterización electroquímica de F8BT	143
c) Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	144
d) Caracterización fotofísica de las NPs de F8BT	145
e) Consumo de un atrapador químico de O ₂ (¹ Δ _g)	150
f) Comparación de la eficiencia de fotooxidación de las NPs con un sensibilizador conocido.	156
g) Consumo de oxígeno en presencia de un atrapador químico de O ₂ (¹ Δ _g).....	160
h) Estudio del efecto de adición de sustratos iónicos a NPs de F8BT	162
i) Determinación del mecanismo de fotosensibilización	167
V.3.2. Estudio del sistema modelo III-A (SM-III-A). NPs de F8BT –PCBM.	169
a) Detección de la fosforescencia de O ₂ (¹ Δ _g) en el SM III-A	172
b) Desactivación de la fluorescencia en SM III-A.	172
c) Evaluación del consumo de sustrato (ADPA) para el SM III-A.....	174
V.3.3. Estudio del sistema modelo III-B. NPs de F8BT-AMA	176
a) Caracterización del SM-III-B	177
b) Desactivación de la fluorescencia en SM-III-B.....	179
V.3.4. Conclusiones Parciales.....	183
VI. CONCLUSIONES FINALES.....	186
VII. REFERENCIAS	190

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA DE JABLONSKI 15

FIGURA 2: PROCESOS DE TÉ INVOLUCRADOS EN PRESENCIA DE UN DONO (D) Y UN ACEPTOR (A) DE ELECTRONES. 24

FIGURA 3: DIAGRAMA DE ENERGÍA DE A) SEMICONDUCTOR INTRÍNSECO, B) CONDUCTOR Y C) AISLANTE. 31

FIGURA 4: ESTRUCTURA DE UNA MICELA INVERSA..... 34

FIGURA 5: POSIBLES MODOS DE UNIÓN DE GRUPOS CARBOXILATOS A UNA SUPERFICIE DE TIO₂. 36

FIGURA 6: ESTRUCTURA BASE DE POLÍMEROS CONJUGADOS UTILIZADOS COMÚNMENTE: POLIFENILETINILENO (PPE), POLIFENILVINILENO (PPV), POLIFLUORENO Y POLITIOFENO. 39

FIGURA 7: IMAGEN DEL PORTACELDA UTILIZADO PARA DE CONSUMO DE SUSTRATO. 54

FIGURA 8: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE DMA Y SU ENDOPERÓXIDO EN CH₂CL₂ 56

FIGURA 9: MEDIDA DE FLUORESCENCIA RESUELTA EN EL TIEMPO (ROJO) Y EL PULSO DEL LÁSER (VERDE)¹⁰⁵ 64

FIGURA 10: ESQUEMA DEL MÉTODO EN FORMATO L, PARA MEDIDAS DE ANISOTROPÍA¹⁰⁵. 69

FIGURA 11: REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FFA EN PRESENCIA DE O₂ (¹Δ_g) 77

FIGURA 12: ESTRUCTURA DEL MEH-PPV 90

FIGURA 13: IMÁGENES TEM (A) Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO OBTENIDA POR DLS (B) PARA NPS DE TIO₂ SINTETIZADAS VÍA SOL-GEL. EL INSERTO DEL PANEL A) MUESTRA UNA FOTOGRAFÍA DE LA SUSPENSIÓN DE PARTÍCULAS PREPARADAS. [NPS]=39 G/L(TEM). [NPS]=0.39 G/L (DLS). SOLVENTE: AGUA. 91

FIGURA 14: ANÁLISIS ELEMENTAL PARA NPS DE TIO₂ SINTETIZADAS VÍA SOL-GEL. [NPS]=39 G/L. SOLVENTE: AGUA. 91

FIGURA 15: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO OBTENIDA POR DLS PARA: A) NPS TIO₂, B) NPS MEH-PPV Y C) NPS MEH-PPV/TIO₂. [NPS]_{TIO2}=0.39 G/L. [NPS]_{MEH}= 8 MG/L. [NPS]_{TIO2 EN MEH/TIO2}=1.6 MG/L. SOLVENTE: AGUA. 92

FIGURA 16: IMÁGENES OBTENIDAS MEDIANTE CRYO-TEM DE NPS HÍBRIDAS. LAS LETRAS A Y B INDICAN ZONAS CON DIFERENTES DENSIDADES ELECTRÓNICAS EN LAS NPS. [NPS]_{MEH}= 0.8 G/L. [NPS]_{TIO2 EN MEH/TIO2}=0.16 G/L. SOLVENTE: AGUA. 93

FIGURA 17: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (IZQUIERDA) Y EMISIÓN (DERECHA) DE MEH-PPV EN DIFERENTES MEDIOS. INSERTO: EMISIÓN DE FLUORESCENCIA DE NPS SINTETIZADAS EN H₂O Y ACN A IGUAL CANTIDADES DE FOTONES ABSORBIDOS A λ_{EXC}. LAS EMISIONES FUERON COLECTADAS EXCITANDO A 475 NM. [NPS]_{MEH}= 1.4 MG/L. [NPS]_{TIO2 EN MEH/TIO2}=1.4 MG/L. SOLVENTES: THF/DMF, AGUA. 94

FIGURA 18: ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE NPS DEL POLÍMERO MEH-PPV (NARANJA) Y NPS HÍBRIDAS MEH-PPV: TIO₂ (1:1) (ROJO). ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE NPS DE TIO₂ EN SUSPENSIÓN ACUOSA (AZUL). λ_{EXC}=500 NM. [NPS]_{MEH}= 1.4 MG/L. [NPS]_{TIO2}= [NPS]_{TIO2 EN MEH/TIO2}=1.4 MG/L. SOLVENTE: AGUA. 95

FIGURA 19: ESPECTROS DE ABSORCIÓN NORMALIZADOS DE NPS DE MEH-PPV: SIN DOPADO (NARANJA), MEH-PPV:TIO₂ (5:1)(AMARILLO), MEH-PPV:TIO₂ (2.5:1)(VERDE), MEH-PPV:TIO₂ (1:1)(ROJO). [NPS]_{MEH}= 1.4 MG/L. [NPS]_{TIO2}=0-1.4 MG/L. SOLVENTES: AGUA. 96

FIGURA 20: DIAGRAMA DE ENERGÍA DEL SISTEMA TIO₂ Y MEH-PPV (A). RESULTADOS DE LA TÉCNICA SMS-EC APLICADOS AL ESTUDIO DE NPS DE MEH-PPV (B) Y NPS HÍBRIDAS MEH-PPV/TIO₂ (C). LOS CUADROS SUPERIORES EN LAS COLUMNAS B Y C MUESTRAN EL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO APLICADO AL ELECTRODO DE TRABAJO SOBRE EL QUE ESTÁN DEPOSITADAS LAS NPS EN ESTUDIO. LOS CUADROS CENTRALES EN LAS COLUMNAS B Y C MUESTRAN EL PROMEDIO DE LAS TRAYECTORIAS DE INTENSIDAD DE PARTÍCULAS INDIVIDUALES NORMALIZADAS A T=0 S. DICHO PROMEDIO FUE REALIZADO SOBRE LAS TRAYECTORIAS DE TODAS LAS PARTÍCULAS EN LA MUESTRA. EN LOS CUADROS INFERIORES DE LAS COLUMNAS B Y C SE MUESTRA EL PROMEDIO DE TRAYECTORIAS SOBRE UN SUBGRUPO DE PARTÍCULAS QUE NO PRESENTAN MODULACIÓN EN LA VENTANA DE POTENCIALES MARCADA POR REGIÓN ROJA (VER TEXTO PARA MÁS DETALLES). [NPS]_{MEH}=0.8 μG/L. [NPS]_{TIO2 EN MEH/TIO2}=0.16 μG/L. SOLVENTE: AGUA. 97

FIGURA 21: ESTRUCTURAS DE PERILENOS ESTUDIADOS. 101

FIGURA 22: IMÁGENES DE TEM (A Y B) Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS OBTENIDOS POR TEM (C) Y DLS (D) DE LAS NPS DE TiO₂ SINTETIZADAS VÍA MICROEMULSIÓN. [NPS]_{TiO₂}(A,B,C)=0.109 G/L. [NPS]_{TiO₂}(D)=1.09 MG/L. SOLVENTE=HEPTANO. 104

FIGURA 23: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS MICROEMULSIONES EN AUSENCIA (LÍNEA GRIS) Y EN PRESENCIA (LÍNEA NEGRA) DE NPS DE TiO₂. EL INSERTO EN LA FIGURA MUESTRA UNA FOTOGRAFÍA DE LAS MICROEMULSIONES CON Y SIN TiO₂. [NPS]_{TiO₂}=0.109 G/L. 105

FIGURA 24: DETERMINACIÓN ESTIMATIVA DE LA ENERGÍA DEL BAND GAP (E_{GB}) EN LAS NPS DE TiO₂. [NPS]_{TiO₂}=0.109 G/L. 106

FIGURA 25: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (A) Y EMISIÓN DE FLUORESCENCIA (B) DEL PERILENO A EN FUNCIÓN DEL TIEMPO LUEGO DE LADICION A LA MICELA Y DE LA ADICIÓN DE KOH (VER DETALLES DEL TEXTO). λ_{EXC} =472 NM. [PERILENO A]= 1 μ M. SOLVENTE: ETANOL. 108

FIGURA 26: A) ESPECTROS DE ABSORCIÓN (LÍNEA SOLIDA), EMISIÓN (LÍNEA DISCONTINUA) Y EXCITACIÓN NORMALIZADA (LÍNEA PUNTEADA) DEL PERILENO A EN MICROEMULSIÓN CONTENIENDO LAS NPS DE TiO₂. B) SIMILAR A LA PARTE A) PERO EN UNA MICROEMULSIÓN SIN TiO₂. λ_{EXC} =470 NM. λ_{EM} =578 NM. [PERILENO A]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 110

FIGURA 27: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL PERILENO A EN MICROEMULSIÓN CONTENIENDO NPS DE TiO₂ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO. EL INSERTO MUESTRA LAS TRAZAS DE LAS CINÉTICAS A LAS LONGITUDES DE ONDA INDICADAS (CÍRCULOS Y CUADROS) CON UNA CONSTANTE DE TIEMPO MEDIO ASOCIADO DE UNIÓN. [TiO₂]= 0.109 G/L SOLVENTE: AOT/HEPTANO. 111

FIGURA 28: DECAIMIENTO DE LA ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA (PUNTOS) DEL PERILENO A EN HEPTANO (NEGRO), EN MICELAS (ROJO), Y EN MICELAS CONTENIENDO TiO₂ EN SU INTERIOR (AZUL). LAS LÍNEAS MUESTRAN EL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. HEPTANO Y MICELAS: λ_{EXC} =520 NM. λ_{EM} =600 NM. MICELAS/TiO₂: λ_{EXC} =420 NM. λ_{EM} =510 NM. [PERILENO A]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 113

FIGURA 29: DAS DEL PERILENO A EN MICELAS CONTENIENDO NPS DE TiO₂ (A) Y SIN TiO₂ (B). INSERTO: TRAZAS DE LA CINÉTICA Y AJUSTE CORRESPONDIENTE A LA LONGITUD DE ONDA SELECCIONADA Y LA FUNCIÓN RESPUESTA DEL INSTRUMENTO (IRF). λ_{EXC} =480 NM. [PERILENO A]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 115

FIGURA 30: A) DAS DEL PERILENO A EN MICELAS CONTENIENDO NPS DE TiO₂ MEDIDOS EN LA ESCALA DE LOS FS Y PS (PUMP PROBE). INSERTO: TRAZAS DEL DECAIMIENTO (PUNTOS) Y AJUSTE (LÍNEA) A LAS LONGITUDES DE ONDA SELECCIONADAS. B) SIMILAR A LA PARTE A) PERO MEDIDA EN LA ESCALA DE LOS NS Y MS (FLASH FOTOLISIS). A): λ_{EXC} =460 NM. [PERILENO A]= 2 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. B) λ_{EXC} =440 NM. [PERILENO A]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 116

FIGURA 31: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (A) Y EMISIÓN DE FLUORESCENCIA (B) DEL PERILENO B EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y DE LA ADICIÓN DE KOH. λ_{EXC} =594 NM. [PERILENO B]= 1 μ M. SOLVENTE: ETANOL. 119

FIGURA 32: A) ESPECTROS DE ABSORCIÓN (LÍNEA SOLIDA), EMISIÓN (LÍNEA DISCONTINUA) Y EXCITACIÓN NORMALIZADA (LÍNEA PUNTEADA) DEL PERILENO B EN MICROEMULSIÓN CONTENIENDO LAS NPS DE TiO₂. B) SIMILAR A LA PARTE A) PERO EN UNA MICROEMULSIÓN SIN TiO₂. λ_{EXC} =630 NM. λ_{EM} =735 NM. [PERILENO B]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 121

FIGURA 33: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL PERILENO B EN MICROEMULSIÓN CONTENIENDO NPS DE TiO₂ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO. EL INSERTO MUESTRA LAS TRAZAS DE LAS CINÉTICAS A LAS LONGITUDES DE ONDA INDICADAS (CÍRCULOS Y CUADROS) CON UNA CONSTANTE DE TIEMPO MEDIO ASOCIADO DE UNIÓN. [PERILENO B]=1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 122

FIGURA 34: DECAIMIENTO DE LA ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA (PUNTOS) DEL PERILENO B EN HEPTANO (NEGRO), EN MICELAS (ROJO), Y EN MICELAS CONTENIENDO TiO₂ EN SU INTERIOR (AZUL). LAS LÍNEAS MUESTRAN EL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. λ_{EXC} =640 NM. λ_{EM} =750 NM. [PERILENO B]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 124

FIGURA 35: DAS DEL PERILENO B EN MICELAS CONTENIENDO NPS DE TiO₂ (A) Y SIN TiO₂ (B). INSERTO: TRAZAS DE LA CINÉTICA Y AJUSTE CORRESPONDIENTE A LA LONGITUD DE ONDA SELECCIONADA Y LA FUNCIÓN RESPUESTA DEL INSTRUMENTO (IRF). λ_{EXC} =640 NM. [PERILENO B]= 1 μ M. [TiO₂]= 0.109 G/L. 126

FIGURA 36: DAS DEL PERILENO B EN MICELAS CONTIENIENDO NPS DE TiO_2 MEDIDOS EN LA ESCALA DE FS Y PS (PUMP PROBE). $\lambda_{\text{exc}}=640$ NM. [PERILENO B]= $2 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	127
FIGURA 37: DAS DEL PERILENO B EN MICELAS CONTIENIENDO NPS DE TiO_2 MEDIDOS EN LA ESCALA DE LOS NS Y MS (FLASH FOTOLISIS). INSERTO: TRAZAS DEL DECAIMIENTO (PUNTOS) Y AJUSTE (LÍNEA) A LAS LONGITUDES DE ONDA SELECCIONADAS. $\lambda_{\text{exc}}=660$ NM. [PERILENO B]= $1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	128
FIGURA 38: DAS DEL PERILENO B EN MICELAS CONTIENIENDO NPS DE TiO_2 SATURADAS CON AIRE Y MEDIDOS EN LA ESCALA DE LOS NS Y MS (FLASH FOTOLISIS). $\lambda_{\text{exc}}=660$ NM. [PERILENO A]= $1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	128
FIGURA 39: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (A) Y EMISIÓN DE FLUORESCENCIA (B) DEL PERILENO C EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y DE LA ADICIÓN DE KOH. $\lambda_{\text{exc}}=475$ NM. [PERILENO C]= $1 \mu\text{M}$. SOLVENTE: ETANOL.....	129
FIGURA 40: A) ESPECTROS DE ABSORCIÓN (LÍNEA SOLIDA), EMISIÓN (LÍNEA DISCONTINUA) Y EXCITACIÓN NORMALIZADA (LÍNEA PUNTEADA) DEL PERILENO C EN MICROEMULSIÓN CONTIENIENDO LAS NPS DE TiO_2 . B) SIMILAR A LA PARTE A) PERO EN UNA MICROEMULSIÓN SIN TiO_2 . $\lambda_{\text{exc}}=495$ NM. $\lambda_{\text{em}}=610$ NM. [PERILENO C]= $1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	131
FIGURA 41: DECAIMIENTO DE LA ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA (PUNTOS) DEL PERILENO C EN HEPTANO (NEGRO), EN MICELAS (ROJO), Y EN MICELAS CONTIENIENDO TiO_2 EN SU INTERIOR (AZUL). LAS LÍNEAS MUESTRAN EL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. $\lambda_{\text{exc}}=515$ NM. $\lambda_{\text{em}}=600$ NM. [PERILENO C]= $1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	133
FIGURA 42: ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL PERILENO D (A) Y E (B) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO Y DE LA ADICIÓN DE KOH. [PERILENO]= $1 \mu\text{M}$. SOLVENTE: ETANOL.....	134
FIGURA 43: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (LÍNEA CONTINUA) Y EMISIÓN (LÍNEA DISCONTINUA) DEL PERILENO D (D-A) Y E (E-A) EN MICROEMULSIÓN CONTIENIENDO LAS NPS DE TiO_2 . (D-B Y E-B) SIMILAR A LA PARTE D-A Y D-B PERO EN UNA MICROEMULSIÓN SIN TiO_2 . RESPECTIVAMENTE. λ_{exc} (PERILENO D) = 625 NM. λ_{exc} (PERILENO E) = 685 NM [PERILENO]= $1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]= 0.109$ G/L.....	136
FIGURA 44: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (LÍNEA CONTINUA) Y EMISIÓN (LÍNEA DISCONTINUA) F8BT. $\lambda_{\text{exc}}=470$ NM. [F8BT]= 1.2 MG/L. SOLVENTE: THF.....	143
FIGURA 45: VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE PELÍCULA DELGADA DE F8BT DEPOSITADA SOBRE PLATINO. SOLVENTE: ACN. ELECTROLITO: TETRABUTILAMONIO-HEXAFLUORFOSFATO 0.1 M. VELOCIDAD DE BARRIDO: 0.75 V/S.....	143
FIGURA 46: A) IMAGEN DE AFM DE LAS NPS DE F8BT. B) DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS OBTENIDAS POR AFM. [NPS] _{F8BT} = 1.2 MG/L. SOLVENTE: AGUA.....	144
FIGURA 47: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (IZQUIERDA) Y EMISIÓN (DERECHA) DE LAS NPS DE F8BT. $\lambda_{\text{exc}}=470$ NM. [F8BT]= 1.2 MG/L. SOLVENTE: AGUA. INSERTO: EMISIÓN DE LAS NPS DE F8BT EN H_2O Y ACN A IGUAL CANTIDAD DE FOTONES ABSORBIDAS A LA λ_{exc}	145
FIGURA 48: ESPECTROS DE ABSORCIÓN (IZQUIERDA) Y EMISIÓN (DERECHA) DE LAS NPS DE F8BT. $\lambda_{\text{exc}}=440$ NM. [F8BT]= 1.2 MG/L. SOLVENTE: ACN.....	146
FIGURA 49:A) DECAIMIENTO DE LA INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA PARA LAS NPS EN AIRE Y B) EN SOLUCIÓN SATURADA CON ARGÓN. $\lambda_{\text{exc}}=450$ NM. [F8BT]= 1.2 MG/L. SOLVENTE: AGUA.....	147
FIGURA 50: ESPECTRO DE EMISIÓN ESTACIONARIA EN EL INFRARROJO CERCANO DE NPS DE F8BT. SOLVENTES: A) D_2O . B) ACN. [NP] _{F8BT} = 12 MG/L.....	148
FIGURA 51: ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE ESPECIES TRANSITORIAS OBTENIDOS A DIFERENTES TIEMPOS LUEGO DEL PULSO DE EXCITACIÓN LÁSER PARA F8BT EN THF (CUADRADOS) Y NPS DE F8BT EN H_2O (TRIÁNGULOS). $\lambda_{\text{exc}}=355$ NM. [F8BT]= 12 MG/L. SOLVENTE: H_2O	150
FIGURA 52: A) GRÁFICOS DE CONSUMO DE ADPA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE LAS NPS POLIMÉRICAS EN ATMÓSFERA DE ARGÓN (AZUL) Y EN AIRE (NEGRO). B) ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE ADPA EN AIRE EN PRESENCIA DE LAS NPS DE F8BT A $T= 0$ S (LÍNEA NEGRA) Y $T= 200$ S DE FOTOLISIS (LÍNEA GRIS). INSERTO: ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS NPS F8BT A $T=0$ S (LÍNEA NARANJA) Y $T= 200$ S (LÍNEA NEGRA). [NPS] _{F8BT} = 6 MG/L. SOLVENTE =AGUA. $\lambda_{\text{exc}}= 470$ NM.	151
FIGURA 53: REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE DMA EN PRESENCIA DE O_2 ($^1\Delta_g$).....	153
FIGURA 54: CROMATOGRAMAS DE LOS PATRONES DE DMA (A) Y SU CORRESPONDIENTE ENDOPERÓXIDO (B). DMA EN PRESENCIA DE LAS NPS DE F8BT IRRADIADA DURANTE 30 MINUTOS	

(C) Y SIN IRRADIAR (D) RESPECTIVAMENTE. $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. $[DMA] = 50 \mu\text{M}$. SOLVENTE: ACETONITRILLO.	154
FIGURA 55: GRÁFICOS DE CONSUMO DE ADPA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE LAS NPS POLIMÉRICAS EN D_2O (CÍRCULOS NEGROS) Y H_2O (CUADRADOS AZULES). $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. $\lambda_{\text{EXIT}} = 470 \text{ NM}$	155
FIGURA 56: A) GRÁFICOS DE CONSUMO DE ADPA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE NPS POLIMÉRICAS EN H_2O (CUADRADOS NARANJA) Y EN PRESENCIA DE RB EN H_2O (CUADRADOS ROSA). LAS LÍNEAS INDICAN EL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES. B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE ADPA EN PRESENCIA DE RB A $T = 0 \text{ S}$ (LÍNEA CONTINUA) Y $T = 1200 \text{ S}$ DE FOTOLISIS (LÍNEA DISCONTINUA. C) SIMILAR A B) PERO EN PRESENCIA DE NPS DE F8BT. $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. $[RB] = 19 \mu\text{M}$. $\lambda_{\text{EXC}} = 495 \text{ NM} \pm 1 \text{ NM}$	158
FIGURA 57: ESPECTRO DE ABSORCIÓN (LÍNEA NEGRA CONTINUA) Y EXCITACIÓN DE FLUORESCENCIA (LÍNEA NEGRA DISCONTINUA) DE LAS NPS DE F8BT EN PRESENCIA DE ADPA. ESPECTRO DE EXCITACIÓN DE LAS NPS (LÍNEA GRIS DE PUNTOS) Y ESPECTRO FORMADO POR UNA COMBINACIÓN LINEAL DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE NPS DE F8BT Y ABSORCIÓN DE ADPA (LÍNEA GRIS CONTINUA) Y $[NP]_{F8BT} = 1.2 \text{ MG/L}$. $[ADPA] = 50 \mu\text{M}$. SOLVENTE: AGUA. $\lambda_{\text{EM}} = 542 \text{ NM}$	159
FIGURA 58: REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE FFA EN PRESENCIA DE O_2 ($^1\Delta_g$) 161	161
FIGURA 59: CONSUMO DE OXÍGENO DE NPS DE F8BT (AZUL) Y FFA-NPS DE F8BT (ROJO) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FOTOLISIS. $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. $[FFA] = 50 \mu\text{M}$ 162	162
FIGURA 60: DESACTIVACIÓN DE LA EMISIÓN DE NPS F8BT POR RB (A) Y MB (B). GRÁFICOS DE STERN-VOLMER PARA LOS ESTUDIOS EN ESTADO ESTACIONARIO (CUADRADOS LLENOS) Y RESUELTO EN EL TIEMPO (CUADRADOS VACÍOS). $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: AGUA $\lambda_{\text{EXIT}}(\text{A}) = 455 \text{ NM}$. $\lambda_{\text{EXIT}}(\text{B}) = 447 \text{ NM}$ 163	163
FIGURA 61: ESPECTROS DE ABSORCIÓN PARA RB (A), MB (B) Y DE EMISIÓN PARA NPS DE F8BT EXCITANDO A 470 NM 166	166
FIGURA 62: A). ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE F8BT EN SOLUCIÓN DE THF EN PRESENCIA (ROJO) Y AUSENCIA DE PCBM (AZUL). INSERTO: ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE PCBM EN THF (NEGRO). B). ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE NPS DE F8BT EN H_2O EN PRESENCIA (ROJO) Y AUSENCIA DE PCBM (AZUL) EN SU INTERIOR. $\lambda_{\text{EXC}} = 470 \text{ NM}$. $[F8BT] = 1.2 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: A) THF, B) AGUA. 169	169
FIGURA 63: ESPECTRO DE EMISIÓN DE FOSFORESCENCIA DE OXIGENO SINGLETE DE NPS DE F8BT DOPADAS CON UN 10% DE PCBM. SOLVENTE: D_2O . $[NP]_{F8BT} = 12 \text{ MG/L}$ 172	172
FIGURA 64: DESACTIVACIÓN DE LA EMISIÓN DE NPS F8BT EN PRESENCIA DIFERENTES PORCENTAJES DE PCBM. $[NPS]_{F8BT} = 9 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: AGUA $\lambda_{\text{EXC}} = 470 \text{ NM}$ 173	173
FIGURA 65: ESPECTROS DE ABSORCIÓN PARA PCBM Y DE EMISIÓN PARA F8BT EXCITANDO A 470 NM . SOLVENTE: THF. 174	174
FIGURA 66: A) GRÁFICOS DE CONSUMO DE ADPA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE FOTÓLISIS EN PRESENCIA DE NPS F8BT EN H_2O (CUADRADOS NEGRO) Y EN PRESENCIA DE NPS DOPADAS CON 10% PCBM (CUADRADOS ROJOS). B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE NPS F8BT EN PRESENCIA DE ADPA A $T = 0 \text{ S}$ (LÍNEA CONTINUA) Y $T = 1600 \text{ S}$ DE FOTOLISIS (LÍNEA DISCONTINUA. C) SIMILAR A B) PERO EN PRESENCIA DE NPS DOPADAS CON 10% PCBM. $[NPS]_{F8BT} = 6 \text{ MG/L}$. $\lambda_{\text{EXC}} = 470 \text{ NM}$ 175	175
FIGURA 67: ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE F8BT EN SOLUCIÓN DE THF EN PRESENCIA (NARANJA) Y AUSENCIA DE 1-AMA (NEGRO). B) ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE NPS DE F8BT EN H_2O EN PRESENCIA (NARANJA) Y AUSENCIA DE 1-AMA (NEGRO) EN SU INTERIOR. $\lambda_{\text{EXC}} = 450 \text{ NM}$. $[F8BT] = 1.2 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: A) THF, B) AGUA. 177	177
FIGURA 68: VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE 1-AMA. $[1\text{-AMA}] = 1 \text{ MM}$. SOLVENTE: ACN. VELOCIDAD DE BARRIDO: 0.2 V/S 178	178
FIGURA 69: QUENCHING DE LA EMISIÓN DE NPS F8BT POR 1-AMA. $\lambda_{\text{EXC}} = 470 \text{ NM}$. $[NP]_{F8BT} = 1.2 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: AGUA. 180	180
FIGURA 70: A) PERFILES DE DECAIMIENTOS DE EMISIÓN (MEDIDAS DE TCSPC) (CÍRCULOS NEGRAS) Y LOS AJUSTES CORRESPONDIENTES (LÍNEAS AZULES) OBTENIDOS PARA NPS F8BT EN H_2O B) SIMILAR A A) PERO PARA NPS F8BT DOPADAS AL 5% CON 1-AMA. $\lambda_{\text{EXC}} = 450 \text{ NM}$. $[NP]_{F8BT} = 1.2 \text{ MG/L}$. SOLVENTE: AGUA. 181	181

FIGURA 71: RELACIÓN DE INTENSIDAD DE FLUORESCENCIA (I) RESPECTO DE LA FLUORESCENCIA INICIAL (I_0) BAJO LA FOTOIRRADIACIÓN DE NPS NO DOPADAS (NEGRO) Y DOPADAS AL 5% CON 1-AMA (NARANJA). $\lambda_{\text{EXIT}}=470$ NM. $[\text{NP}]_{\text{F8BT}}=1.2$ MG/L. SOLVENTE: AGUA.	182
FIGURA 72: A) ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y FLUORESCENCIA DE NPS DE F8BT/5%1-AMA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE IRRADIACIÓN. B) SIMILAR A A) PERO PARA NPS SIN DOPAR. ESPECTRO DE EMISIÓN DEL LED DE EXCITACIÓN UTILIZADO (LÍNEA CELESTE). ($\lambda_{\text{EXC}}=470$ NM). $[\text{NP}]_{\text{F8BT}}=1.2$ MG/L. SOLVENTE: AGUA.	182

INDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1: REPRESENTACIÓN GENERAL DEL PROCESO DE DESACTIVACIÓN DE M^* . M^* : MOLÉCULA EXCITADA, Q: DESACTIVANTE O QUENCHER.	19
ESQUEMA 2: DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA LA TE FOTOINDUCIDA ENTRE UN DONOR EXCITADO (D^*) Y UN ACEPTOR EN ESTADO FUNDAMENTAL (A).	25
ESQUEMA 3: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL MECANISMO DE FOTOSENSIBILIZACIÓN DEL ÓXIDO DE TITANIO.	37
ESQUEMA 4: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA PREPARACIÓN DE NPS POLIMÉRICAS UTILIZANDO LA TÉCNICA DE EMULSIÓN ¹⁶⁸ . FASE I: FASE HIDROFILIA. FASE II: FASE HIDROFÓBICA. AMBAS FASES SE HOMOGENIZAN PARA DAR UNA MINIEMULSIÓN ESTABLE.	41
ESQUEMA 5: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LA PREPARACIÓN DE NPS POLIMÉRICAS UTILIZANDO LA TÉCNICA DE REPRECIPITACIÓN ¹⁷²	42
ESQUEMA 6: ESQUEMA REPRESENTATIVO DE LOS COMPONENTES DE UN MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM).	50
ESQUEMA 7: REACCIÓN DE FOTOXIDACIÓN DE SUSTRATOS ADPA Y DMA.	55
ESQUEMA 8: DIAGRAMA DE BLOQUES DEL EQUIPO DE LÁSER FLASH FOTÓLISIS. FM: FOTOMULTIPLICADOR ("TRIGGER"); L: LENTES; F: FILTROS; C: PORTA CELDA PARA LA MUESTRA; M: MONOCROMADOR; D: DETECTOR; PC: COMPUTADORA.	57
ESQUEMA 9: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPO DE PUMP-PROBE UTILIZADO.	61
ESQUEMA 10: DIAGRAMA DE BLOQUES DE UN INSTRUMENTO PARA CONTEO DE FOTÓN ÚNICO (TC-SPC). PMT: TUBO FOTOMULTIPLICADOR, FM: MULTIPLICADOR DE LARGADA, TAC: CONVERTOR DE TIEMPO A AMPLITUD, MCA: ANALIZADOR MULTICANAL.	65
ESQUEMA 11: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL MICROSCOPIO INVERTIDO DE FLUORESCENCIA EN MODO DE REFLEXIÓN INTERNA TOTAL (TIRF) Y AMPLIACIÓN DE LA ZONA DONDE INCIDE DEL HAZ DE EXCITACIÓN.	74
ESQUEMA 12: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL MICROSCOPIO DE CAMPO AMPLIO Y MONTAJE EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA SMS-EC.	75
ESQUEMA 13: ARMADO DE CELDA ELECTROQUÍMICA PARA SMF-EC.	76
ESQUEMA 14: REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE DMA EN PRESENCIA DE O_2 ($^1\Delta_g$).	79
ESQUEMA 15: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA SÍNTESIS DE NPS DE MEH-PPV.	81
ESQUEMA 16: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA SÍNTESIS DE NPS HÍBRIDAS DE MEH-PPV/TIO ₂	82
ESQUEMA 17: ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS DE LAS NPS POLIMÉRICAS.	84
ESQUEMA 18: MECANISMO SIMPLIFICADO DE FOTOXIDACIÓN SENSIBILIZADA DE ADPA.	86
ESQUEMA 19: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO QUE REPRESENTA LOS POTENCIALES PARA LA PRIMERA OXIDACIÓN DE LOS ESTADOS ÓPTICAMENTE EXCITADOS DE LOS PERILENOS Y LA ENERGÍA DE LA BC DEL TIO ₂	102
ESQUEMA 20: ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PERILENO A (IZQUIERDA) Y APERTURA DEL ANILLO ANHÍDRIDO BAJO CATÁLISIS BÁSICA.	107
ESQUEMA 21: DIAGRAMA QUE REPRESENTA LOS POTENCIALES DE LA PRIMERA OXIDACIÓN Y LOS ESTADOS ÓPTICAMENTE EXCITADOS DEL PERILENO A Y LA ENERGÍA DE LA BANDA DE CONDUCCIÓN (BC) DEL TIO ₂	113
ESQUEMA 22: ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PERILENO B (IZQUIERDA) Y APERTURA DEL ANILLO ANHÍDRIDO BAJO CATÁLISIS BÁSICA.	118
ESQUEMA 23: DIAGRAMA QUE REPRESENTA LOS POTENCIALES DE LA PRIMERA OXIDACIÓN Y LOS ESTADOS ÓPTICAMENTE EXCITADOS DEL PERILENO B Y LA ENERGÍA DE LA BANDA DE CONDUCCIÓN (BC) DEL TIO ₂	123
ESQUEMA 24: ESTRUCTURA MOLECULAR DEL PERILENO C (IZQUIERDA) Y APERTURA DEL ANILLO ANHÍDRIDO BAJO CATÁLISIS BÁSICA.	130
ESQUEMA 25: DIAGRAMA QUE REPRESENTA LOS POTENCIALES DE LA PRIMERA OXIDACIÓN Y LOS ESTADOS ÓPTICAMENTE EXCITADOS DEL PERILENO C Y LA ENERGÍA DE LA BANDA DE CONDUCCIÓN (BC) DEL TIO ₂	133
ESQUEMA 26: ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS PERILENOS D Y E.	135

ESQUEMA 27: DIAGRAMA QUE REPRESENTA LOS POTENCIALES DE LA PRIMERA OXIDACIÓN Y LOS ESTADOS ÓPTICAMENTE EXCITADOS DE LOS PERILENOS D Y E Y LA ENERGÍA DE LA BANDA DE CONDUCCIÓN (BC) DEL TiO_2	137
ESQUEMA 28: MECANISMO DE GENERACIÓN DE OXIGENO SINGLETE POR NPS DE F8BT	149
ESQUEMA 29: MECANISMO DE FOTOOXIDACIÓN DE ADPA BAJO FOTOIRRADIACIÓN DE NPS DE F8BT. 152	
ESQUEMA 30: MECANISMO PROPUESTO PARA LA FOTOSENSIBILIZACIÓN DE LAS NPS DE F8BT. DONDE NP: NPS DE F8BT, A: SUSTRATO ORGÁNICO FOTOOXIDABLE. LA PRIMERA RECCIÓN SOLO SUPONE QUE AL MENOS UNA MOLÉCULA DE A SE ADSORBE A LA SUPERFICIE DE LA NP. I_A : INTENSIDAD DE LUZ ABSORBIDA. K_{isc} : CONSTANTE DE CRUZAMIENTO INTERSISTEMA, K_{ET} : CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE TRIPLETE, K_{ET} : CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES, K_R : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN QUÍMICA DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SUSTRATO, K_Q : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN FÍSICA DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SUSTRATO, K_D : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN NATURAL DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SOLVENTE.	168
ESQUEMA 31: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LOS POSIBLES PROCESOS FOTOFÍSICOS INVOLUCRADOS EN EL SM-III-A.	171
ESQUEMA 32: MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA FOTOSENSIBILIZACIÓN DE LAS NPS DOPADAS CON PCBM. DONDE F8BT: NPS DE F8BT, PCBM: DOPANTE, A: SUSTRATO ORGÁNICO FOTOOXIDABLE. LA PRIMERA RECCIÓN SOLO SUPONE QUE AL MENOS UNA MOLÉCULA DE A SE ADSORBE A LA SUPERFICIE DE LA NP. I_A : INTENSIDAD DE LUZ ABSORBIDA. K_{isc} : CONSTANTE DE CRUZAMIENTO INTERSISTEMA, K_{ET} : CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA TRIPLETE TRIPLETE, K_{ET} : CONSTANTE DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES, K_R : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN QUÍMICA DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SUSTRATO, K_Q : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN FÍSICA DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SUSTRATO, K_D : CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN NATURAL DE $\text{O}_2 (^1\Delta_G)$ POR EL SOLVENTE.....	176
ESQUEMA 33: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LOS PROCESOS INVOLUCRADOS EN EL SM-III-B.....	178
ESQUEMA 34: MECANISMO DE DESACTIVACIÓN DE LA FLUORESCENCIA DE LAS NPS DOPADAS CON 1-AMA.....	181

INDICE DE TABLAS

TABLA 1: ESCALAS TEMPORALES APROXIMADAS DE LOS DISTINTOS PROCESOS FOTOFÍSICOS.	17
TABLA 2: PRINCIPALES PROCESOS RESPONSABLES DE LA DESACTIVACIÓN DE FLUORESCENCIA. ⁸¹	18
TABLA 3: SOLVENTES Y REACTIVOS UTILIZADOS.....	44
TABLA 4: ENERGÍAS ESTIMADAS PARA LOS PERILENOS A TRAVÉS DE ELECTROQUÍMICA, ESPECTROSCOPIA Y CÁLCULOS MECÁNICOS CUÁNTICOS.	102
TABLA 5: ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA DEL PERILENO A EN DIFERENTES ENTORNOS.	112
TABLA 6: ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA DEL PERILENO B EN DIFERENTES ENTORNOS.	123
TABLA 7: ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA DEL PERILENO C EN DIFERENTES ENTORNOS.	132
TABLA 8: ANISOTROPÍA DE FLUORESCENCIA DE LOS PERILENOS D Y E EN DIFERENTES ENTORNOS.	136

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES E IMPORTANCIA DEL TEMA

I.1.1. Nanotecnología y materiales nanoestructurados

La nanotecnología es un término ampliamente usado en la actualidad para describir la síntesis u obtención y aprovechamiento de materiales macroscópicos con características estructurales que contienen al menos una de sus dimensiones en la escala nanométrica (1-100 nm). Esta rama de la ciencia incluye todas las tecnologías e investigaciones que involucran el estudio y aplicaciones de las propiedades especiales de la materia que se dan lugar en dicho umbral de tamaño. Los nanomateriales presentan propiedades significativamente distintas respecto a las que se observan tanto a nivel atómico como en el material macroscópico que los componen, por lo que el control apropiado de las estructuras a escala nanométrica puede dar lugar a nuevos productos, dispositivos y tecnologías innovadoras¹, con nuevas propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas².

El crecimiento tanto de la nanotecnología como de la nanociencia ha sido sorprendente en las últimas décadas, debido, principalmente, a la disponibilidad de nuevos métodos de síntesis de nanomateriales, como también nuevas herramientas de caracterización y manipulación de los mismos¹.

Actualmente, la ciencia y tecnología de los nanomateriales tienen como finalidad la síntesis de estructuras tales que presenten un alto rendimiento para la fabricación de dispositivos en la producción de energía así como también, obtener sistemas inspirados en la naturaleza, que conecten la nanociencia con la biología^{3,4}. Por otra parte, el desarrollo de esta nueva área de investigación genera las mismas inquietudes que cualquier nueva tecnología, incluyendo preocupaciones acerca de la toxicidad y el impacto ambiental de los nanomateriales y sus potenciales efectos en la economía global⁵, por lo que el trabajo en esta área, además de ser novedoso, está en amplio desarrollo.

Dentro de los nanomateriales podemos citar las nanopartículas (NPs) que han cobrado notorio interés en los últimos tiempos por su potencial uso en diversas áreas como productos de consumo, materiales de construcción, industrias médica y farmacéutica, agricultura, tratamiento de aguas residuales, dispositivos ópticos y/o electrónicos, entre otras⁶.

Las NPs pueden estar compuestas por un amplio intervalo de materiales, incluyendo inorgánicos (como elementos metálicos, óxidos y sales de metales y aluminosilicatos) y orgánicos (como moléculas orgánicas de bajo peso molecular, polímeros conjugados, partículas anfífilas, nanotubos de carbono y dendrímeros). Esto da lugar a una gran variedad de materiales, que si bien algunos pueden poseer una composición química similar, pueden diferir en tamaño, cristalinidad, características superficiales, entre otras⁶.

1.1.2. Importancia del estudio de los procesos involucrados en sistemas nanoestructurados

Se han desarrollado sistemas nanoestructurados específicos para el uso tanto en optoelectrónica como en química ambiental, los cuales muchas veces involucran componentes dadores (D) y aceptores (A) de carga o energía. El estudio de procesos elementales fotoinducidos tales como la transferencia de electrones (Te^-) y la transferencia de energía (TE) en estos sistemas, es un área de investigación de permanente vigencia tanto desde el punto de vista académico como tecnológico. Estas reacciones fotoinducidas tienen un papel preponderante en distintos campos tales como: conversión fotovoltaica⁷⁻¹¹, electrónica molecular¹², nanodetectores¹², catálisis heterogénea^{13,14}, fotopolimerización, fotodegradación de contaminantes¹⁵, etc. Este tipo de procesos han sido estudiados extensivamente en sistemas complejos mediante técnicas electroquímicas convencionales y espectroscópicas basadas en mediciones (estáticas y dinámicas), ya sea absorción y fluorescencia que revelan comportamientos con magnitudes promedio de un número considerable de partículas o moléculas¹⁶⁻³³. En estos estudios, frecuentemente se revelan procesos de Te^- y TE con cinéticas complejas.^{34,35} En el caso particular de sistemas orgánicos/inorgánicos nanoestructurados es donde más se manifiesta un comportamiento heterogéneo. Esta heterogeneidad puede deberse a que la unión/interacción de una molécula particular

bajo estudio y la NP (interacción en la interface orgánica/inorgánica) puede ser fuertemente dependiente de la conformación de la molécula, de la geometría del sistema, del sitio de adsorción sobre la superficie inorgánica y su distribución y de la población de niveles energéticos relacionados con los estados electrónicos en la nanopartícula inorgánica. Además, esta heterogeneidad presente en estos sistemas puede ser permanente o bien puede cambiar en el transcurso del tiempo.

Una comprensión más profunda de las causas, efectos y el alcance de la heterogeneidad puede obtenerse estudiando los procesos de Te^- y TE en sistemas modelo simples, mediante técnicas espectroscópicas convencionales y de partícula/molécula individual. En particular el estudio de dichos procesos a nanoescala con técnicas de molécula/partícula individual ofrece la posibilidad de identificar subpoblaciones de moléculas o nanopartículas con propiedades distintas del promedio. Identificar este tipo de poblaciones es una de las claves para mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos, fotocatalíticos, procesos de fotopolimerización y fotodegradación. Una de las técnicas para el estudio de moléculas/partículas individuales es la espectroscopia de fluorescencia de molécula individual (SMFS) la cual es de fácil aplicación y provee resultados relativamente fáciles de interpretar³⁶⁻⁴².

1.1.3. NPs semiconductoras y su clasificación

Existen en la actualidad una gran diversidad de NPs; entre las que podemos mencionar: metálicas, poliméricas, de nanotubos de carbono, semiconductoras. Estas últimas han despertado gran interés en la comunidad científica debido a sus múltiples aplicaciones potenciales. Las NPs semiconductores tanto de origen orgánico como inorgánico han sido estudiadas con vista a su potencial posibilidad de ser utilizadas en conversión de la energía solar, degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos y diseño de nuevos materiales tecnológicos para su uso en sensores, microelectrónica, formación de imágenes y dispositivos optoelectrónicos⁴³.

Dentro de las dos grandes clasificaciones de semiconductores en cuanto a su composición podemos citar los semiconductores inorgánicos, los cuales pueden ser elementos, o bien compuestos binarios o ternarios unidos covalentemente. A temperatura ambiente algunos electrones que conforman el enlace covalente de dicho semiconductor absorben suficiente energía como para liberarse de dicho enlace y

generar electrones libres. Cuando este material se somete a un campo eléctrico, estos electrones se dirigen hacia el electrodo positivo generando huecos en la red cristalina que se dirigen hacia el polo negativo; de esta manera se da la conducción en este tipo de materiales.

Por otro lado, los semiconductores orgánicos están formados por moléculas orgánicas unidas por interacciones de Van der Waals; éstas interacciones poseen un acoplamiento electrónico mucho más débil que el presente en el enlace covalente, dando lugar a una menor movilidad de huecos y electrones y una cristalinidad diferente para este tipo de semiconductores respecto a los de origen inorgánico⁴⁴. Este comportamiento hace que las propiedades espectroscópicas, mecánicas y eléctricas de los semiconductores orgánicos sean notablemente diferentes respecto a las de los inorgánicos y dan lugar a nuevos materiales con diversas aplicaciones. Si bien los semiconductores orgánicos presentan una movilidad de carga menor, su estudio se ha acrecentado en las últimas décadas debido a que pueden dar lugar a materiales flexibles para la fabricación de dispositivos de gran superficie, livianos y de bajo costo⁴⁴.

Por otro lado, muchas veces surge la necesidad de generar un material híbrido, formado por la mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos con propiedades únicas que sus componentes por si solos no las tienen⁴⁵. Dada la naturaleza compleja de estos sistemas existe en ellos una gran variedad de procesos involucrados, entre ellos *TE* y *Te*- foto-inducidos, que son claves para comprender el funcionamiento de dichos materiales como un todo. El estudio de dichos procesos nos permite lograr de esta manera la optimización del material o sistema de interés.

1.1.4. Algunas aplicaciones de NPs semiconductoras

Existe una amplia gama de aplicaciones en las que están involucradas NPs semiconductoras. Entre ellas podemos citar:

✓ NPs como materiales optoelectrónicos

Las celdas solares (o celdas fotovoltaicas) pueden estar constituidas por NPs semiconductoras orgánicas u inorgánicas, donde el *band-gap* puede ser modificado por la variación del tamaño de la NP, generando de esta manera dispositivos fotovoltaicos

eficientes tanto para la producción de electricidad como de hidrógeno (*water splitting*)⁴⁶⁻⁴⁸.

La energía solar es el único recurso renovable que tiene la capacidad de satisfacer la demanda energética actual y futura de la humanidad por lo tanto la creación de sistemas fotovoltaicos eficientes y económicos es de fundamental importancia para asegurar el continuo desarrollo de nuestra civilización⁴⁹. En la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos de última generación los procesos fotoinducidos de *Te*- tienen lugar en interfaces altamente heterogéneas de materiales nano/meso-estructurados (por ejemplo en los procesos primarios fotoinducidos en celdas solares de tipo Gratzel⁵⁰ y en celdas solares orgánicas solidas de polímeros conjugados⁵¹). En general, al estudiar estos procesos se obtiene información a nivel macroscópico del sistema como un todo. Sin embargo las heterogeneidades hacen que haya comportamientos diferentes a nivel microscópico/nanoscópico, pero ellos no pueden ser estudiados de manera individual con técnicas convencionales. Este inconveniente, puede complicar significativamente el entendimiento de los procesos y dificultar el diseño de materiales optimizados.

Los procesos de *TE* juegan un rol fundamental en el diseño de materiales nanoestructurados híbridos (formados por ejemplo por polímeros conjugados y semiconductores inorgánicos) para fabricar celdas solares de bajo costo, gran superficie y flexibles⁵². En este tipo de dispositivos, una eficiente *TE*, entre los cromóforos que conforman el polímero, es crucial para lograr que el excitón inicial (estado excitado fotoinducido localizado en una región de la cadena polimérica) difunda rápidamente hacia la interfase entre el material donador y el material aceptor (D/A) en donde se produce la separación de cargas que posteriormente dará lugar al proceso fotovoltaico⁵².

✓ *NPs en remediación ambiental*

La fotoexcitación de NPs semiconductoras genera pares hueco-electrón que son útiles para la oxidación y reducción de contaminantes. Existen reportes en la literatura que hacen uso de esta propiedad como modo de proceder a la descontaminación de aguas⁴⁶⁻⁵³.

La oxidación fotocatalítica ha tomado gran importancia en los últimos años particularmente en procesos de remediación ambiental, mediante el empleo de luz solar y oxígeno disuelto⁵⁴⁻⁵⁶. El estudio de NPs semiconductoras inorgánicas ha revelado que

la estructura del semiconductor es un factor determinante en la dinámica de los procesos fotocatalíticos⁵⁷⁻⁵⁹. Por ejemplo, se conoce que la fase anatasa del TiO_2 (una de las fases o estructuras cristalinas de este semiconductor) posee una actividad fotocatalítica mucho mayor que las otras fases conocidas (brookita o rutilo) o más aun, que la estructura amorfa del óxido⁶⁰. Se sabe que varios semiconductores tales como los siguientes óxidos metálicos semiconductores, TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , son capaces de actuar como fotocatalizadores. Algunos de estos materiales se han utilizado para la remediación ambiental⁶³. Se ha observado, en general, que el mejor óxido fotocatalizador, hasta el momento, es el dióxido de titanio^{61,62}, en términos de eficiencia, relación coste/beneficio y baja toxicidad^{63,64}.

Dentro de los semiconductores inorgánicos, el TiO_2 es el que ha sido más ampliamente utilizado; debido a su bajo costo tanto de producción como de las materias primas utilizadas. Tiene la ventaja de poseer buena estabilidad química, es prácticamente inocuo para los seres vivos y presenta alta disponibilidad del material en bruto; lo que lo hace un material interesante para ser utilizado en procesos fotocatalíticos. Sin embargo debido a la gran diferencia de energías entre las bandas de valencia y de conducción (*band gap* de 3.2 eV aproximadamente⁶⁵) se necesita energía por encima de los 3.2 eV para generar cargas (y por ende procesos fotocatalíticos) en este material y esto es correspondiente con la región ultravioleta cercano. Sin embargo, esta dificultad puede resolverse parcialmente mediante la modificación superficial del óxido con colorantes que poseen grandes coeficientes de extinción en la región visible del espectro electromagnético; permitiendo de esta manera, un mayor aprovechamiento de la energía solar y la optimización de la capacidad de colección de energía. Los colorantes capaces de otorgarle a las NPs semiconductoras sensibilidad a la radiación solar son llamados fotosensibilizadores. Entre los fotosensibilizadores que han sido probados podemos citar: porfirinas^{66,67}, ftalocianinas⁶⁸, perileno⁶⁹, entre otros.

Además de la remoción de contaminantes orgánicos, la descontaminación fotocatalítica del agua también puede emplearse para la recuperación o la detoxificación de contaminantes inorgánicos. A partir de este proceso es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inocuos o menos dañinos para los seres vivos mediante un proceso de oxidación utilizando TiO_2 como fotocatalizador. En general, el elemento

central del ión (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo. Entre ellos podemos citar la oxidación de nitrito a nitrato^{70,71}, de sulfuro a sulfito⁷², entre otros.

Para la remoción de contaminantes orgánicos es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y la capacidad de degradación fotocatalítica del semiconductor, hacer un estudio sistemático para poder conocer los diferentes intermediarios que podrían generarse, determinar si éstos son compuestos estables y su nivel de toxicidad respecto a los compuestos de partida.

✓ *NPs como marcadores fluorescentes*

Las NPs semiconductoras también están siendo utilizadas en el área de la biología para el marcado celular. Se han reportado en bibliografía el uso de puntos cuánticos (*quantum dots*) con propiedades fluorescentes para el marcado celular^{73,74}. Estas partículas presentan coeficientes de extinción de 10 a 50 veces mayores que los colorantes orgánicos convencionales y poseen una propiedad que las hace muy interesante: el control de la longitud de onda de emisión se correlaciona directamente con el tamaño de las mismas⁷⁵. Sin embargo, presentan la desventaja de ser tóxicas para el organismo y por lo tanto limitan su potencial uso en sistemas biológicos⁷⁶. Para lograr la biocompatibilidad, estas nanopartículas requieren de un recubrimiento inorgánico y debido a que resultan ser poco estables es necesario encapsularlas. Este recubrimiento le proporciona a los puntos cuánticos un incremento considerable en el tamaño lo que puede alterar significativamente la incorporación a los medios celulares. Debido a los inconvenientes en los medios biológicos para la incorporación de partículas grandes, varios investigadores han intentado disminuir el espesor del recubrimiento de las NPs⁷⁷, sin embargo esto ha generado NPs con muy baja o nula fluorescencia, que dejan de ser interesantes si se quieren utilizar como marcadores celulares. Estas limitaciones dieron lugar a la búsqueda de nuevas NPs fluorescentes capaces de ser utilizadas para ese fin.

Los polímeros conjugados son capaces de formar NPs con alto rendimiento cuántico de fluorescencia, alta fotoestabilidad, y buena capacidad de dispersión en agua lo que las convierte en un sistema muy interesante para el marcado celular⁷⁸. McNeill y colaboradores⁷⁹ realizaron estudios de incorporación de las NPs poliméricas a macrófagos a través de endocitosis, obteniéndose como resultado un intenso marcado fluorescente en vacuolas y organelas. Así mismo, estas partículas mostraron ser no-

citotóxicas⁸⁰, característica que es sumamente importante para su uso como marcadores celulares.

✓ *NPs como sensores de O_2 ($^3\Sigma_g^-$)*

Otra característica interesante de las NPs semiconductoras de polímeros conjugados es que pueden ser utilizadas como sensores fluorescentes ratiométricos (sensores que proporcionan una respuesta que no es un valor absoluto, sino un porcentaje de otra señal de referencia) para detección de oxígeno disuelto en sistemas biológicos⁸¹. Las medidas de emisión ratiométricas se basan en la determinación de la relación de intensidades de emisión obtenidas a dos λ diferentes. La ventaja de dichas medidas es que relación de intensidades es independiente de la concentración de fluoróforo, de la intensidad de excitación, de efectos de dispersión de la luz, etc. McNeill y colaboradores usaron NPs de polímero conjugado dopadas con metaloporfirinas para sensar ratiométricamente la presencia de oxígeno a través de un proceso de *TE*. Bajo excitación el polímero genera su estado singlete excitado que es desactivado por la porfirina. Dicha porfirina excitada es capaz de fosforecer y la eficiencia de este proceso es altamente dependiente de la concentración de oxígeno presente en el medio⁸¹. La emisión remanente del polímero sirve como estándar interno contra el que se compara la emisión de la porfirina logrando así un sensor ratiométrico. Este sistema demuestra la capacidad de las NPs poliméricas dopadas para ser utilizadas para el mapeo cuantitativo de niveles de oxígeno en células vivas y tejido; permitiendo de este modo el estudio de procesos que involucren un estrés oxidativo a nivel celular.

✓ *NPs en terapia fotodinámica*

La terapia fotodinámica (PDT) es un método para el tratamiento contra el cáncer que tiene amplia aplicación para el tratamiento de tumores en la piel o justo por debajo de la misma, o en el revestimiento de órganos o cavidades internas. En este método, las células tumorales son destruidas a través de la producción local de especies reactivas de oxígeno (EROs)⁸²⁻⁸⁴. Dichas especies son generadas a partir de la exposición a la luz de un fotosensibilizador en presencia de oxígeno. Entre las EROs, el oxígeno singlete ($O_2(^1\Delta_g)$) es el principal agente citotóxico producido en la terapia fotodinámica^{85,86}. La PDT presenta numerosas ventajas con respecto a otros tratamientos, entre las cuales se

destacan: bajo costo relativo, baja invasividad, facilidad de aplicación localizada y ausencia de toxicidad acumulativa⁸⁷. Sin embargo, la PDT tiene limitaciones que están directamente relacionadas con la distribución sistémica del fotosensibilizador y la penetración de la luz a través del tejido.

Durante las últimas décadas, varios fotosensibilizadores han sido sintetizados para su uso en PDT: porfirinas y sus derivados, flavinas, rodaminas, fluoresceína y otras biomoléculas resultaron ser eficientes como fotosensibilizadores⁸⁸. Sin embargo la mayoría de estas moléculas son hidrofóbicas y pueden agregarse fácilmente en medio acuoso lo que resulta en una disminución del rendimiento cuántico de generación de EROs⁸⁹.

La nanociencia abrió un nuevo campo en la medicina, donde las NPs han sido utilizadas como material multifuncional en aplicaciones no solo en la PDT^{90,91} sino también como ya se mencionó en marcadores fluorescentes y sensores. La versatilidad de síntesis de estos materiales hace que sean considerados sistemas prometedores ya que pueden obtenerse nanopartículas hidrofílicas con superficies capaces de ser modificadas para lograr diversas propiedades químicas y biológicas; por ejemplo pueden ser dopadas con fotosensibilizadores y/o otras moléculas específicas. Así mismo NPs modificadas superficialmente con anticuerpos pueden ser direccionadas a células cancerígenas determinadas para marcado específico y/o generación localizada de EROs. Varios tipos de NPs han sido investigados para ser utilizados en la PDT: semiconductores inorgánicos como TiO_2 ^{93,94} y ZnO ⁹⁵, puntos cuánticos⁹² (QDs), óxidos semiconductores (SiO_2 por ejemplo) dopados con fotosensibilizadores orgánicos, NPs poliméricas, entre otros. Las NPs de semiconductores inorgánicos (TiO_2 y ZnO) han sido estudiados como fotosensibilizadores directos⁹³⁻⁹⁵, sin embargo estas presentan una gran desventaja en relación a muchas otras NPs sintetizadas para el uso en la PDT, deben ser excitados con luz UV la cual no solo provoca un daño irreparable en todo el tejido irradiado sino que además posee baja capacidad de penetración⁸⁷.

Los QDs han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a que no solo son capaces de generar EROs sino que también es posible utilizarlo como luminóforo para bioimágenes y otras aplicaciones biomédicas⁹⁶. Sin embargo los QDs estudiados, como CdSe, contienen un elemento altamente tóxico como lo es el Cadmio⁹⁷ por lo que su utilización para este tipo de terapia es limitada.

Las NPs de silicio dopadas con fotosensibilizadores orgánicos son sistemas capaces de conservar la biocompatibilidad de las NPs de silicio y por el otro lado lograr que puedan tener aplicación en PDT. Estas NPs permiten la encapsulación del sensibilizador en este medio e inhiben la agregación del mismo de manera de preservar su forma monomérica y mantener así su actividad para generar EROs. Algunas investigaciones demostraron que la eficiencia de generación de EROs del fotosensibilizador dentro de la NP incrementa respecto a la del mismo en solución^{98,99}.

Como se mencionó anteriormente, el uso de NPs de polímeros conjugados en el área de la biología surge debido a las excelentes propiedades que presentan las NPs poliméricas; fotoestabilidad, propiedades fluorescentes, baja toxicidad, buena biocompatibilidad, y en algunos casos la capacidad de generar oxígeno singlete ($O_2 (^1\Delta_g)$)¹⁰⁰. Estas características se pueden modificar fácilmente mediante la combinación de polímeros conjugados, la incorporación de moléculas de bajo peso molecular como dopantes, o bien realizando modificaciones en la superficie de las NPs. Es decir que para una dada NP sus propiedades son altamente dependientes de la naturaleza de los cromóforos que la componen (y de sus posibles dopantes), la conformación de las cadenas poliméricas, el tamaño de la NP, las cargas superficiales y los grupos funcionales presentes en ella¹⁰⁰.

Se han reportado estudios sobre la capacidad de los polímeros conjugados para generar EROs bajo irradiación con luz de longitud de onda visible. Wang y colaboradores desarrollaron NPs basadas en polímeros conjugados capaces de fotogenerar $O_2 (^1\Delta_g)$ y actuar como anticancerígenas y/o antibacterianas y además permitir la obtención de imágenes¹⁰¹. Estas NPs resultaron ser estables y con baja citotoxicidad. Bajo irradiación con luz blanca lograron reducir el 90% de la viabilidad de las bacterias y se ha observado un 60% de muerte celular.

Se han desarrollado sistemas que contemplan polímeros conjugados en presencia de un sensibilizador, bajo irradiación con luz blanca se produce una *TE* desde el polímero al sensibilizador, este último interactúa con el oxígeno en su estado fundamental y genera EROs que posteriormente producen la muerte bacteriana¹⁰².

El desarrollo de un sistema nanoparticulado polimérico como fotosensibilizador provee una mayor formación de estados fotoexcitados comparado con un colorante en solución, ya que el efecto “antena” de los polímeros conjugados multiplica la capacidad

de los mismos para generar dichos estados y los convierte en un material interesante para su uso en PDT.

1.1.5. Relevancia de la investigación en sistemas nanoestructurados

Como ya se ha expuesto en esta sección, las nanopartículas semiconductoras representan un tópico de sumo interés científico- tecnológico. Su aplicación en diversas áreas de la ciencia como es el diseño y estudio en dispositivos optoelectrónicos, tratamiento de contaminantes, marcado celular, terapia fotodinámica entre otros, demuestra su versatilidad y la importancia de entender como ocurren los distintos procesos involucrados en dichos sistemas, como lo son los procesos de transferencia de carga y de energía.

La heterogeneidad de estas nanoestructuras es un factor determinante sobre los aspectos cinéticos y termodinámicos de estos fenómenos. Un estudio de los procesos de Te - y TE en sistemas simples mediante técnicas espectroscópicas convencionales y de partícula/molécula individual, puede permitir una comprensión profunda de las causas, efectos y el alcance de dicha heterogeneidad. Como ya se mencionó, las técnicas de molécula/partícula individual ofrece la posibilidad de identificar sub-poblaciones de moléculas o nanopartículas con propiedades distintas del promedio. Identificar este tipo de poblaciones es una de las claves para mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos, fotocatalíticos, procesos de fotopolimerización y fotodegradación.

En la presente tesis se planteó el diseño, síntesis y caracterización fotofísica y fotoquímica de NPs semiconductoras como parte de sistemas modelos junto con diferentes colorantes orgánicos.

Además, cabe destacar que se desarrolló un sistema novedoso de nanopartículas, las cuales tienen la capacidad de producir oxígeno singlete por fotosensibilización y se ha demostrado que son capaces de adsorber moléculas orgánicas. Estas dos características presentes en un modelo simple le confieren una potencial aplicación en el tratamiento de contaminantes en agua. Esto último es de gran importancia dado que la búsqueda de la remediación medio ambiental es uno de los principales retos de la sociedad actual.

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVOS GENERALES

Contribuir al conocimiento a través de la caracterización de procesos fotofísicos (transferencia de electrones y energía) y fotoquímicos (transformación molecular) de colorantes orgánicos en materiales micro y nano-estructurados.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Diseñar y ensamblar sistemas modelo (SM) compuestos por NPs semiconductoras inorgánicas y colorantes orgánicos.
- ✓ Diseñar y sintetizar nanopartículas (NPs) de óxidos semiconductores inorgánicos que formarán parte de los SM. Las NPs serán de origen inorgánico y orgánico tales como dióxido de titanio (TiO_2) mediante diferentes procesos de síntesis y polímeros conjugados.
- ✓ Caracterizar las NPs sintetizadas utilizando técnicas espectroscópicas, de dispersión dinámica de luz y microscopia electrónica.
- ✓ Diseñar y estudiar procesos de transferencia de carga (Te^-) y de energía (TE) en sistemas modelo compuesto por nanopartículas poliméricas y dopantes orgánicos.

III. FUNDAMENTOS TEORICOS

III.1. Absorción y formación de estados excitados

Cuando un fotón se acerca a una molécula se produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta perturbación puede producir una reacción en la que la molécula absorbe el fotón y éste le transfiere su energía a dicha molécula, generando una variación en su estructura electrónica con la consecuente excitación de un electrón desde un estado cuántico inferior a otro superior. Esto conlleva a la formación de un estado electrónico excitado. Al disponer las moléculas de una energía extra, las moléculas excitadas vuelven rápidamente al estado fundamental perdiendo la energía de excitación, por lo que los estados electrónicos excitados suelen tener tiempos de vida muy cortos.

Las transiciones que tienen lugar luego de la absorción de un fotón pueden ser radiativas o no radiativas. Según el principio de Franck-Condon las transiciones radiativas más probables son aquellas que ocurren verticalmente entre estados electrónicos de configuración nuclear similar por lo que no se producen cambios en la posición de los núcleos de la entidad molecular y sus alrededores. Esto se da debido a que la transición electrónica provocada por la radiación electromagnética ocurre muy rápido en comparación con el movimiento nuclear, por lo que los núcleos permanecen prácticamente sin moverse durante la transición. En cambio, las transiciones no-radiativas ocurren horizontalmente de manera isoenergética en cercanía del cruce de las curvas de energía potencial de los estados involucrados.

III.2. Procesos de desactivación de estados excitados

Luego de la absorción de radiación electromagnética y la posterior excitación de un electrón, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto a su estado fundamental, por lo que debe modificar su estructura mediante un proceso fotoquímico

o buscar alguna forma de perder su energía de excitación para regresar al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico.

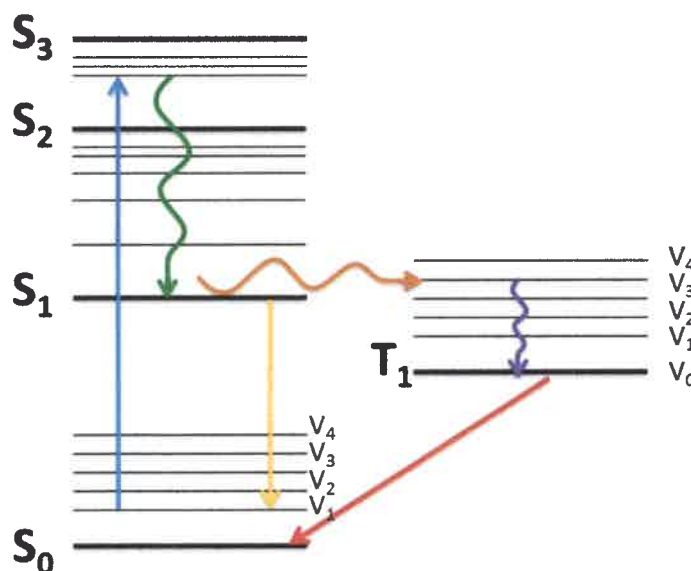


FIGURA 1: Diagrama de Jablonski.

Las vías posibles de desactivación física del estado excitado son muchas y pueden resumirse en la FIGURA 1. La más favorable va a depender del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados. Estos caminos de desactivación generalmente son procesos muy rápidos y se pueden clasificar en tres categorías:

- Procesos radiativos, que involucra la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado fundamental.
- Procesos no-radiativos, en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión.
- Procesos de *quenching*, que son procesos de desactivación bi- o trimoleculares que podrían implicar la transferencia de energía y/o electrones de la molécula inicialmente excitada a otras moléculas mediante choques inelásticos.

Una de las propiedades más interesantes de las moléculas electrónicamente excitadas es su tendencia a emitir radiación para volver al estado fundamental. Se pueden distinguir dos tipos de transiciones radiativas: fluorescencia y fosforescencia. El fenómeno de la fluorescencia implica la emisión radiativa desde un estado excitado de igual multiplicidad que el estado de menor energía de la transición. Generalmente en las

moléculas orgánicas, esta transición se produce desde el estado excitado singlete de menor energía (S_1), hasta el estado fundamental (S_0), transición $S_1 \rightarrow S_0$. Debido a que no se produce un cambio en la multiplicidad del estado, esta transición está permitida por espín, por lo que, en ausencia de otros factores de simetría, habitualmente se produce de forma rápida, en el intervalo de los picosegundos a los nanosegundos.

Ahora, si por el contrario, la multiplicidad de espín del estado que emite es diferente a la del estado inferior, se produce el fenómeno de fosforescencia. De este modo, si el estado triplete de menor energía se halla poblado (generalmente debido al cruzamiento desde el estado S_1), se puede observar la posterior transición $T_1 \rightarrow S_0$ dando lugar a la fosforescencia. Este proceso es poco probable en solución.

De acuerdo al diagrama de Jablonski (**FIGURA 1**), por lo general las transiciones radiativas son verticales mientras que las transiciones no radiativas son horizontales, ya que estas últimas ocurren entre estados electrónicos que se encuentran prácticamente degenerados en energía. De la misma forma que ocurre con las desactivaciones radiativas (en el caso de ser transiciones horizontales), se pueden identificar dos tipos diferentes de desactivaciones *no radiativas* según las multiplicidades de espín de los estados implicados: la conversión interna (*CI, internal conversion*), que supone la transferencia de población entre estados electrónicos de igual multiplicidad de espín, y el cruce entre sistemas (*ISC, intersystem crossing*) en el cual la transferencia de población tiene lugar entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Igual que en la fluorescencia y la fosforescencia, el primer proceso está permitido mientras que el segundo es prohibido, a menos que el acoplamiento espín-órbita favorezca la mezcla de los estados singlete y triplete dando como resultado que esta transición sea débilmente permitida.

Tabla 1: Escalas temporales aproximadas de los distintos procesos fotofísicos.¹⁰³

PROCESO	TRANSICION	ESCALA DE TIEMPO (s.)
ABSORCION DE LUZ	$S_0 \rightarrow S_n$	10^{-15}
FLUORESCENCIA	$S_1 \rightarrow S_0$	$10^{-12}-10^{-6}$
FOSFORESCENCIA	$T_1 \rightarrow T_0$	$10^{-3}-100$
CONVERSION INTERNA (IC)	$S_n \rightarrow S_1$	$10^{-14}-10^{-11}$
CRUZAMIENTO ENTRE SISTEMAS (ISC)	$S_1 \rightarrow T_1$	$10^{-11}-10^{-6}$

En la **Tabla 1** se muestran las escalas temporales de algunos de los procesos de desactivación.

El fenómeno de desactivación (*quenching*) de la fluorescencia se refiere a procesos que provocan una disminución de la intensidad de fluorescencia de una sustancia dada. El *quenching* puede ser resultado de varios mecanismos. Estos mecanismos incluyen reacciones de los estados excitados, rearrreglos moleculares, transferencia de energía, trasferencia de electrones, transferencia de protones, formación de complejos en el estado fundamental, formación de excímeros y exciplejos y desactivación por colisión con un átomo pesado o especies paramagnéticas¹⁰⁴, y *quenching* por colisiones¹⁰⁵. El *quenching* de fluorescencia provee evidencia de interacciones moleculares. El fenómeno puede dividirse en dos grupos: “*quenching* colisional o dinámico”, cuando la desactivación es resultado de los choques entre moléculas (molécula fluorescente y *quencher*), y “*quenching* estático”, cuando es el resultado de formación de complejos en estado fundamental. A veces no resulta fácil distinguir entre uno y otro, pero es posible con un estudio adecuado de los tiempos de vida de fluorescencia (τ_f).

Ambos tipos de desactivación requieren de contacto molecular entre la molécula fluorescente y la molécula desactivante (*quencher*). Este fenómeno es especialmente

importante en soluciones acuosas donde las colisiones son frecuentes. En solución, el proceso difusional limita la velocidad con que ambas moléculas, especie excitada y *quencher*, se encuentran, pero hace prolongado el encuentro pudiendo ocurrir cientos de choques antes de separarse.

Gran parte de estos procesos involucran transferencias rápidas desde un donador a un aceptor; ya sea a través de Te^- , TE o transferencia de protones. Esto resulta de la competencia entre la desactivación intrínseca y estos procesos intermoleculares. En la **Tabla 2** se resumen los principales procesos fotofísicos intermoleculares de desactivación de la fluorescencia.

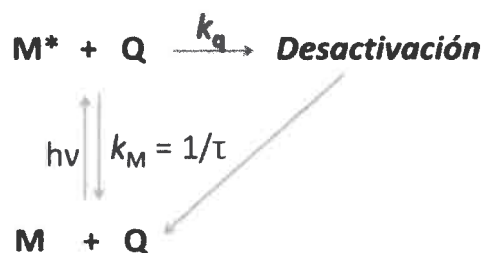
Tabla 2: Principales procesos responsables de la desactivación de fluorescencia.⁸¹

PROCESOS FOTOFÍSICOS	$M^* + Q \rightarrow \text{productos}$
COLISION CON ESPECIES PARAMAGNETICAS (O_2 , NO) O CON UN ATOMO PESADO (I , Br_2 / CCl_4)	$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{CALOR}$
TRANSFERENCIA DE ELECTRONES (Te^-)	${}^1D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$ ${}^1A^* + D \rightarrow A^- + D^+$
TRANSFERENCIA DE ENERGIA (TE)	${}^1D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$ ${}^3D^* + {}^1A \rightarrow {}^1D + {}^3A^*$ ${}^3D^* + {}^3A \rightarrow {}^1D + {}^1A^*$ ${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1M + {}^1M^*$
TRANSFERENCIA DE PROTONES	$AH^* + B \rightarrow A^{-*} + BH^+$ $B^* + AH \rightarrow BH^{+*} + A^-$
FORMACION DE EXCIMEROS	${}^1M^* + {}^1M \rightarrow {}^1(MM)^*$
FORMACION DE EXCIPLEJOS	${}^1D^* + A \rightarrow {}^1(DA)^*$ ${}^1A^* + D \rightarrow {}^1(AD)^*$

M*: molécula excitada, Q: desactivante o *quencher*, A: molécula o grupo aceptor en la Te^- o TE . D: molécula o grupo dador en la Te^- o TE .

III.3. Modos de desactivación de estados excitados

La desactivación del estado excitado del fluoróforo, como ya se mencionó, puede ocurrir de dos diferentes maneras, dependiendo de la difusión (dinámico) o no de los reactantes (estático) (ESQUEMA 1). Cuando el estado excitado de la molécula es desactivado debido al contacto con alguna otra molécula en solución, se la llama desactivación o *quenching* colisional. En este caso el estado singlete excitado del fluoróforo (M) decae a su estado fundamental durante un encuentro difusivo con el desactivante (ESQUEMA 1). Durante este proceso no se observa alteración química de las moléculas¹⁰⁵. Si en cambio la desactivación del estado excitado de M ocurre de manera estática, se forma un complejo no fluorescente entre el fluoróforo y el desactivante. Sin embargo, en ambos procesos el fluoróforo y el desactivante deben estar en contacto para que ocurra la desactivación de M^* .



ESQUEMA 1: Representación general del proceso de desactivación de M^* . M^* : molécula excitada, Q: desactivante o *quencher*.

✓ *Desactivación colisional o quenching dinámico*

La desactivación del estado excitado de M a través de desactivación colisional, donde no se observa alteración química de las moléculas, puede ser descrita a través de la ecuación de Stern-Volmer¹⁰⁴:

$$I_0 / I = 1 + \tau_0 k_q [Q] = 1 + K_{SV} [Q]$$

ECUACIÓN 1

Donde I_0 e I son las medidas estacionarias de las intensidades de emisión de fluorescencia a una dada longitud de onda en presencia y en ausencia del desactivante (o *quencher* (Q)), respectivamente, τ_0 es el tiempo de vida del fluoróforo en ausencia del *quencher*, k_q es la constante de *quenching*. K_{SV} ($= \tau_0 k_q$) es la denominada constante de Stern-Volmer. Esta ecuación puede deducirse planteando estado estacionario de la fluorescencia de una molécula excitada en presencia de un *quencher*. La molécula desactivante puede ser cualquiera, pero debe permanecer químicamente invariable para que la disminución de la concentración del estado excitado, y, por consiguiente, de la emisión fluorescente, se deba a una única interacción entre la molécula emisora y ella. Por lo general, se grafica la relación I_0/I en función de la variación de la $[Q]$, y como tal, es conocido como gráfico de Stern-Volmer (SV). Si dicho gráfico es lineal, de su pendiente se puede determinar los valores de K_{SV} y conociendo τ_0 (tiempo de vida del fluoróforo en ausencia del desactivante) se puede calcular k_q o viceversa. La K_{SV} indica la sensibilidad del fluoróforo en presencia de un desactivante determinado (o *quencher*)¹⁰⁴. Un gráfico lineal de Stern-Volmer indica que hay una única clase de fluoróforos, todos, igualmente accesibles para el desactivante. Si hubiese dos poblaciones de fluoróforos y una de ellas no es accesible al desactivante, entonces el gráfico de Stern-Volmer se desviará de la linealidad hacia el eje de las x. (situación que suele darse comúnmente en el estudio de moléculas o sistemas complejos)

La ecuación de Stern-Volmer puede ser escrita considerando la fracción de fluoróforos excitados relativa al total que decaen por emisión. Esta fracción (τ_0/τ) está dada por la relación de velocidades de decaimiento de la molécula en su estado excitado en ausencia y en presencia del desactivante. Si consideramos que la desactivación es del tipo dinámica, en donde se produce la despoblación del estado excitado, la ecuación de Stern-Volmer modificada (**ECUACIÓN 2**) mostrará un decrecimiento equivalente en la intensidad de emisión de fluorescencia del fluoróforo y en el tiempo de vida del mismo. Este último ocurre debido a que la desactivación es un proceso adicional que disminuye la población del estado excitado sin emisión de fluorescencia¹⁰⁵.

$$\tau_0 / \tau = 1 + \tau_0 k_q [Q]$$

ECUACIÓN 2

Adicionalmente, es posible escribir la ecuación de Stern-Volmer en términos de rendimientos cuánticos de fluorescencia. La determinación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia requiere del conocimiento de la luz absorbida. Sin embargo, si se realizan medidas de intensidad de fluorescencia en función de la concentración del *quencher*, bajo idénticas condiciones de geometría de irradiación, concentración de molécula fluorescente, intensidad de excitación, longitud de onda y sensibilidad de detector, entonces la luz absorbida es idéntica para cada medida. Bajo dichas circunstancias, la relación de rendimientos cuánticos es igual a la relación de intensidades de emisión fluorescente.

Una amplia variedad de moléculas pueden actuar como desactivantes a través de un proceso colisional (también llamado difusional). Ellos incluyen oxígeno¹⁰⁶, halógenos¹⁰⁷, aminas y moléculas deficientes de electrones¹⁰⁴. El mecanismo de desactivación varía según el par fluoróforo-desactivante estudiado.

Es importante remarcar que una gráfica de Stern-Volmer lineal no asegura que el proceso de *quenching* estudiado sea de tipo dinámico. Como se explicará a continuación, un proceso de *quenching* de tipo estático también genera un comportamiento lineal en las gráficas de Stern-Volmer. Debido a ello, debe recurrirse a otras medidas, para distinguir entre ambos tipos de *quenching*.

✓ *Desactivación o quenching estático*

Otra manera que ocurra la desactivación de la fluorescencia de M es a través de un proceso que requiere la formación de un complejo no-fluorescente en el estado fundamental entre el fluoróforo y el desactivante. Este proceso es llamado desactivación o *quenching* estático¹⁰⁴. Cuando este complejo absorbe luz inmediatamente retorna al estado fundamental sin la emisión de un fotón¹⁰⁴. Cabe consignar que frecuentemente pueden observarse o bien cambios en los espectros de absorción, o bien aparición de nuevas bandas¹⁰⁴. La dependencia de la intensidad de fluorescencia (I) con la concentración de *quencher* puede deducirse considerando la constante de asociación (K_S) los balances de masas, la ecuación de Stern-Volmer y reordenando las ecuaciones puede obtenerse:

$$I_0/I = 1 + K_S[Q]$$

ECUACIÓN 3

Como puede observarse en la **ECUACIÓN 3**, la dependencia de I_0/I con la concentración de desactivante es lineal, igual que se observaba para la desactivación dinámica, a diferencia que la constante de *quenching* es una constante de asociación. Cabe consignar que esta ecuación es aplicable cuando sólo está presente el complejo oscuro como mecanismo de *quenching*.

Existen varios métodos tendientes a distinguir entre un proceso de *quenching* dinámico y uno estático. Entre ellos se encuentran el estudio de la dependencia del *quenching* con la temperatura y la viscosidad de medio. Sin embargo, el método más conveniente para este propósito es el análisis de la dependencia de los tiempos de vida de fluorescencia con la concentración del *quencher*. Para el *quenching* estático la relación τ_0/τ es constante e igual a la unidad¹⁰⁴.

✓ *Desactivación cuando están presentes quenching estático y dinámico*

Hay varias instancias donde el proceso de *quenching* se da por ambos tipos, colisional y formación de complejos en estado fundamental. Los gráficos de Stern-Volmer en estos casos presentan curvatura hacia arriba. La fluorescencia remanente, en este caso, está dada por la fracción no acomplejada y la fracción no desactivada por colisión, llevando a una expresión del tipo:

$$I_0/I = (1 + K_{SV}[Q])(1 + K_S[Q]) \quad \text{ECUACIÓN 4}$$

✓ *Desactivación cuando están presentes quenching estático y dinámico en sistemas multicromofóricos*

Resulta interesante hacer una breve descripción de los procesos que están involucrados en sistemas multicromofóricos, como lo son las NPs de polímeros conjugados utilizados en el desarrollo de esta tesis.

La desactivación de la fluorescencia en NPs de polímeros conjugados es un proceso complejo e involucra procesos de *quenching* estático y dinámico.

La naturaleza dinámica del proceso de desactivación está dada por la *TE* entre las cadenas poliméricas que conforman estas NPs. Cuando un polímero conjugado absorbe un fotón, un electrón se dirige del orbital π a la π^* , creando de esta manera un

excitón. Este excitón generalmente es contenido en un segmento de la matriz polimérica en la cual se mantiene la conjugación y comprende un cromóforo. Los excitones generados son capaces de decaer a través de un mecanismo de *TE* tipo Förster (página 39) reubicándose en otro cromóforo. En este tipo de procesos tanto el donador como el aceptor de energía es el mismo polímero.

Se sabe de bibliografía¹⁰⁸ que las NPs de polímero conjugado sintetizadas a partir de un proceso de nanoprecipitación (SECCIÓN III.5) están cargadas negativamente¹⁰⁹. De esta manera, en presencia de un desactivante con carga opuesta pueden llevar a interacciones electrostáticas entre el par fluoróforo-*quencher* y de este modo dar lugar a la desactivación estática de las NPs poliméricas. El tratamiento de los datos experimentales de intensidad de fluorescencia (I_0/I) presentan gráficos de SV, con desviaciones negativas de la linealidad a altas concentraciones de desactivante, y las constantes de SV (K_{SV}) son extremadamente superiores comparadas con sistemas convencionales en los cuales el fluoróforo es una molécula mono-cromofórica. Esto indica que en estos sistemas existe una fracción de los excitones en las NPs que no pueden ser desactivados efectivamente por el *quencher*¹⁰⁵. Esta fracción corresponde a excitones que se encuentran en el interior de la NP y que no llegan a difundir/migrar (mediante *TE* fluoróforo-fluoróforo) lo suficientemente cerca hacia la superficie como para ser desactivados por los *quenchers*.

Adicionalmente, en este tipo de sistemas es posible observar, del análisis de SV para las determinaciones de fluorescencia resultas en el tiempo (τ_0/τ) en función de la adición de *quencher*, desviaciones negativas de la linealidad. Esta desviación es debida a un proceso dinámico intrínseco del sistema: en las NPs de polímeros conjugados, los excitones (fluoróforos excitados) con tiempos de vida más largos tienen mayor probabilidad de difundir cerca de la superficie (donde se encuentran los aceptores) y por lo tanto hay mayor eficiencia de desactivación.¹¹⁰

El tratamiento de SV usado frecuentemente para sistemas que involucran NPs que poseen fluoróforos multicromofóricos con desactivantes en el interior de las mismas, suelen diferir de los convencionales para la determinación de las K_{SV} . Algunos autores expresan esta constante como la cantidad de monómeros que pueden ser desactivados por cada molécula de *quencher*. De este modo, los gráficos de SV están

construidos a partir de las relaciones I_0/I o τ_0/τ en función de la relación de moles de desactivante por cada mol de monómero^{111,200}.

III.4. Principales procesos responsables de la desactivación de estados excitados

a) Desactivación de estados excitados por transferencia de electrones fotoinducida

La transferencia de electrones (Te^-) fotoinducida es uno de los principales mecanismos de desactivación de la emisión de fluorescencia; está involucrada en muchos de los procesos fotoquímicos y juega un rol importante en la fotosíntesis y en sistemas artificiales de conversión de energía solar^{7,10,11,112,113}.

La especie electrónicamente excitada puede participar en procesos de Te^- que sean oxidativos o bien reductivos (FIGURA 2). Estas especies excitadas son mejores oxidantes o reductores que su respectivo estado fundamental^{103-105,114}. Esto se da debido a que la afinidad electrónica para un estado excitado es mayor que su estado fundamental ya que es más fácil adicionarle un electrón al LUMO de la especie en su estado fundamental que al HOMO de su estado excitado. De la misma manera, el potencial de ionización es menor para el estado excitado debido a que se necesita menor energía para remover un e^- de anti-unión del LUMO de la especie en estado excitado que uno del HOMO en su estado fundamental.

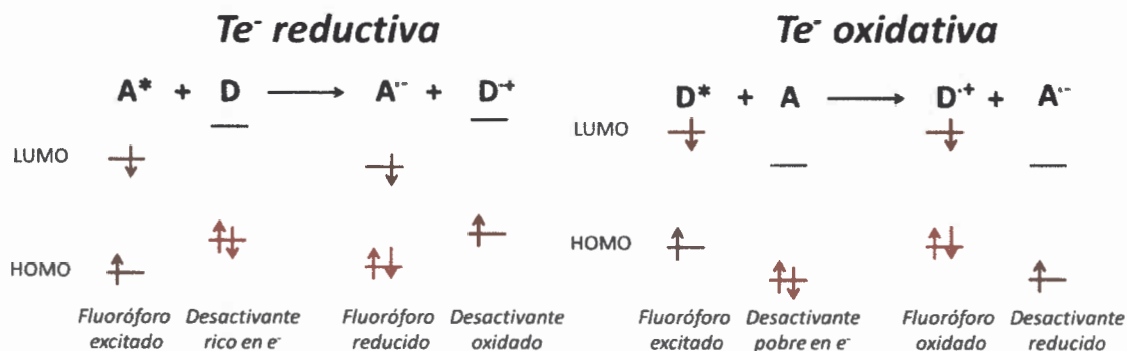
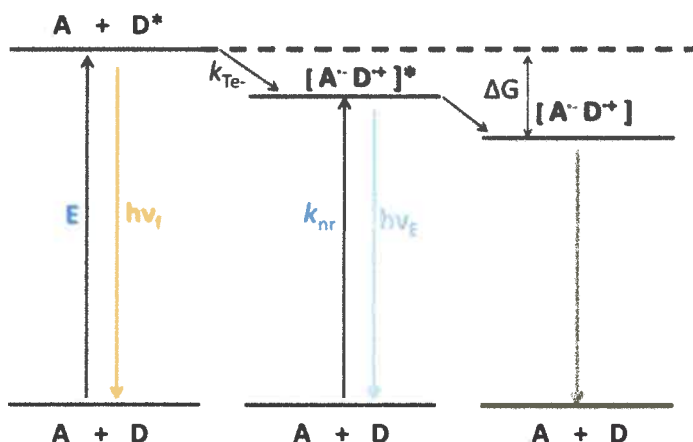


FIGURA 2: Procesos de Te^- involucrados en presencia de un dono (D) y un aceptor (A) de electrones.

En la Te^- fotoinducida se forma un complejo entre el donador (D) y el aceptor (A) de electrones dando lugar a la formación de un complejo de transferencia de carga $[A^{\cdot-}D^{\cdot+}]$. Este complejo puede decaer al estado fundamental sin emisión de un fotón pero en algunos casos se observa la emisión del exciplexo. Finalmente el electrón extra sobre el aceptor retorna sobre el donador de electrones¹⁰⁵.



ESQUEMA 2: Diagrama de energía para la Te^- fotoinducida entre un donador excitado (D^*) y un aceptor en estado fundamental (A).

En el proceso de Te^- fotoinducido el fluoróforo excitado puede ser tanto el donador como el aceptor de electrones. La dirección de la Te^- en el estado excitado es determinada por los potenciales de oxidación y reducción de los estados fundamental y excitado.



En el **ESQUEMA 2** se muestra el diagrama de energía para un proceso que involucra la Te^- entre un donador de electrones en el estado excitado y un aceptor. Posterior a la excitación del donador, éste le transfiere un electrón al aceptor con una constante de velocidad k_{Te^-} , dando lugar a la formación de un complejo de transferencia de carga $[A^{\cdot-}D^{\cdot+}]$. Este complejo puede ser un par de iones radicales de contacto o bien un exciplexo fluorescente. Los iones radicales formados son capaces de emitir o bien desactivarse para volver al estado fundamental o sufrir una separación de cargas para

dar lugar a un par de iones radicales libres: $A^{\cdot -} + D^{\cdot +}$. La factibilidad de los diferentes procesos va a depender de la naturaleza del par A/D involucrado y de las propiedades del medio. En solventes poco polares o de mediana polaridad, los procesos de transferencia de cargas ocurren a distancias de contacto entre el D/A, y lleva generalmente a la formación de exciplejos o la formación de pares iónicos de contacto. En medios no polares, la separación total de los iones en contacto para dar iones radicales libres se encuentra impedida por la baja capacidad del solvente para estabilizar a estas especies cargadas. En solventes polares (acetoneitrilo, agua, etc.) la distancia a la que ocurre la Te^- es mayor y la separación de D/A puede tener lugar. El *quenching* lleva a la formación de pares iónicos separados por solvente $A^{\cdot -}$ -solvente- $D^{\cdot +}$, no fluorescentes y que rápidamente evolucionan para dar iones radicales libres.

La factibilidad de que el proceso de transferencia de electrones ocurra está directamente relacionada con el cambio de energía libre para dicho proceso a través de la ecuación de Rehm-Weller^{103,105}:

$$\Delta G^{*0}(Te^-) = E^0(D^+/D) - E^0(A/A^{\cdot -}) - \Delta E_{00} - e^2/\epsilon d \quad \text{ECUACIÓN 5}$$

donde $E^0(A/A^{\cdot -})$ y $E^0(D^+/D)$ son los potenciales de reducción para la especie A y D, respectivamente; ΔE_{00} es la energía de la transición 0-0 del fluoróforo de S_0 a S_1 (de A o de D). El último término considera las interacciones Coulómbicas entre las especies cargadas resultantes del proceso de Te^- , ϵ es la constante dieléctrica del solvente y d es la distancia entre las cargas. Este término por lo general posee una contribución pequeña al cambio de energía libre total del proceso. Además tiene la desventaja que muchas veces “ d ” no se conoce y suele usarse como suma de los diámetros de las moléculas considerándolas esferas (a veces obtenidos de optimización de geometrías).

b) Desactivación de estados excitados por transferencia de energía



La transferencia de energía (*TE*) se refiere al proceso fotofísico a través del cual un donador en estado excitado se desactiva regresando al estado fundamental mediante la transferencia de energía a un aceptor que a su vez pasa a un estado de mayor energía^{104,105}.

El mecanismo de desactivación a través de transferencia de energía puede ocurrir de manera radiativa; la cual involucra la emisión trivial del donador (D) seguido por la subsecuente absorción de dicho fotón por parte del aceptor (A). Este proceso es llamado trivial¹⁰³ ya que no requiere interacciones energéticas entre D y A. O bien puede ocurrir de manera no-radiativa, en la cual no se involucra la emisión de un fotón, sino que requiere de interacciones entre D y A durante el tiempo de vida del donador en su estado excitado.

Considerando E_{D^*} y E_{A^*} las energías en el estado excitado del donador y aceptor, respectivamente, el proceso de transferencia bimolecular ocurrirá dependiendo de las energías de las especies involucradas ($E_{D^*} > E_{A^*}$)^{104,115,116}.

✓ *TE radiativa*

Este proceso no requiere de un encuentro físico entre D^* y A, si es dependiente del solapamiento espectral de la emisión del donador con la absorción del aceptor. También es dependiente del número de moléculas de A que estén en la trayectoria de los fotones emitidos por D^* ($[A]$), del rendimiento cuántico de emisión de D^* (ϕ_D) y de la habilidad de A para absorber la luz (ϵ_A).

✓ *TE no-radiativa*

En el mecanismo de desactivación a través de *TE* no-radiativa no se involucra la emisión de un fotón, sino que requiere de interacciones entre D y A durante el tiempo de vida del donador en su estado excitado.

La *TE* no-radiativa es un proceso resultante de las interacciones de corto o largo alcance entre las moléculas. Esta interacción puede ocurrir tanto por intercambio electrónico que involucra un solapamiento de los orbitales moleculares en el espacio o por una interacción dipolo-dipolo que ocurre a través de un campo eléctrico oscilante en el espacio.

La transferencia no radiativa por interacciones Coulómbicas es posible para separaciones donador-aceptor por encima de los 80-100Å. Esta clase de *TE* es una

herramienta para determinar distancias entre cromóforos y juega un papel importante en sistemas fotosintéticos¹⁰³.

Las interacciones Coulómbicas son debidas a interacciones dipolo-dipolo de largo alcance (mecanismo Förster o *FRET*). Las interacciones debido al solapamiento de orbitales, el cual incluye intercambio de electrones (mecanismo Dexter), son de corto alcance.

Mecanismo Förster

Mecanismo de transferencia de energía que ocurre a distancias que exceden la suma de radios de Van der Walls de las moléculas individuales.

La cinética de la *TE* que involucra interacciones Coulómbicas (Förster) puede ser contemplada a partir de la siguiente expresión:

$$k_{TE} = k_d + \left[\frac{R_0}{R_{D-A}} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{R_{D-A}} \right]^6 \quad \text{ECUACIÓN 6}$$

donde k_d es la constante de emisión del donador y τ_D^0 es su tiempo de vida en ausencia de transferencia, R_{D-A} es la distancia entre D y A, y R_0 es la distancia crítica o radio de Förster, es decir la distancia a la cual la transferencia y el decaimiento espontáneo de D* son igualmente probables ($k_{TE} = k_d$). Se debe notar que la *TE* depende tanto de la distancia como de su inversa elevada a la sexta potencia ($k_{TE} \propto 1/(R_{D-A})^6$). El valor de R_0 puede determinarse a partir de espectroscopias de absorción y emisión, haciendo uso de la ECUACIÓN 7¹⁰⁵:

$$R_0 = 0.2108 \left[\kappa^2 \phi_D^0 \eta^{-4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad \text{ECUACIÓN 7}$$

donde κ^2 es el factor de orientación (comprende valores entre 0 y 4 y generalmente se asume que es de 2/3 para un par D-A distribuidos aleatoriamente¹⁰⁵), ϕ_D^0 es el rendimiento cuántico de fluorescencia del donador en ausencia de transferencia, η es el índice de refracción promedio del medio en el intervalo de longitudes de onda donde el solapamiento espectral es significativo, $I_D(\lambda)$ es el espectro de fluorescencia de D

normalizado, tal que $\int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = 1$ y $\epsilon_A(\lambda)$ es el coeficiente de absorción molar de A.

El valor de R_0 se encuentra en el intervalo de 15-60 Å generalmente¹⁰⁵.

La eficiencia de transferencia está definida como:

$$\Phi_{TE} = \frac{k_{TE}}{k_D + k_{TE}} = \frac{k_{TE}}{1/\tau_D + k_{TE}} \quad \text{ECUACIÓN 8}$$

A partir de la ECUACIÓN 8 se puede relacionar la eficiencia de transferencia con R_{D-A}/R_0 dando lugar a la ECUACIÓN 9:

$$\Phi_{TE} = \frac{1}{1 + \left(R_{D-A}/R_0\right)^6} \quad \text{ECUACIÓN 9}$$

A partir de la ECUACION 9 se puede Notar que Φ_{TE} es del 50% cuando la distancia entre D y A es igual al radio de Förster. De esta manera, esta ecuación, muestra que la probabilidad de que ocurra TE tipo Förster puede estimarse considerando los valores de R_0 y R_{D-A} para el sistema en estudio.

La eficiencia de transferencia puede determinarse experimentalmente a partir de la ECUACIÓN 10 que relaciona los tiempos de vida del donador en ausencia (τ) y en presencia del aceptor (τ_0).

$$\Phi_{TE} = 1 + \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{ECUACIÓN 10}$$

➤ *Mecanismo Dexter*

La TE a través de un mecanismo Dexter o TE colisional, es otro mecanismo de desactivación dinámico. La transferencia Dexter es un fenómeno que ocurre a distancia cortas entre el donador y el aceptor y que decae exponencialmente en función de las distancias entre las especies involucradas.

$$k_{TE} \cdot \alpha \cdot e^{-2R_{D-A}/L}$$

ECUACIÓN 11

Donde L es una constante que no se relaciona fácilmente con magnitudes experimentales por lo que no resulta tan simple la caracterizar al sistema cuando opera un mecanismo de intercambio¹⁰³.

La TE singlete-singlete ($^1D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^1A^*$) está involucrada en cualquiera de los mecanismos (tanto Dexter como Förster) mientras que la TE triplete-triplete solo se ve involucrada por solapamiento orbital (TE Dexter).

Uno de los procesos en el cual está involucrada la TE de intercambio electrónico es en el proceso de fotosensibilización; En dicho proceso, una molécula llamada fotosensibilizador absorbe un fotón de luz ultravioleta o visible, generándose de esta manera su estado electrónico singlete excitado. Dicho estado evoluciona rápidamente a través de un cruzamiento intersistema hasta un estado excitado triplete más estable y de tiempo de vida más largo, el cual puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental. En dicha colisión, a través de TE de intercambio electrónico, se genera nuevamente el fotosensibilizador en estado fundamental y oxígeno singlete. Dicha especie posee un alto poder oxidante. La producción fotosensibilizada de dicha especie mediante el uso de fotosensibilizadores permite el desarrollo de nuevas tecnologías con una amplia gama de aplicaciones en la química como en la biología.

III.5. Semiconductores

La descripción de semiconductores según la teoría de bandas está definida como sustancias cristalinas cuyos estados energéticos están distribuidos en forma de bandas, de manera tal que existe una banda de valencia (BV) de menor energía y una banda de conducción (BC) de mayor energía. Estas bandas están separadas energéticamente por una región de estados denominada energía de banda prohibida o *gap* (E_g) que se corresponde con la diferencia de energía entre el HOMO-LUMO para pequeñas moléculas. El *gap* para los semiconductores está entre 0,5 y 3,5 eV, siendo en particular para el óxido de titanio⁶⁵ (TiO_2) 3,2 eV. Las especies portadoras de carga que determinan la conductividad eléctrica de un material semiconductor son los electrones de la BC y los huecos (estados electrónicos vacíos donde han estado los electrones antes

de migrar a una banda de mayor energía) de la BV. Los electrones que son excitados a la banda de conducción dejan un hueco en la banda de valencia generando un par hueco-electrón que se denomina excitón.

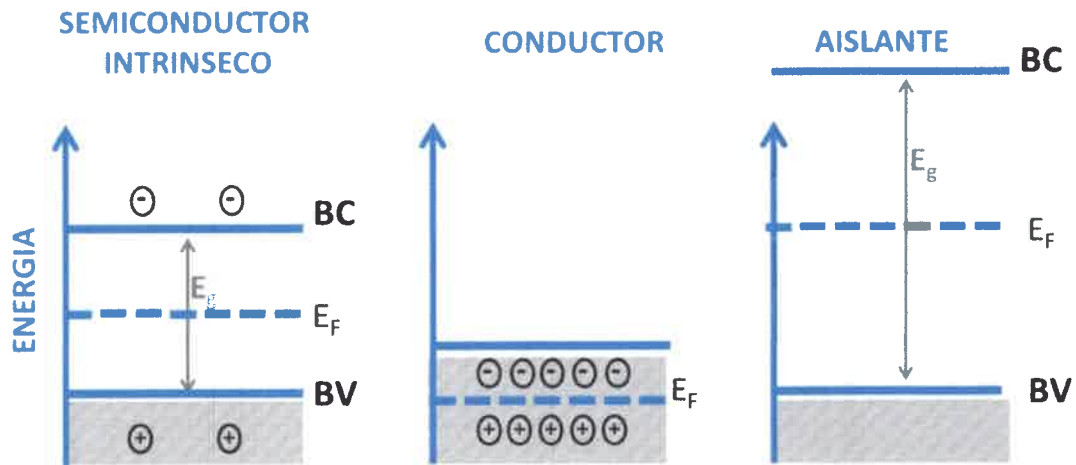


FIGURA 3: Diagrama de energía de a) semiconductor intrínseco, b) conductor y c) aislante.

La energía de Fermi (E_F) (energía en la cual la probabilidad que un estado este ocupado por un electrón es un medio ($1/2$)) y su relación con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes (FIGURA 3). Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida (E_g). Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción.

III.5.1. Semiconductores inorgánicos

Los semiconductores formados a partir de cristales extremadamente puros presentan una conductividad casi nula debido a la baja concentración de portadores de carga. Es posible crear portadores de carga en un semiconductor con la inclusión de impurezas en el cristal. Este proceso es llamado “dopado” de dichos materiales. Cuando se introducen electrones en la BC o huecos en la BV por medio de la adición de especies donoras o aceptoras de electrones (llamadas dopantes) al semiconductor, se producen materiales extrínsecos. Dependiendo de qué clase de material se utiliza para el

dopado, pueden obtenerse dos tipos de semiconductores: tipo n (dopados con electrones) y tipo p (dopados con huecos).

Los defectos en el material, tales como vacancias (átomo que faltan en la red dejando cargas positivas o negativas en ellas), también introducen estados localizados ionizables. Éste es el caso de varios óxidos como TiO_2 y SnO_2 que pueden presentar defectos en su red cristalina, debido a desviaciones de la estequiometría. Estas desviaciones pueden dar lugar a la formación de centros dadores o aceptores de electrones (los cuales actuarán como dopantes), convirtiendo al óxido en un semiconductor tipo p o n.

En el caso del TiO_2 , formalmente debiera escribirse TiO_{2-x} , debido a que en su estructura es frecuente encontrar vacancias de oxígeno, las cuales son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. En la realidad, estos iones Ti^{3+} actúan como donores de electrones, y el material es un semiconductor tipo n.

✓ *NPs de TiO_2 , Síntesis y propiedades*

Los materiales nanoestructurados que contienen NPs semiconductoras de óxidos metálicos tales como TiO_2 son de gran interés debido a su alta estabilidad química, bajo costo, baja/nula toxicidad, y buena disponibilidad de materia prima para su obtención. Estas propiedades los hacen ideales para aplicaciones fotocatalíticas, fotovoltaicas y en procesos de fotodegradación en las cuales procesos Te^- y TE son de relevancia fundamental. Por otro lado las propiedades eléctricas y ópticas de dichas NPs son altamente dependientes de su forma, tamaño y estructura cristalina; por lo que resulta esencial poder efectuar un control sobre estas variables así como también sobre la distribución de tamaños durante la síntesis de los materiales¹¹⁷⁻¹²⁴.

Existen numerosos métodos para la síntesis de las NPs de TiO_2 ; dentro de los más usados podemos citar el método de precipitación sol-gel y microemulsión del tipo agua en aceite como medio de reacción. A continuación se detallan los antecedentes de este tipo de síntesis.

✓ *Síntesis de NPs de TiO_2 vía sol-gel*

Debido a su simpleza el método sol-gel es uno de los procedimientos más utilizados para la preparación de NPs de TiO_2 . El procedimiento se realiza a partir de la hidrólisis de precursores como alcóxidos o halogenuros del metal catalizada por ácido o base seguida por un proceso de condensación^{112,125-135}. El procedimiento requiere un control estricto de las condiciones de síntesis para obtener NPs con distribuciones de tamaño y cristalinidad relativamente uniformes. Por ejemplo, el tamaño, la estabilidad y la morfología de las NPs producidas a partir del precursor se encuentran fuertemente afectados por la relación molar agua/titanio durante la preparación^{132,136,137}. La utilización de una alta relación agua/titanio es de gran interés debido a que da lugar a la formación de NPs coloidales de pequeño tamaño y por lo tanto de gran superficie específica. La hidrólisis no controlada es inicialmente rápida y la nucleación y crecimiento se completan en solo unos segundos obteniéndose una suspensión blanca de partículas inestables con grandes agregados^{130,131}. Para evitar o disminuir la agregación de partículas se calienta la solución en presencia de un agente denominado peptizante; por ej. ácido nítrico, durante tiempos prolongados (> 8 hs). Durante este proceso, dicho agente confiere cargas a las NPs y de esta forma aumenta su estabilidad coloidal rompiendo agregados previamente formados. Asimismo la temperatura aplicada (< 100 °C en general) permite cambios en el material que mejoran su estructura cristalina^{132,133}. Después de este paso las NPs primarias son cristalinas, consisten en fase anatasa en su mayoría y son estables durante varios meses.^{56,57} El pH de la solución acuosa donde se realiza la hidrólisis del precursor tiene una gran influencia sobre el tamaño de las NPs¹³⁸. Se ha demostrado que la síntesis en medio ácido, a pH 2, genera NPs esféricas con pocos aglomerados. Por otro lado las síntesis en medio básico, a pH 9, genera NPs no esféricas con gran cantidad de aglomerados¹³⁹.

✓ *Síntesis de NPs de TiO_2 vía microemulsión*

En este método se utilizan moléculas de detergente para formar un “nanoreactor” donde se lleva a cabo la síntesis. El detergente se disuelve en solventes orgánicos formando agregados esféricos llamados micelas inversas (**FIGURA 4**). En estas estructuras las cabezas de los grupos polares se ubican hacia el centro de la fase acuosa y la cola hidrofóbica alejada de la misma. Las micelas inversas pueden ser formadas en presencia o ausencia de agua. Si el medio es libre de agua los agregados son muy

pequeños, mientras que la presencia de agua da lugar a agregados más grandes. El agua se solubiliza fácilmente en el centro de la micela formando una “laguna acuosa” de dimensiones nanométricas. El contenido de agua en la laguna es representado por W definido como la relación molar agua-detergente ($W = [\text{Agua}]/[\text{detergente}]$). El método de microemulsión aplicado a la síntesis de NPs de TiO_2 se realiza mediante la hidrólisis de un precursor (generalmente un alcóxido del óxido a sintetizar) dentro de la laguna acuosa del interior de micelas inversas. Estos nanoreactores permiten controlar el tamaño, cristalinidad, homogeneidad y el área superficial de las NPs sintetizadas^{140,141}. NPs de óxidos tales como TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , GeO_2 , y Fe_2O han sido sintetizadas a partir de este método¹⁴²⁻¹⁴⁵.

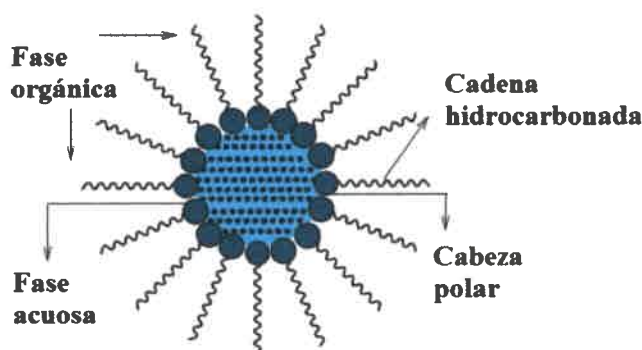


FIGURA 4: Estructura de una micela inversa¹⁴⁶

El tipo de detergente, su concentración, y la relación agua/alcóxido, entre otros factores, son responsables de las propiedades finales que presentan las NPs obtenidas¹⁴⁷. Los antecedentes bibliográficos indican que cuando se mantienen las concentraciones de detergente y agua constante un aumento de la concentración del precursor da lugar a la formación de NPs de mayor tamaño¹⁴⁷. Esto se debe a que a altas concentraciones del precursor se incrementa el número de partículas y por lo tanto aumenta la probabilidad de colisión dando lugar a la floculación y coalescencia de las mismas. A W pequeños, el tamaño de las NPs decrece con el incremento de la concentración de surfactante, esto se debe a que al aumentar la concentración de detergente las moléculas de agua están unidas fuertemente a los grupos hidrofílicos del surfactante haciendo que el tamaño de la micela sea menor y con ello disminuye la velocidad de hidrólisis, reduciendo el crecimiento de las partículas¹⁴⁷.

✓ *Sensibilización de NPs de TiO₂ y características de los sensibilizadores*

Para poder extender la absorción a las regiones visible del espectro solar por parte de las NPs de TiO₂ es habitual la interacción de colorantes a su superficie a través de grupos carboxilato¹⁴⁸. Dichos colorantes actúan como fotosensibilizadores utilizando la energía de fotones visibles permitiendo de esta manera la transferencia de un electrón a la banda de conducción (BC) del óxido. Esto llevaría a iniciar una serie de procesos fotoquímicos y/o fotofísicos que derivan en actividad fotocatalítica o fotovoltaica. La efectividad del proceso de fotosensibilización depende en gran medida de las características estructurales y energéticas de los colorantes utilizados. Para lograr una buena fotosensibilización los colorantes deben ser capaces de absorber luz en una amplia región del espectro visible y además tener grupos funcionales adecuados que permitan su unión a la superficie del semiconductor (generalmente grupos carboxilato y fosfonato)¹⁴⁹. Se ha observado que la quimisorción de colorantes orgánicos a la superficie del TiO₂ a través de grupos carboxilatos puede ocurrir a través de una variedad de modos de unión (**FIGURA 5**), los cuales dependen de la estructura del colorante, el grupo de unión, el pH y la preparación del semiconductor.¹⁵⁰

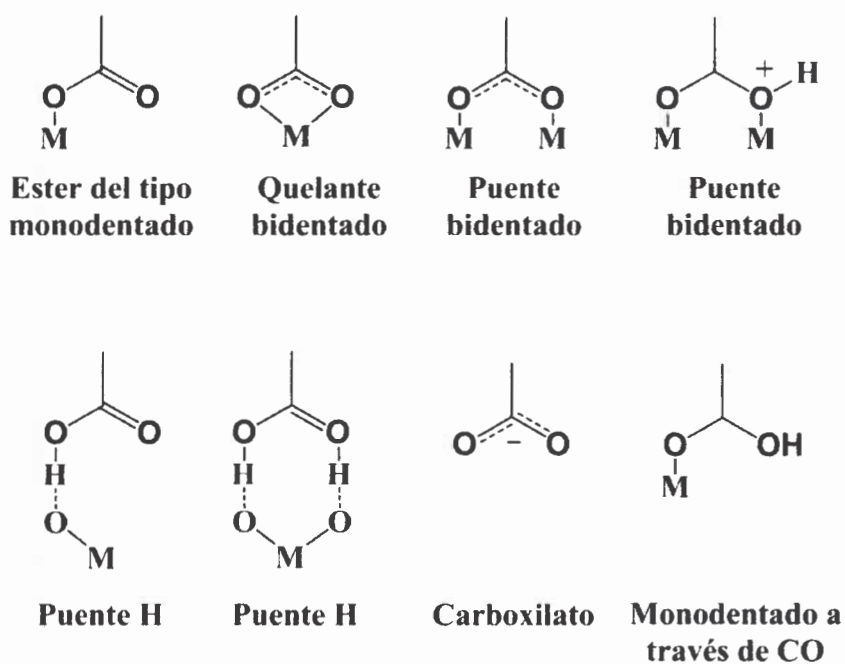
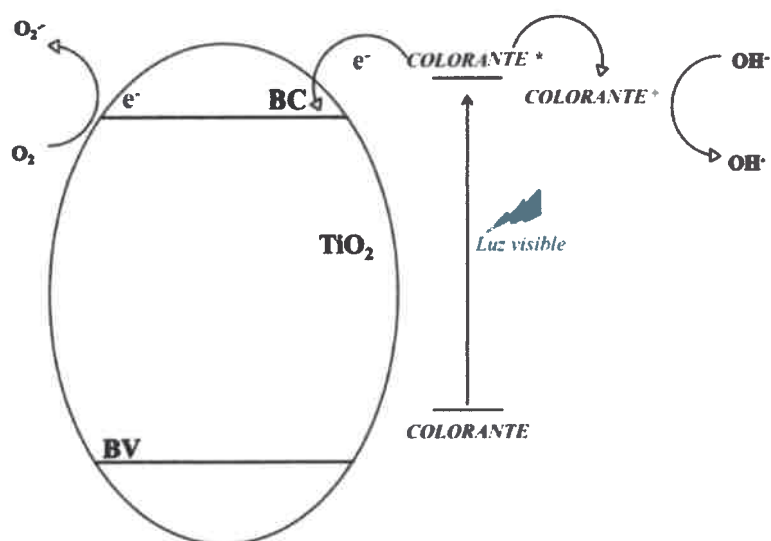


FIGURA 5: Posibles modos de unión de grupos carboxilatos a una superficie de TiO_2 .

Por otro lado la energía del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y del orbital molecular desocupado de más baja energía (LUMO) en estos colorantes debe ser tal que permita la foto-inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor tal como se indica en la **ESQUEMA 3**. Asimismo las moléculas de colorantes sensibilizadores deben ser altamente fotoestables para soportar varios ciclos de excitación y conversión redox.



ESQUEMA 3: Diagrama esquemático del mecanismo de fotosensibilización del Óxido de Titanio.

En general la unión del colorante al óxido semiconductor con fines fotovoltaicos se realiza en medio heterogéneo sobre películas nanoporosas de dichos óxidos¹⁵¹. La unión de colorantes a NPs de óxido en solución homogénea es complicada por la dificultad de mantener ambos compuestos en suspensión/solución y lograr una eficiente quimisorción en la superficie del óxido. Gran parte de los esfuerzos experimentales en esta tesis fueron orientados con el objeto de lograr una eficiente unión de colorantes a NPs de óxidos semiconductores en soluciones coloidales homogéneas o microheterogénea como se describe en el desarrollo experimental.

III.5.2. Semiconductores orgánicos

Un semiconductor orgánico es un compuesto orgánico bajo la forma de un cristal o un polímero, que muestra algunas propiedades similares a las de los semiconductores inorgánicos. Los semiconductores orgánicos se pueden dividir: a) oligómeros, moléculas conjugadas, de un tamaño menor a 20 monómeros, y b) polímeros, que son moléculas conjugadas de más de 20 monómeros. Ambos tipos de compuestos orgánicos se diferencian entre sí por su tamaño y propiedades físicas, pero en cuanto a las propiedades eléctricas su comportamiento es muy similar.

Los oligómeros semiconductores se caracterizan por estar constituidos por enlaces conjugados de monómeros unidos covalentemente. Sin embargo estos

oligómeros se unen intermolecularmente a través de fuerzas débiles tipo Van de Waals. Este comportamiento en los semiconductores orgánicos es lo que los distingue de los inorgánicos como los formados por el silicio o el germanio. Estos últimos son en su totalidad átomos que están fuertemente unidos por enlaces covalentes dando lugar a que sus estados energéticos permanezcan inalterados.

El fenómeno de conducción en los semiconductores orgánicos está dado por la presencia de portadores de carga, ya sean electrones o huecos. Los cristales, oligómeros o polímeros que conforman un semiconductor orgánico contienen enlaces π conjugados, en los cuales los electrones pueden moverse libremente sobre la nube π presente en dichos materiales, dando lugar a la conductividad eléctrica.

Entre los semiconductores orgánicos podemos encontrar el pentaceno, tetraceno, antraceno, politiofeno, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxi)-1,4-fenileno-vinileno] (MDMO-PPV), poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno] (MEH-PPV), poli(9,9-dioctilfluoreno-altbenzotiadiazol) (F8BT), poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), poli(3,4-etilenodioxitiofeno), poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), fullereno y sus derivados, entre otros. Todos ellos utilizados en una amplia gama de dispositivos optoelectrónicos.

✓ *Propiedades de Polímeros Conjugados*

Los polímeros conjugados fueron los primeros en ser reconocidos por sus propiedades semiconductoras en el año 1977 por Heeger, MacDiarmid, y Shirakawa¹⁵². Los polímeros conjugados poseen un gran interés a nivel científico debido a sus propiedades fluorescentes y semiconductoras, combinada con la posibilidad de síntesis de una gran variedad de estructuras y la posibilidad de fabricar dispositivos optoelectrónicos de bajo costo¹⁵³.

Los primeros estudios se enfocaron en un polímero conjugado simple, poliacetileno, sin embargo este polímero es completamente insoluble en la gran mayoría de solventes limitando su uso¹⁵². El desarrollo de derivados solubles de polifenilenvinileno y de polímeros basados en dispositivos emisores de luz son un campo interesante e innovador¹⁵⁴.

Los polímeros conjugados contienen alternados simples y dobles enlaces a lo largo del enlace poliméricos en el cual los electrones se pueden deslocalizar (**FIGURA 6**).

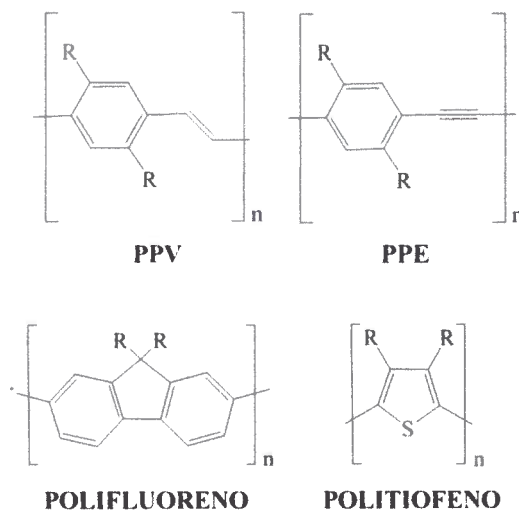


FIGURA 6: Estructura base de polímeros conjugados utilizados comúnmente: polifeniletinileno (PPE), polifenilvinileno (PPV), polifluoreno y politiofeno.

Las estructuras base de algunos polímeros conjugados comúnmente utilizados pueden observarse en la **FIGURA 6**.

La deslocalización de los niveles de energía π y π^* y el moderado *gap* de energía le confiere al semiconductor características bien definidas como una alta eficiencia de absorción de fotones tanto en la región UV visible, UV cercano como en el IR cercano.

La variación en los sustituyentes sobre la cadena polimérica le brinda diferentes propiedades físicas y químicas al polímero^{155,156}.

Debido a defectos conformacionales y de síntesis, la cadena polimérica posee de 4 a 10 unidades repetitivas de la molécula monomérica en la cual la conjugación se mantiene^{157,158}. De esta manera, las cadenas poliméricas están constituidas por una serie de cromóforos unidos, los cuales poseen diferentes extensiones de la deslocalización de electrones; cada segmento conjugado es relativamente plano con la extensión de la conjugación limitada por la torsión del enlace polimérico. La longitud de conjugación es un parámetro muy importante en la determinación de las propiedades fotofísicas del polímero¹⁵⁹; El espectro de absorción de un polímero conjugado consiste en la superposición de absorciones de segmentos con diferentes longitudes de conjugación y por lo tanto diferentes *gaps* de energía¹⁵⁹.

Respecto a la interacción de estos semiconductores orgánicos con la luz, cuando un polímero conjugado absorbe un fotón, un electrón se dirige de la banda π a la π^* , creando una excitación local de carga neutra y polarización o desorden en la matriz polimérica. Esta unidad de excitación es llamada excitón de Frenkel o excitón molecular. Este excitón generalmente es contenido en un segmento de la matriz polimérica en la cual se mantiene la conjugación y comprende un cromóforo. Los excitones generados son capaces de decaer de manera radiativa o no radiativa, moverse a otro cromóforo a través de un mecanismo Dexter o Förster, o perder un electrón para dar lugar a un hueco polarón. La movilidad del excitón en polímeros conjugados ocurre a través de una combinación de *TE* tipo Förster.

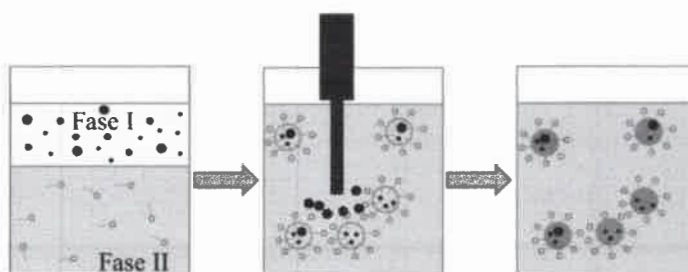
Como se mencionó anteriormente, las propiedades fotofísicas de un polímero conjugado son fuertemente influenciadas por la estructura del polímero. En un solvente donde el polímero se logre disolver totalmente, tal como tetrahidrofurano (THF), las especies en estado excitado están confinadas en una única cadena, mientras que en solventes donde la solubilidad no es tan buena, los enlaces π de la cadena polimérica pueden estar solapados, dando lugar a especies intercatenarias tal como agregados¹⁶⁰. En este contexto, con el término agregado agregados se refiere a una gran variedad de especies que exhiben características espectroscópicas asociadas a un intervalo de fenómenos que involucren el contacto cercano entre dos o más moléculas como: “*stacking*”, interacciones entre transiciones dipolares (agregados H y J), excímeros y exciplejos^{161,162,163}. Estas especies “agregadas” juegan un rol muy importante en la determinación de las propiedades fotofísicas de polímeros conjugados. A menudo, estas especies en estado excitado están deslocalizadas sobre un gran número de átomos o cromóforos dando lugar a una emisión corrida a mayores longitudes de ondas.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, la forma y la intensidad de los espectros de absorción y emisión de polímeros conjugados están determinados por la naturaleza de la especies emisoras (cuasi-cromóforos) presentes, el desorden morfológico de las cadenas poliméricas¹⁶⁴, la presencia de heterogeneidades en la cadena¹⁶⁵ y la eficiencia de los procesos *Te-* y *TE*¹⁶⁶ de cuasi-cromóforos entre sí y con heterogeneidades.

✓ *NPs de Polímeros Conjugados. Síntesis y propiedades*

La síntesis de las NPs de polímeros conjugados puede llevarse a cabo a partir de dos métodos diferentes: A través de la dispersión pospolimerización de los polímeros preparados por separado o bien directamente mediante polimerización en sistemas de heterofase dispersa. La síntesis de NPs preparadas por pospolimerización se basa en polímeros comercialmente disponibles con determinadas especificaciones y no requiere de equipamiento ni experiencia en química orgánica ni en síntesis polimérica¹⁶⁷. Por otro lado, la polimerización directa, no está limitada a polímeros solubles en solventes orgánicos y en principio puede permitir un alcance más rápido en términos del control del tamaño y la estructura de la partícula¹⁶⁷. En el desarrollo de esta tesis solo nos vamos a avocar a la síntesis de NPs a través del método de pospolimerización

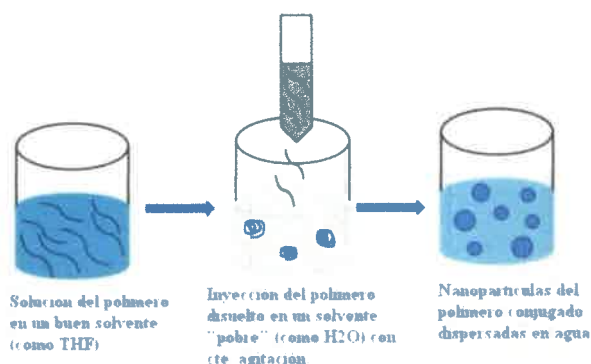
En el método de dispersión pospolimerización los polímeros conjugados se emplean en soluciones de solventes orgánicos como punto de partida. La formación de las partículas se produce ya sea por eliminación de las gotas del solvente de la solución emulsionada (lo que requiere un solvente inmisible en la fase continua de la dispersión final de partículas) o bien por precipitación del polímero a un exceso de la fase continua (lo que requiere un solvente miscible en la fase continua); estos métodos son llamados comúnmente técnica de emulsión y de precipitación respectivamente¹⁶⁷.



ESQUEMA 4: *Esquema representativo de la preparación de NPs poliméricas utilizando la técnica de emulsión¹⁶⁸. Fase I: fase hidrofilia. Fase II: fase hidrofóbica. Ambas fases se homogenizan para dar una miniemulsión estable.*

La técnica de emulsión (**ESQUEMA 4**) requiere la generación inicial de gotas suficientemente pequeñas que sean coloidalmente estables en el tiempo para permitir la eliminación del solvente sin coalescencia de las gotas. Las emulsiones generadas representan miniemulsiones¹⁶⁸⁻¹⁷⁰, en las cuales la coalescencia es prevenida por la presencia de un detergente adsorbido a la interfase gota/agua que evita la difusión del solvente a través de la fase acuosa mediante la presencia de una molécula hidrofóbica¹⁷¹. Posteriormente se prosigue a la evaporación del solvente orgánico de la

emulsión dando lugar a la obtención de una suspensión acuosa de partículas de polímeros conjugados las cuales son estabilizadas por la coagulación del detergente¹⁶⁷. Un típico procedimiento para este método de síntesis consiste en una mezcla de una solución del polímero en cloroformo (entre un 1 y un 5 % en peso del polímero) con un exceso de una solución acuosa de surfactante dodecilsulfato de sodio (*SDS*) (entre un 0.3 y una 0.5 % en peso de *SDS*) colocado en un baño de ultrasonido por varios minutos. Posteriormente se procede a la remoción del solvente orgánico a través de la exposición de la emulsión a elevadas temperaturas durante varias horas dando lugar a dispersiones de partículas poliméricas estables con un contenido superior al 9 % del polímero sólido. De esta manera se obtienen partículas con diversos tamaños (entre 30 y 500 nm) dependiendo de la cantidad de detergente y la concentración inicial de polímero¹⁷².



ESQUEMA 5: Esquema representativo de la preparación de NPs poliméricas utilizando la técnica de reprecipitación¹⁷².

Por otro lado la generación de NPs a través del método de precipitación (también llamado reprecipitación o nanoprecipitación) (**ESQUEMA 5**) involucra la rápida adición de una solución muy diluida (por ej. 10 ppm) de la solución polimérica a un volumen excesivo de un solvente en el cual el polímero es insoluble (generalmente agua) y el solvente de partida es miscible en él¹⁶⁷. Este proceso se lleva a cabo mediante una agitación vigorosa o bien utilizando un baño de ultrasonido. Posterior a la formación de las NPs poliméricas el solvente orgánico es removido en un evaporador rotario a presión reducida¹⁷². La fuerza impulsora de la formación de las NPs poliméricas es el efecto hidrofóbico. Cuando la solución del polímero en el solvente orgánico es adicionada al agua, las cadenas poliméricas tienden a minimizar el contacto con el agua y consecuentemente con el fin de lograr una exposición mínima se pliegan

en formas esféricas¹⁷². La preparación de estas NPs no involucra la adición de ningún tipo de aditivo como por ejemplo detergente y puede ser aplicado con una amplia gama de polímeros conjugados solubles en solventes orgánicos. Además utilizando este método, es posible cambiar el tamaño de las NPs ajustando la concentración polimérica y utilizando un polímero con un peso molecular determinado. La utilización de un polímero con diferentes pesos moleculares se refiere a cambios en la longitud de la cadena polimérica. Los cambios en la longitud de la cadena se verán reflejados en el tamaño de la NP sintetizada. A través de éste método se ha logrado obtener NPs de variados tamaños hasta el límite de obtener NPs del tamaño de una única cadena¹⁷². Por lo tanto, resulta muy necesario el estudio de las propiedades fotofísicas de las NPs poliméricas y su dependencia con el tamaño, composición y concentración del polímero que las compone. En función de su uso posterior, los requerimientos respecto a sus propiedades son diferentes.

Para la utilización de las NPs poliméricas en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos es crucial estudiar si la formación de las mismas influye en las propiedades espectroscópicas y fotofísicas y si eso ocurre, en qué medida las afectan. También es imprescindible estudiar las propiedades fotofísicas de las NPs poliméricas en la dinámica y el mecanismo de los procesos celulares cuando se plantea el uso de las NPs poliméricas como marcadores fluorescentes y en la detección de moléculas con actividad biológica¹⁷³⁻¹⁷⁸. De este modo, las NPs poliméricas presentan una serie de ventajas para ser utilizadas en biología e incluso la posibilidad de modificar su estructura fácilmente da lugar a la obtención de NPs con determinadas propiedades y además tienen la posibilidad de poderle incorporar grupos funcionales capaces de reaccionar específicamente con alguna molécula con actividad biológica¹⁷³⁻¹⁷⁸. Presentan ventajas respecto a colorantes fluorescentes como marcadores, ya que estos exhiben baja fotoestabilidad, lo cual limita su uso para el monitoreo de células vivas por un periodo de tiempo prolongado¹⁷². Por otra parte, los puntos cuánticos presentan gran parte de estas propiedades para ser utilizadas en el mercado celular, sin embargo se ha demostrado que estos son citotóxicos^{74,179}.

IV. MATERIALES Y METODOS

IV.1. SOLVENTES Y REACTIVOS

Los solventes y reactivos utilizados en esta tesis se describen en la **Tabla 3**.

Para el caso particular del tetrahidrofurano (THF) se procedió a reducir el contenido de agua y la eliminación de peróxidos de dicho solvente a través de la destilación del mismo sobre sodio metálico en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 3: *Solventes y reactivos utilizados*

Reactivo o Solvente	Formula	Pureza (%)	Marca
Agua	H ₂ O	-	Sintorgan
Tetrahidrofurano (THF)	C ₄ H ₈ O	99	Sintorgan
Dimetilformamida (DMF)	CHON(CH ₃) ₂	98	Sintorgan
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	99.3	Merk
Etanol (EtOH)	CH ₃ CH ₂ OH	99.5	Sintorgan
2-Propanol	(CH ₃) ₂ CHOH	99.5	Aldrich
Acetonitrilo (ACN)	CH ₃ CN	99	Sintorgan
Agua Deuterada	D ₂ O	99.9	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO ₃	70	Merk
Ácido Acético glacial	CH ₃ -COOH	99	Merk
Ácido Perclórico	HClO ₄	71	Merk
Tetraisopropóxido de Titanio (TTIP)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	97	Aldrich
bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT)	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH (C ₂ H ₅)CH ₂ O ₂ CCH ₂ C H(SO ₃ Na)CO ₂ CH ₂ CH (C ₂ H ₅)(CH ₂) ₃ CH ₃	98	Aldrich

2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-P-fenilen vinileno (MEH-PPV)	$(C_{18}H_{28}O_2)_n$	¹ 1000 kg/mol, PDI: 4	American Dye Source Inc.
Poli(9,9-dioctilfluoreno-altbenzotiadiazol) (F8BT)	$(C_{35}H_{42}N_2S)_n$	¹ 70000 kg/mol, PDI: 2.4	American Dye Source Inc.
(1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil-(6,6)C61 (PCBM)	$C_{72}H_{14}O_2$	99	Aldrich
1-Aminoantraceno	$C_{14}H_{11}N$	90	Aldrich
3,3'-(antraceno-9,10-diil)dipropionato de sodio (ADPA)	$C_{20}H_{16}Na_2O_4$	99	Aldrich
9,10 dimetilantraceno (DMA)	$C_{16}H_{14}$	99	Aldrich
Azul de metileno	$C_{16}H_{18}ClN_3S_3H_2O$	>82	Aldrich
Azida sódica	N_3Na	99.5	Aldrich
Catalasa (CAT)	-	-	Aldrich
Superóxido Dismutasa (SOD)	-	-	Aldrich
D-Manitol	$C_6H_{14}O_6$	>98	Aldrich
Fluoresceína 3,4,5,6-tetracloro-2',4',5',7'-tetraiodo-dianión (Rosa de Bengala)	$C_{20}H_2Cl_4I_4Na_2O_5$	95	Aldrich
Perinaftenona	$C_{13}H_8O$	97	Aldrich

¹ En estos rectivos se informan las propiedades del mismo y no su pureza.

Furfuril Alcohol (FFA)	$C_5H_6O_2$	98	Aldrich
Tetrabutilamoniohexafluorofosfato	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(PF_6)$	99	Aldrich
Perclorato de litio	$LiClO_4$	98	Aldrich

Adicionalmente para las determinaciones de espectroelectroquímica de molécula individual se utilizaron cubreobjetos recubiertos de ITO, espaciadores de silicona a medida, alambre de plata (25 micrómetros) y pintura de plata adquiridos en Metavac, Grace Bio-Labs, Inc., Alfa Products y Acme Chemicals and Insulation Co respectivamente.

IV.2. TECNICAS DE ESTUDIO

En el desarrollo de esta tesis se dará una descripción de manera más detallada para las técnicas que no son de uso frecuente y que han sido utilizadas en la UNRC. Para poder caracterizar los sistemas bajo estudio, se recurrió a solicitar la realización de técnicas en otros laboratorios, que han sido llevadas a cabo por personal perteneciente a los mismos, y solo se brindará información somera en relación a las características y configuraciones de los equipos, los detalles experimentales en los que se han utilizado las técnicas y la adquisición y análisis de datos.

IV.2.1. *Medidas de Dispersión Dinámica de Luz.*

➤ *Fundamentos, adquisición y análisis de datos*

La Dispersión Dinámica de Luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS) es una técnica que permite determinar el tamaño de partículas, generalmente en la región del sub-micrón ($<10^{-6}$ m). Dicha determinación se basa en el movimiento Browniano de las partículas, este es el que se determina para luego relacionarlo con el tamaño de dichas partículas.

El movimiento Browniano es el movimiento aleatorio de las partículas al fluir en el solvente en el que se encuentran suspendidas. La velocidad del movimiento Browniano está definida por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión traslacional (d). El tamaño de la partícula se relaciona con este parámetro y es calculado a partir de la ecuación de Stokes-Einstein (ECUACIÓN 12):

$$d(H) = kT/6\pi\eta D$$

ECUACIÓN 12

donde $d(H)$ es el diámetro hidrodinámico; k la constante de Boltzman; T la temperatura absoluta; D el coeficiente de difusión traslacional y η la viscosidad.

El diámetro medido aplicando la técnica de DLS corresponde al diámetro de una esfera que posee el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula. Para partículas no esféricas, los resultados no son inherentemente correctos, debido a que el

modelo que se aplica considera que la forma de la partícula es esférica. Cabe señalar que el valor de D no solo depende del tamaño intrínseco de la partícula, sino también de la estructura superficial y el tipo y concentración de iones en el medio¹⁸⁰.

La velocidad de difusión Browniana de las partículas se determina iluminando con un haz laser una suspensión de partículas y midiendo cuanto fluctúa la intensidad de la luz dispersada, detectada mediante un arreglo óptico adecuado.

Experimentalmente las fluctuaciones de intensidad son determinadas por un dispositivo (auto-correlacionador) que mide la función de auto-correlación. A partir del decaimiento de dicha función se determina el tiempo de vida medio de auto-correlación, el cual es asociado al movimiento relativo de las partículas a partir de la relación de Seigert, permitiendo calcular D . Para muestras que poseen distribuciones de tamaños de partículas, la función de auto-correlación total es la suma ponderada en intensidad de las funciones de auto-correlación de partículas individuales. En dichos casos y dependiendo de la forma de las distribuciones (monomodales o no) se utilizan distintos modelos matemáticos de ajuste (CUMULANT, CONTIN, etc.) que permiten obtener la distribución de funciones de auto-correlación de partículas individuales a partir de la función total. Luego usando la ecuación de Stokes Einstein (ECUACIÓN 12) es posible calcular el $d(H)$ de las partículas.

La distribución de tamaños obtenida de esta forma es conocida como la distribución de tamaño por intensidad. Por otro lado teniendo en cuenta distintos modelos teóricos (por ejemplo Raleigh o Mie) que relacionan el tamaño de partícula con la intensidad de dispersión de luz, se puede convertir la distribución por intensidad en una distribución por número. Esta última muestra la cantidad relativa de partículas presentes en cada uno de los intervalos de $d(H)$ que componen el histograma y por lo tanto da cuenta de la distribución "real" de tamaños. En esta tesis todos los resultados de tamaño de partículas o micelas, medidos por DLS, serán mostrados como distribuciones por número.

Un factor sumamente importante que es necesario considerar al momento de realizar medidas DLS es que los láseres utilizados como fuente de irradiación emitan luz en una zona espectral donde la muestra no absorbe. De esta forma se evitan errores en las mediciones asociados con la generación de estados electrónicos excitados de la muestra y su posterior desactivación mediante emisión. En función de esto, para el desarrollo de

las experiencias en esta tesis, se utilizaron dos equipos con distintas fuentes de excitación. Las determinaciones de tamaños de muestras de NPs de TiO₂ encapsuladas en micelas y NPs de TiO₂ “desnudas” fueron realizadas con un equipo DLS Malvern Instrument 4700. Dichas medidas se efectuaron con un ángulo de detección de 90° respecto de la dirección de excitación y utilizando la línea espectral 488 nm de un láser Ion Argón, equipo disponible en la UNRC.

En el caso de NPs poliméricas de MEH-PPV que absorben fuertemente a 488 nm la determinación de distribución de tamaños por DLS se realizó con un equipo DLS Malvern Instrument Zeta-Sizer modelo Nano ZS. Como fuente de excitación posee un láser de estado sólido con emisión a 633nm. También en este caso las medidas se realizaron con un ángulo de detección de 90° respecto de la dirección de excitación. Estas experiencias fueron realizadas en la Universidad de McGill (Canadá).

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Para la determinación del tamaño de las partículas se procedió a la dilución 1 en 100 volúmenes de la muestra en el mismo solvente en el que se encuentran. Posteriormente se procedió al filtrado de la misma a través de un filtro de membrana de teflón para solventes orgánicos o bien de acetato de celulosa para partículas disueltas en agua. Ambas membranas poseen un diámetro de poro de 200 nm que permite remover agregados o impurezas presentes en el solvente que pueden interferir en las determinaciones. El tamaño y el error reportado son obtenidos a partir del promedio de tres medidas independientes para cada sistema.

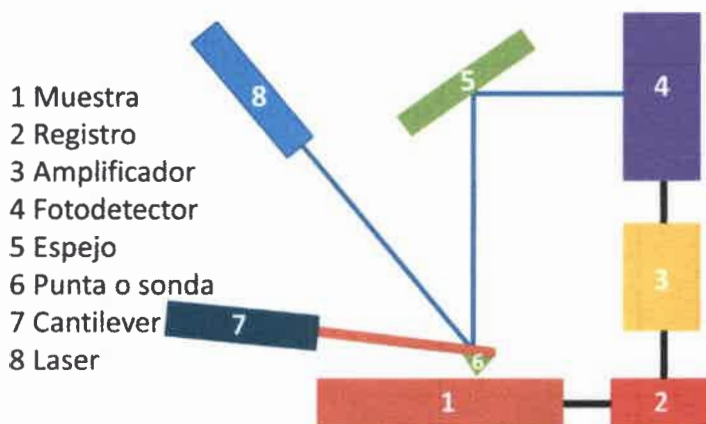
Todos los experimentos se realizaron a 25°C. Así mismo para evaluar la reproducibilidad del proceso de síntesis mediante mediciones DLS se realizaron tres síntesis independientes de NPs y se las caracterizó mediante dicha técnica.

IV.2.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

➤ *Fundamentos*

El Microscopio de Fuerza Atómica (“Atomic Force Microscope”, AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton. Al analizar una muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta de forma piramidal. La sonda va acoplada a un cantiléver microscópico

(ESQUEMA 6), muy sensible al efecto de las fuerzas, de sólo unos 200 μm de longitud. Este instrumento controla la fuerza que experimenta la punta al aproximarse a la superficie del material (aislante o conductor) a través de la deflexión del cantiléver. Un sistema auxiliar piezoeléctrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie.



ESQUEMA 6: Esquema representativo de los componentes de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

El funcionamiento de dicha técnica se basa en el barrido automático de la punta muy fina sobre una superficie mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos *scanners* piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (de esta manera se obtiene información de alturas, topográfica), o a altura constante (para obtener información de fuerza) respecto de la superficie de la muestra. En general, los cabezales de AFM poseen un sistema óptico de detección en el cual incide el haz láser reflejado por el cantiléver. A medida que la punta barre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba o hacia abajo según el contorno superficial, el haz láser se refleja con un determinado ángulo en función de la deflexión sufrida por el cantiléver e incide en una posición concreta de un fotodiodo de dos o cuatro elementos. El fotodetector mide la diferencia en intensidad de luz entre los fotodetectores superiores y los inferiores así como entre los fotodetectores de la derecha y los de la izquierda. Una retroalimentación a partir de la señal diferencial relativa del fotodiodo a través del control mediante un programa de ordenador, permite que la punta se mantenga a fuerza constante o a altura constante sobre la muestra. En el modo de fuerza constante el transductor piezoeléctrico da lugar en tiempo real a una desviación

de altura. En el modo de altura constante lo que se recoge es la fuerza de deflexión sobre la muestra.

Existen tres modos en lo que puede trabajar un AFM: Modo Contacto, Modo No-Contacto y Modo *Tapping*. A continuación se describe este último modo el cual fue utilizado para una sección del desarrollo de esta tesis;

En el modo de contacto intermitente o "*tapping*" se hace oscilar un cantiléver rígido a una frecuencia cercana a su frecuencia natural de resonancia y con elevada amplitud. Esta amplitud es mayor que la separación en el equilibrio entre la punta y la muestra, de modo que solo existe contacto entre ambas en el punto más bajo del recorrido oscilatorio. Con esto se consigue eliminar las fuerzas laterales, lo que redundaría en un aumento de la resolución, así como minimizar las verticales, lo que reduce el daño sobre la muestra. Al ser un modo poco invasivo, se hace posible estudiar pequeños objetos levemente adheridos a sustratos, algo que resulta tremendamente difícil en AFM de contacto. Por otro lado, las grandes amplitudes que se emplean en este modo evitan que la punta se quede adherida a la superficie de la muestra como ocurre en el modo contacto.

La amplitud de oscilación del cantiléver disminuye cuando la punta interactúa con la muestra, lo que provoca una pérdida de energía en el cantiléver. Por lo general, en este modo se trabaja manteniendo la amplitud de oscilación del cantiléver en un valor constante. Durante el movimiento oscilatorio que describe el cantiléver, la punta atraviesa regiones sometidas a fuerzas atractivas de largo alcance y otras sometidas a fuerzas repulsivas de corto alcance.

El régimen de trabajo será atractivo o repulsivo dependiendo de la fuerza neta que actúa sobre la punta en una oscilación completa. Cuando las muestras son muy frágiles, se suele trabajar con amplitudes que sean tan próximas como sea posible a la amplitud que tendría el cantiléver en el caso de una oscilación libre. Con esto se consigue trabajar en el régimen atractivo, minimizando la fuerza de interacción entre punta y muestra.

La interacción punta-muestra provoca por lo general un desfase entre la señal periódica que alimenta al cantiléver y la oscilación real de éste. Este desfase depende en gran medida de ciertas propiedades de la muestra, de modo que en superficies heterogéneas, el contraste de las imágenes de fase refleja dicha heterogeneidad. Así, las

imágenes de fase permiten detectar variaciones en la composición química, adhesión, u otras propiedades de superficie de la muestra que no se manifiestan necesariamente en imágenes topográficas.

Las imágenes de AFM para las NPs del SM-III fueron obtenidas con un microscopio AFM Agilent 5400 en modo de contacto intermitente (*tapping mode*) operando a una velocidad de barrido de 12,05 $\mu\text{m/s}$, con resolución de 512x512 píxeles y un tamaño físico de imagen de 15x15 μm , utilizando un cantiléver ($\mu\text{Masch NSC15/AIBS}$) con frecuencia nominal de vibración de 325 kHz, radio de curvatura <10 nm y constante de fuerza de 46 N/m.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

Las imágenes obtenidas (aproximadamente 10 cuadros por muestra) fueron procesadas de manera estándar a través de la función “Plane Level” del programa Gwyddion¹⁸¹. Luego fueron analizadas con el mismo programa, primero identificando las partículas mediante la elección de un umbral de altura adecuado y luego utilizando la función estadística “Grain Distributions” para obtener la altura máxima de cada partícula identificada en la imagen. La construcción de histogramas de altura de NPs se realizó a partir de estos datos. En este tipo de determinaciones generalmente se considera que las alturas medias son equivalentes al diámetro de las partículas, asumiéndose que las partículas son esféricas y no se deforman significativamente al depositarlas sobre la superficie de mica.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Para esta determinación se utilizaron suspensiones de NPs de F8BT sintetizadas en agua con una concentración de 12 mg/L, preparadas por dilución de soluciones de NPs preparadas tal como se describe en el punto IV.3.3 a). Las NPs fueron depositadas usando la técnica *spin-coating* (a 3000 rpm durante 60 s con una aceleración de $\sim 57 \text{ rad/s}^2$) sobre sustratos de mica (Grado V-1 Muscovite, SPI) recientemente “clivados” (exfoliados). Estas experiencias fueron realizadas en la UNRC y fueron realizadas por el Dr. Gustavo Morales y el Lic. Rodrigo Ponzio, ambos de la misma universidad.

IV.2.3. Microscopia de Trasmisión Electrónica (TEM)

Las imágenes TEM para las NPs de TiO₂ sintetizadas a través de microemulsión fueron realizadas con un equipo Philips CM200 operado a 200 kV. Estas micrografías fueron analizadas usando el programa ImageJ¹⁸² para construir histogramas de tamaños de NPs. La rutina “análisis de partículas” fue usada para encontrar la silueta y calcular el diámetro de NPs individuales en imágenes con un umbral de intensidad/contraste arbitrariamente ajustado.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Las muestras de NPs de TiO₂ sintetizadas vía sol-gel fueron preparadas a partir de la deposición de las NPs semiconductoras de una concentración de 39 g/L sobre una rejilla de cobre de 300 de malla con recubrimiento de carbón (Canemco).

Para la suspensión de NPs de TiO₂ (sintetizadas vía microemulsión) se utilizó una concentración de 10.9 mg/L. Sin embargo, para este caso, luego de la deposición sobre la rejilla de cobre la suspensión se dejó interaccionar durante un minuto y el líquido excedente fue adsorbido lateralmente con papel de filtro para facilitar la adhesión de NPs al sustrato. Posteriormente la rejilla fue enjuagada con agua de alta pureza (HyClone, Logan, UT) para eliminar el detergente AOT. Estas medidas fueron realizadas en la Universidad de McGill (Canadá) en colaboración con el grupo del Prof. Gonzalo Cosa.

IV.2.4. Microscopia de Trasmisión Electrónica en condiciones criogénicas (Cryo-TEM)

La microscopia electrónica de transmisión en condiciones criogénicas (Cryo-TEM) es una variante de la microscopia electrónica de trasmisión donde la muestra se estudia a temperaturas criogénicas (generalmente a temperaturas de nitrógeno líquido). Esta modalidad de microscopia TEM permite estudiar materiales “blandos” susceptibles a degradación durante la exposición al haz de electrones de alta energía como son los polímeros orgánicos en general.¹⁸³

Las imágenes de transmisión electrónica de NPs de MEH-PPV en condiciones criogénicas fueron tomadas con un microscopio electrónico FEI G2 F20 cryo-STEM operado a 200 KV.

Las suspensiones de NPs poliméricas de MEH-PPV (en presencia y ausencia de TiO₂) fueron preparadas tal como se describe en el punto IV.3.1, la deposición de

partículas concentradas sobre soportes TEM en condiciones criogénicas y la adquisición de imágenes fueron realizados por la Dra. Isabelle Rouiller de la Universidad de McGill (Canadá).

IV.2.5. Espectroscopia de absorción. Medidas es estado estacionario

Los espectros de absorción fueron registrados alternativamente con dos espectrofotómetros: a) *Hewlett Packard Diode Array 8452* y b) Shimadzu - UV-IR (2041PC) con módulo adicional de reflectancia difusa.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Los espectros de absorción de las muestras fueron colectados utilizando cubetas de cuarzo con 1 cm de paso óptico.

✓ *Medidas de fotooxidación de sustratos*

Para evaluar la capacidad de NPs poliméricas como sensibilizadores en la fotooxidación de sustratos orgánicos en soluciones (acuosas y de solventes orgánicos) se realizaron medidas de absorbancia en modo cinético para determinar la velocidad de consumo de sustrato (debido a su reacción con oxígeno singlete [$O_2 (^1\Delta_g)$]) en función del tiempo de irradiación (selectiva) del fotosensibilizador con *leds* con máximo de emisión a 470 nm.



FIGURA 7: Imagen del portacelda utilizado para de consumo de sustrato.

El equipo utilizado consta de un espectrofotómetro de absorción UV-Vis (HP 8452A, Hewlett-Packard) equipado con un programa con módulo cinético de adquisición de espectros y un portacelda modificado (ver **FIGURA 7**). El portacelda posee perforaciones perpendiculares al eje óptico del espectrofotómetro que permiten la irradiación óptica de la muestra con fuentes externas (*LEDs*) y la toma de espectros de absorción en forma simultánea.

La muestra estudiada, una solución que contiene el fotosensibilizador y el sustrato, es colocada en una celda de fluorescencia sellada con un septum (que permite la inyección de gases de purgado) y conteniendo en su interior un agitador magnético.

Los espectros de absorción de dicha solución fueron recogidas automáticamente a intervalos constantes de tiempo utilizando el modo cinético. Las trazas cinéticas fueron construidas graficando valores de absorción correspondientes a una longitud de onda fija (donde absorbe el sustrato) en función de tiempo. En experimentos control (en ausencia de sustrato) se determinó que la absorción del sensibilizador permanece constante durante el período de irradiación. Cada valor de absorción fue procesado restando matemáticamente la absorción inicial del fotosensibilizador a la misma longitud de onda y adicionalmente corregidos por variaciones en intensidad de la lámpara con el tiempo (monitoreadas en la región de $\sim 780\text{-}800\text{ nm}$ donde la muestra no absorbe). Los valores resultantes fueron luego convertidos en concentración de sustrato a partir de la ley de Lambert y Beer considerando que el coeficiente de extinción molar (ϵ) a la longitud de onda monitoreada para el sustrato de $1 \times 10^4\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Durante las mediciones las soluciones fueron agitadas continuamente en aire. Los sustratos utilizados fueron dos derivados del antraceno uno soluble en agua, 3,3'-(antraceno-9,10-diil)dipropionato de sodio (ADPA), y otro soluble en acetonitrilo, 9,10-dimetilantraceno (DMA), su concentración inicial en la muestra fue $50\text{ }\mu\text{M}$. Ambos sustratos son conocidos por reaccionar eficientemente con O_2 ($^1\Delta_g$) para dar los correspondientes endoperóxidos^{184,185} (ADPA- O_2 y DMA- O_2) ver **ESQUEMA 7**.



ESQUEMA 7: *Reacción de fotooxidación de sustratos ADPA y DMA.*

Las longitudes de onda utilizadas para monitorear la absorción de los sustratos fueron 379 y 377 nm para ADPA y DMA, respectivamente. El coeficiente de extinción de los endoperóxidos a las longitudes de onda de monitoreo son despreciables en comparación con aquellos de los sustratos en las mismas condiciones. Por ejemplo el coeficiente de extinción del endoperóxido del DMA³⁷⁷ a 377 nm es menor ($10\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)

es menor que el correspondiente al DMA a la misma longitud de onda³⁷⁷ ($10.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) como se muestra en la FIGURA 8. Así, la reacción de oxidación (sustrato + O_2 ($^1\Delta_g$) \rightarrow endoperóxido) se puede seguir convenientemente monitoreando los cambios en la absorción a las longitudes de onda mencionadas y asignando directamente estos cambios a las variaciones en la concentración del sustrato.

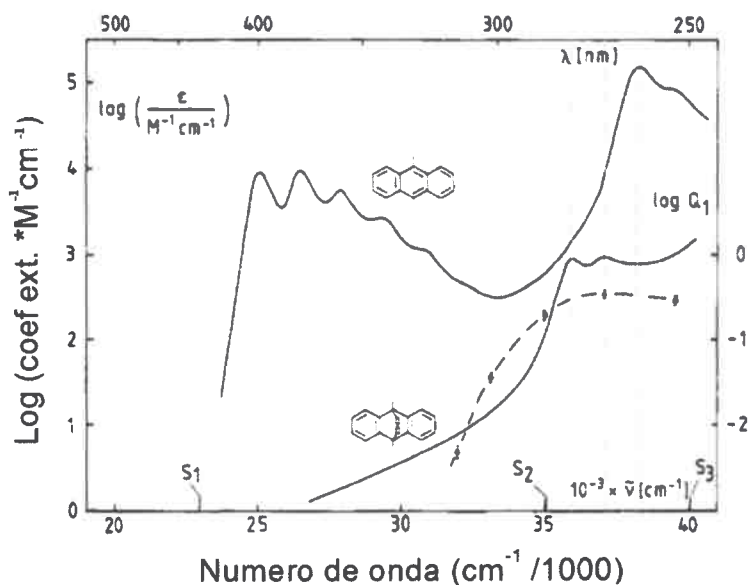


FIGURA 8: Espectro de absorción de DMA y su endoperóxido en CH_2Cl_2 ¹⁸⁶

Como fotosensibilizadores se utilizaron NPs poliméricas de distintos tipos (dopadas y sin dopar) preparadas en soluciones acuosas o en acetonitrilo, su concentración en la muestra fue de 6 mg/L. La fuente de excitación utilizada para irradiación selectiva del fotosensibilizador fueron dos diodos emisores de luz (LEDs) azules ($\lambda_{\text{centro de emisión}} \sim 467 \text{ nm}$ FWHM $\sim 28 \text{ nm}$, potencia óptica total $\sim 14 \text{ mW}$)

IV.2.6. Espectroscopia de absorción. Medidas resueltas en el tiempo.

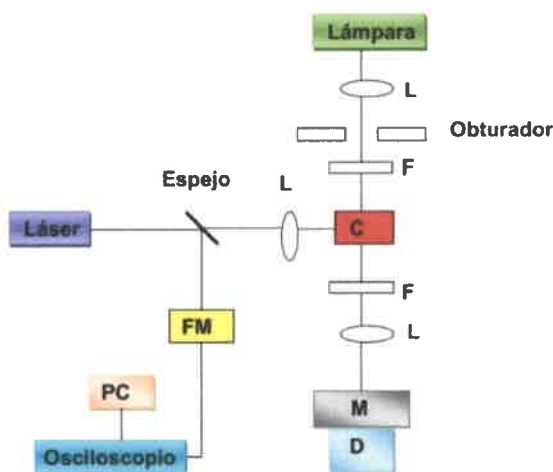
a) Laser Flash Fotólisis

➤ Fundamentos

La importancia de esta técnica reside en la observación directa de especies intermediarias de corta vida, pudiéndose obtener espectros transitorios y sus decaimientos.¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ Las especies transitorias que son generadas mediante la excitación

de la muestra por un pulso laser, pueden ser: tripletes, iones radicales, especies zwitterionicas etc.

En esta técnica la muestra es irradiada con un pulso de luz de alta intensidad (10^{20} fotones) para poblar el estado triplete vía entrecruzamiento de sistema desde el primer estado excitado singlete. Las moléculas en el estado triplete (u otros estados excitados intermediarios) son detectadas por una segunda fuente de luz (luz de prueba). Dicha luz provoca la promoción a niveles de energía superior de las especies formadas y se detecta dicha absorción, antes de volver al estado fundamental. El cambio de la densidad óptica debido a las especies transitorias puede ser monitoreado en función del tiempo a una longitud de onda en particular seleccionada o su variación en función de la longitud de onda con un monocromador ubicado en el camino óptico de la luz de prueba entre la muestra y el detector. Este tipo de sistema se ilustra en el **ESQUEMA 8**.



ESQUEMA 8: Diagrama de bloques del equipo de láser flash fotólisis. FM: fotomultiplicador ("trigger"); L: lentes; F: filtros; C: porta celda para la muestra; M: monocromador; D: detector; PC: computadora.

Los cambios temporales de absorción de la luz de prueba son detectados por un fotodetector de rápida respuesta. Dichos detectores generan una señal eléctrica proporcional a transmitancia del transitorio de la muestra que es digitalizada y procesada para convertirla en señales de absorbancia.

Las experiencias de absorción de transitorios en escala de microsegundo fueron registrados con excitación procedente de un oscilador paramétrico óptico bombeado por el tercer armónico del láser Nd: YAG (Ekspla NT342B). El ancho de pulso fue de 4-5 ns con una velocidad de repetición de 10 Hz.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

La conversión de la señal eléctrica a valores de absorbancia se realiza de acuerdo a la ley de Lambert y Beer, la relación entre la absorbancia y transmitancia a una dada longitud de onda está dada por la **ECUACIÓN 13**:

$$A_t = \log I_t/I_0 \quad \text{ECUACIÓN 13}$$

Teniendo en cuenta los parámetros experimentales medidos y la ley de Beer, la absorbancia de una especie transitoria en función de la longitud de onda y a un dado tiempo, se puede calcular mediante la **ECUACIÓN 14**:

$$A_\lambda = \log I_t/I_0 = \epsilon_\lambda bc \quad \text{ECUACIÓN 14}$$

Donde I_t : es la intensidad de luz transmitida traducida a unidades de potencial (mV)

I_0 : es la intensidad de luz incidente (mV)

ϵ_λ : es el coeficiente de extinción molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b : es el paso óptico del haz a través de la muestra (cm)

c : es la concentración molar de la especie transitoria (M)

El análisis de los datos de absorción de transitorios para el SM-II fue llevada a cabo utilizando el programa¹⁹³ ASUFIT. En resumen, el programa produce espectros asociados a decaimientos (DAS, por sus siglas en inglés, Decay Associated Spectra) a partir del ajuste simultáneo de las trazas cinéticas de absorción transitoria en un intervalo de longitudes de ondas tal como se describe en la **ECUACIÓN 15**:

$$\Delta A(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n A_i(\lambda) e^{(-t/\tau_i)} \quad \text{ECUACIÓN 15}$$

Donde, $\Delta A(\lambda, t)$ es el cambio de absorción observado a una dada longitud de onda al tiempo t , y n es el número de componentes cinéticas utilizadas en el ajuste. Una gráfica de $A_i(\lambda)$ en función de la longitud de onda es llamado espectro asociado al decaimiento

(DAS) y representa la amplitud del espectro de la i -enésima componente cinética, la cual tiene un tiempo de vida de τ_i .

Las amplitudes en DAS pueden ser interpretadas de acuerdo a varios fenómenos:

Fenómenos causantes de *Amplitudes Positivas*:

- Decaimiento de absorción transitoria (asociado a la desaparición de una especie que absorbe)
- Crecimiento de emisión-estimulada (asociado a la formación de una especie que emite). En medidas ΔA los fenómenos de emisión (fluorescencia o fosforescencia) se manifiestan como $\Delta A < 0$. La emisión-estimulada se produce debido a que el haz de prueba es intenso y coherente.
- Crecimiento de fotoblanqueo (asociado a la desaparición de absorción del estado fundamental)

Fenómenos causantes de *Amplitudes Negativas*:

- Crecimiento de absorción transitoria (asociado a la formación de una especie que absorbe).
- Decaimiento de emisiones estimuladas (asociado a la desaparición de una especie que emite).
- Decaimiento de fotoblanqueo (asociado a la recuperación de absorción del estado fundamental)

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Los espectros transitorios para el estudio del perileno A y B en el SM-II fueron obtenidos bajo excitación a 440 nm y 660 nm respectivamente. La concentración de los colorantes utilizados para esta experiencia fue del orden de 3×10^{-6} M.

Para las experiencias de laser flash fotólisis las soluciones fueron desoxigenadas por burbujeo de argón.

b) *Pump probe*

➤ *Fundamentos*

El método utilizado, de "bombeo-sondeo" o "pump-probe" consiste en hacer incidir sobre la muestra a estudiar un pulso de luz ultra-rápido del orden de los 100 fs. La absorción de este pulso (pump) por la muestra genera estados electrónicos excitados que evolucionan en función del tiempo a través de diversos procesos fisicoquímicos. Transcurrido un cierto tiempo de retardo, un segundo pulso (probe) de luz blanca, con resolución temporal igual al primero, sensa por medio absorción la evolución de estados de la muestra. Controlando el retardo entre ambos pulsos es posible entonces medir la variación en la absorción de la muestra en función del tiempo luego de una fuerte excitación óptica de la muestra. El **ESQUEMA 9** muestra el diagrama simplificado de un equipo de pump-probe. Los haces laser que provén ambos pulsos (pump -rojo- y probe -verde-) deben coincidir espacialmente en un punto de la muestra. El control del retardo entre pulsos (pump y probe) se realiza mediante una línea de retardo óptico (LRO). Dicha línea consta de un espejo retroreflector (ER) móvil que al desplazarse modifica la distancia recorrida por uno de los haces (generalmente el pump) relativa al punto espacial donde coinciden (se solapan) ambos haces (S). Por otro lado la distancia recorrida por el haz restante (generalmente el probe) permanece constante. Los cambios relativos de distancia recorrida generan un desfase temporal de los pulsos (en el punto S) y por lo tanto el control de dichos cambios permite controlar el retardo entre pulsos (Δt). El movimiento del retroreflector se realiza mediante una plataforma mecánica automatizada con resolución de desplazamiento (Δx) menor a 0,01 mm. Estimando la velocidad de la luz como $\sim 3 \times 10^8$ m/s se deduce que para $\Delta x < 0,01$ mm se obtiene una resolución temporal Δt menor a 30 fs.

Las medidas de absorción de transitorios de los sistemas conteniendo perilenos en micelas inversas de AOT conteniendo TiO_2 en su interior (SM-II) en escalas del femtosegundo al nanosegundo fueron adquiridos con una fuente de laser pulsado y una configuración óptica “pump-probe”. Los pulsos laser de 100 fs a 800 nm fueron generados a partir de un amplificador (Millennia/Tsunami/Spitfire (Ti-Za), Spectra Physics). Parte de la energía del pulso laser fue enviada a través de una línea de retardo óptico y centrada en una placa de zafiro de 2 mm para generar un continuo de luz blanca como haz de prueba. El resto de la energía del pulso fue utilizada para bombear un amplificador paramétrico óptico (OPA) para generar pulsos de excitación a diferentes longitudes de onda, la cual fue modulada utilizando un “chopper” mecánico. La intensidad de excitación fue ajustada utilizando un filtro de densidad neutra continuamente variable. El haz de prueba fue enviado a través de un monocromador (SP150, ActionRes.Corp.), registrado por un diodo detector (modelo 2032, New Focus Inc.) y analizado por un integrador de período selectivo (SR250 boxcard averager, Stanford Research Systems).

➤ *Adquisición y análisis de datos*

El análisis de los datos de absorción de transitorios para el SM-II fue llevado a cabo utilizando el programa¹⁹³ ASUFIT. En resumen, el programa produce espectros asociados a decaimientos (DAS, por sus siglas en inglés, Decay Associated Spectra) a partir del ajuste simultáneo de las trazas cinéticas de absorción transitoria en un intervalo de longitudes de ondas tal como se describió en la ECUACIÓN 15.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Los espectros transitorios para el estudio del perileno A en el SM-II fueron obtenidos bajo excitación a 460 nm. La concentración del colorante utilizado para esta experiencia fue del orden de 1×10^{-6} M. Estas experiencias fueron realizadas en el Centro de Bioenergía y Fotosíntesis del Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Arizona (Arizona State University, Tempe, Arizona, United States).

IV.2.7. Espectroscopia de emisión de fluorescencia. Medidas es estado estacionario

Los espectros de fluorescencia se obtuvieron con un espectrofluorómetro *Horiba Fluoromax-4* o con un equipo *SpexFluoromax* equipado con software DM 3000 3.2.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

Para el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_f) para las NPs de F8BT en agua se llevó a cabo a partir de la ECUACIÓN 16.

$$\frac{\phi_{f,NP}}{\phi_{f,R}} = \frac{(1-10^{-(Abs_R)}) \int Emis_{NP} \eta_{NPs}^2}{(1-10^{-(Abs_{NPs})}) \int Emis_R \eta_R^2} \quad \text{ECUACIÓN 16}$$

Donde Abs, corresponde al valor de absorbancia a una longitud de onda determinada (490 nm); $\int Emis$ es la integral del espectro de emisión (en función de la frecuencia) y η el índice de refracción del solvente. Los subíndices R y NPs corresponden al fluoróforo de referencia (en este caso Rodamina-B) y a las nanopartículas, respectivamente. La concentración de NPs utilizada fue de 1.2 mg/L.

Las intensidades de fluorescencia de dos muestras cuyas intensidades se desea comparar fueron corregidas por la cantidad de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación a través de ECUACIÓN 17; donde A y B corresponde a las diferentes muestras cuya intensidades se desea comparar¹⁰⁴.

$$\% \text{ Desactivación} = [1 - (I_{B,corr}/I_{A,corr})] * 100 \quad \text{ECUACIÓN 17}$$

Dónde:

$$I_{A,corr}(\lambda_{em}) = \left(\frac{Abs_B(\lambda_{ex})}{Abs_A(\lambda_{ex})} \right) I_{A,obs}(\lambda_{em}) \cdot 10^{\left(\frac{Abs_A(\lambda_{ex}) + Abs_A(\lambda_{em})}{2} \right)}$$

$$I_{B,corr}(\lambda_{em}) = I_{B,obs}(\lambda_{em}) \cdot 10^{\left(\frac{Abs_B(\lambda_{ex}) + Abs_B(\lambda_{em})}{2} \right)}$$

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

A menos que se especifiquen otras condiciones los espectros de emisión y excitación fueron adquiridos en soluciones diluidas ($Abs_{máx} < 0.1$) utilizando los

siguientes parámetros: idénticas aperturas correspondientes a 2 nm (en la dimensión espectral) en las rendijas de los monocromadores de excitación y de emisión, tiempos de integración de 0.1 s por punto y fueron corregidos por la respuesta espectral del instrumento.

A menos que se indique lo contrario, los espectros de emisión fueron tomados en celdas de fluorescencia, con 1 cm de paso óptico, a temperatura ambiente y excitando a longitudes de onda del máximo de absorción.

IV.2.8. *Espectroscopia de emisión. Medidas resueltas en el tiempo*

➤ *Fundamentos*

La espectroscopia de fluorescencia resuelta en el tiempo, es el estudio de procesos dinámicos en materiales o compuestos por medio de determinaciones de intensidades de fluorescencia (cuentas) en función del tiempo. En otras palabras, la fluorescencia de una muestra es obtenida en función de tiempo después de la excitación por un flash o pulso de luz (de alta intensidad y corta duración), como se observa en la **FIGURA 9**, donde la línea verde representa el pulso de excitación y la línea de color rojo corresponde al decaimiento de la emisión en el tiempo del fluoróforo excitado. Con la ayuda de un pulso laser, es posible estudiar los procesos que ocurren en escala de tiempo tan cortos como 10^{-12} segundos (picosegundos, ps).

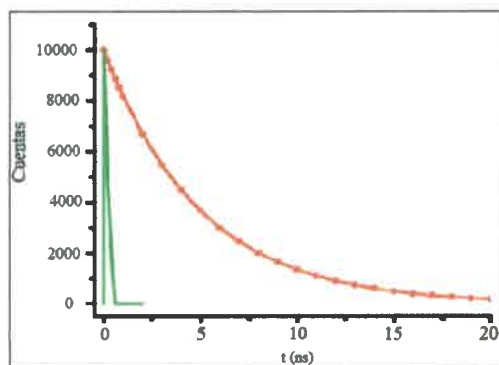
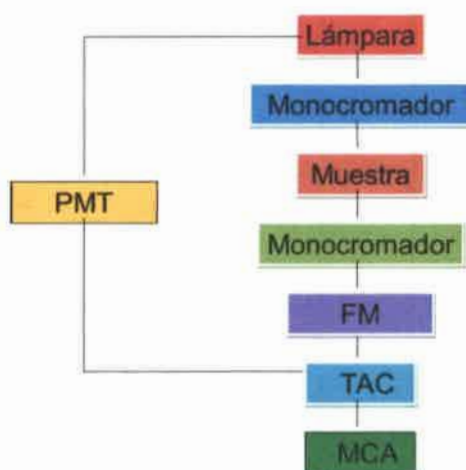


FIGURA 9: *Medida de fluorescencia resuelta en el tiempo (rojo) y el pulso del láser (verde)*¹⁰⁵.

El tiempo de vida de una molécula excitada (τ) es el promedio del tiempo en que las moléculas se mantienen en el estado excitado antes de decaer a su estado fundamental.

Debido a que τ es muy sensible al entorno inmediato de la molécula, la fluorescencia resuelta en el tiempo proporciona mucha información sobre el entorno del fluoróforo. Además, muchos procesos que ocurren en sistemas macromoleculares o en nanopartículas, como la difusión rotacional o la desactivación de fluorescencia dinámica, ocurren en la misma escala de tiempo que el decaimiento de la fluorescencia. Así, esta técnica puede ser utilizada para obtener información sobre el entorno del fluoróforo/sistema.



ESQUEMA 10: Diagrama de bloques de un instrumento para conteo de fotón único (TC-SPC). PMT: tubo fotomultiplicador, FM: multiplicador de largada, TAC: convertor de tiempo a amplitud, MCA: analizador multicanal.

El decaimiento de fluorescencia de un fluoróforo en un sistema homogéneo, generalmente, presenta un solo tiempo de vida (ajuste monoexponencial); sin embargo para sistemas heterogéneos los ajustes de los decaimientos pueden ser multiexponenciales, indicando que los fluoróforos emiten desde entornos distintos que afectan la velocidad de transición del estado excitado al fundamental¹⁹⁰⁻¹⁹².

Para la determinación de tiempos de vida (o parámetros de decaimiento) de fluorescencia en el intervalo de unos pocos picosegundos hasta microsegundos la técnica más difundida actualmente es el conteo de fotón único con correlación temporal (TC-SPC por sus siglas en inglés, *Time Correlated Single Photon Counting*). Esta técnica se basa en el hecho de que la probabilidad de detectar un solo fotón a un tiempo “t” después del pulso de excitación es proporcional a la intensidad de fluorescencia a dicho tiempo. El mecanismo de funcionamiento de la técnica se puede describir brevemente de la siguiente forma: la muestra es excitada por un pulso de luz y se

registra el tiempo de retardo (relativo a dicho pulso) en que un fotón es emitido por la muestra. El proceso se repite un gran número de veces y de esta forma se genera un histograma con los tiempos registrados, el cual corresponde a la curva de decaimiento de la intensidad de fluorescencia. El **ESQUEMA 10** muestra un diagrama de bloque de un equipo convencional de TC-SPC.

Las determinaciones de tiempos de vida de fluorescencia del SM I y III se realizaron con un equipo de Conteo de Fotón Único (TC-SPC) *Edinburgh Analytical Instruments FL-900 CDT*. Equipado con diodos pulsados emisores de luz (LEDs, *PicoQuant*) con emisión a distintas longitudes de onda. El diodo utilizado en cada experimento particular se seleccionó para maximizar la cantidad de fotones absorbidos por la muestra en base al espectro de absorción del fluoróforo en estudio. El ancho de pulso típico para dichos diodos es de ~ 0.3 ns.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

Con el fin de no considerar el aporte de la señal de excitación, la función respuesta obtenida debe ser corregida (*deconvolucionada*). El perfil temporal de los pulsos de excitación es registrado bajo las mismas condiciones reemplazando la muestra con una solución dispersante de luz, por ejemplo Ludox (silica coloidal)¹⁰⁵ y detectando la luz dispersada ajustando el monocromador de emisión a la misma longitud de excitación.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Para determinar el tiempo de vida de las NPs poliméricas del SM-III se utilizaron soluciones de 1.2 mg/L de las NPs en agua y se colocaron en una celda de fluorescencia sellada con un septum que permite la inyección de gases (Ar) para el purgado.

Los *DAS* para el estudio de los perilenos A y B en el SM-II fueron obtenidos bajo excitación a 480 nm y 640 nm respectivamente. La concentración de los colorantes utilizados para esta experiencia fue del orden de 6×10^{-6} M. El ajuste de los decaimientos de luminiscencia resueltos en el tiempo fue realizado optimizando los valores de Chi cuadrado para obtener los parámetros.

Otra determinación resuelta en el tiempo que se realizó, fue la observación de la emisión de O_2 ($^1\Delta_g$) generado por las NPs de F8BT. La misma fue detectada a 1275 nm

bajo excitación de NPs poliméricas de una concentración de 12 mg/L tanto en agua deuterada como acetonitrilo. Dicha detección fue realizada con un tubo fotomultiplicador extendido al IR (PMT Hamamatsu (H10330-45)) acoplado a un fluorómetro FL3 Horiba-Jobin Yvon. La muestra de NPs fue excitada con una lámpara de xenón operando en modo continuo.

IV.2.9. Anisotropía de fluorescencia en estado estacionario

➤ Fundamentos

El concepto de anisotropía nace del hecho de que si se excita con luz polarizada una muestra que presenta fluorescencia, la luz emitida por la misma, también estará polarizada. Esta polarización es el producto de la fotoselección de los fluoróforos de acuerdo a su orientación relativa a la dirección de la excitación polarizada. La fluorescencia polarizada puede ser disminuida (depolarizada) por un número de fenómenos, cuya importancia relativa reside en la muestra en estudio. Entre las diferentes causas, cabe mencionar:

- La absorción (selección de dipolos excitables).
- La difusión rotacional de los fluoróforos (cambio de orientación del fluoróforo durante el tiempo de vida de su estado excitado). Depende de la viscosidad del solvente y del tamaño y forma del fluoróforo.
- El ángulo entre el dipolo de absorción y el dipolo de emisión (intrínseco del fluoróforo).
- Rotación Browniana de la molécula (agitación aleatoria de las moléculas). Se puede evitar trabajando en soluciones de alta viscosidad.
- Reabsorción de la luz emitida (depende de la concentración de mismo y del grado de superposición entre su espectro de absorción y emisión, corrimiento de Stokes).
- Transferencia de energía entre fluoróforos (depende de la concentración del fluoróforo o de las características del sistema en el caso de moléculas multicromofóricas).

Las medidas de polarización o anisotropía revelan información sobre el desplazamiento angular del fluoróforo, el cual ocurre entre la absorción y posterior emisión de un fotón. Este desplazamiento angular depende de la magnitud y grado de

difusión rotacional durante el tiempo de vida en el estado excitado. Estos movimientos difusivos a su vez dependen de la viscosidad del solvente y del tamaño y forma de las especies difusivas.

Mediante esta técnica, la muestra es excitada con luz polarizada verticalmente a través de un polarizador de excitación, el vector eléctrico de la excitación es alineado paralelo al eje Z y se mide la intensidad de la emisión a través de un polarizador observador (**FIGURA 10**). Cuando el polarizador observador es orientado paralelo ($//$) a la dirección del polarizador de excitación la intensidad observada es $I_{//}$. Por otro lado, cuando el polarizador es perpendicular (\perp) a la excitación, la intensidad es llamada I_{\perp} . Una vez medidas todas las intensidades ($I_{//}, I_{\perp}$), se define r . La **ECUACIÓN 18** muestra la definición de la medida de anisotropía.

$$r = \frac{(I_{//} - I_{\perp})}{(I_{//} + 2I_{\perp})} \quad \text{ECUACIÓN 18}$$

Para luz completamente polarizada $I_{\perp} = 0$ y $r = 1$. Este valor se encuentra generalmente para luz de excitación que es dispersada en la muestra y pasa a través del polarizador observador. Para muestras en solución, nunca se observara un valor de r igual a uno, los valores medidos siempre son menores, debido a la dependencia angular de la fotoselección. Para emisión totalmente depolarizada $I_{//} = I_{\perp}$ y $r = 0$.

Existen distintos formatos experimentales para medir anisotropía, el formato L, donde un único canal de emisión es usado y el formato T, en el cual el componente paralelo y perpendicular son medidos en canales separados. El método de formato L es el más usado debido a que la mayoría de los fluorómetros tienen un solo canal de emisión (**FIGURA 10**).

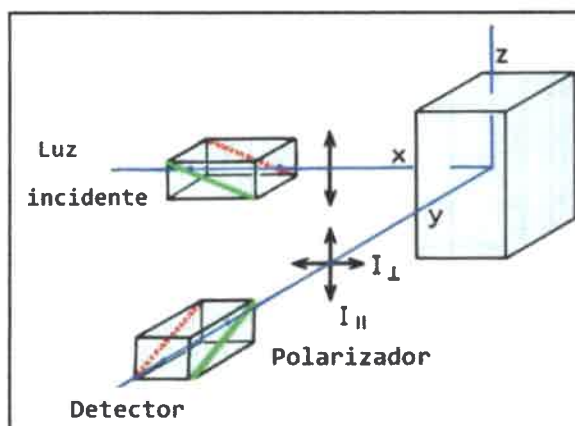


FIGURA 10: Esquema del método en formato L, para medidas de Anisotropía¹⁰⁵.

Los posibles valores de anisotropía varían entre $-0,2 \leq r_0 \leq 0,4$. Estos presentan los valores mínimo y máximo, para un fluoróforo presente en una solución diluida y vitrificada, en cuyo caso los valores de polarización dependen de la diferencia de dirección entre los dipolos entre el estado fundamental y excitado; además de la fotoselección.

Las medidas de Anisotropía de fluorescencia estacionaria fueron realizadas con un espectrofluorómetro *Horiba FluoroMax®-4* con sistema de polarización automatizado. El formato L, es el formato utilizado para las medidas de anisotropía en estado estacionario.

➤ *Adquisición, análisis de datos preparación de muestra y otros detalles experimentales*

A menos que se especifiquen otras condiciones los valores de anisotropía de fluorescencia fueron típicamente adquiridos en soluciones diluidas ($Abs_{m\acute{a}x} < 0.1$) utilizando los siguientes parámetros: idénticas aperturas correspondientes a 2 nm (en la dimensión espectral) en las rendijas de los monocromadores de excitación y de emisión, tiempos de integración de 0.1 s por punto. El valor de r fue obtenido tomando intensidad de fluorescencia entre 1×10^4 y 1×10^6 cuentas por segundo (cuentas/s) en una zona determinada. Estas medidas fueron promediadas en la región de interés (generalmente ± 5 nm respecto al máximo de emisión).

IV.2.10. Anisotropía de fluorescencia resuelta en el tiempo

➤ *Fundamentos*

A diferencia de la anisotropía en estado fundamental que utiliza luz continua como fuente de excitación y solo brinda información cualitativa sobre la movilidad del fluoróforo; la anisotropía de fluorescencia resuelta en el tiempo es obtenida luego de un pulso de excitación y da información sobre la difusión rotacional y restricciones del ambiente en el cual se encuentra el fluoróforo. A diferencia de las determinaciones estáticas que utiliza polarizaciones ortogonales; la anisotropía resuelta en el tiempo utiliza polarizaciones en ángulo mágico. Los decaimientos de la anisotropía pueden ser medidos usando el método en dominio de tiempo o de frecuencia.

Luego de la excitación con luz pulsada, el decaimiento de la anisotropía para una esfera viene dado por (ECUACION 19):

$$r(t) = r_0 e^{-t/\theta}$$

ECUACIÓN 19

donde r_0 es la anisotropía a $t = 0$, y θ es el tiempo de correlación rotacional de la esfera. Este tiempo está relacionado al movimiento de rotación del fluoróforo durante el tiempo de vida del mismo en su estado excitado.

Las determinaciones de tiempos de vida de fluorescencia del SM-II se realizaron con un equipo de Conteo de Fotón Único (TC-SPC) construido artesanalmente en la Universidad de Arizona, a cargo de los doctores Ana y Thomas Moore. La fuente de excitación utilizada fue un láser de fibra supercontinuo basado en un láser de fibra de bloqueo de modo pasivo y un generador supercontinuo en fibras de cristal de alta no-linealidad (Fianium SC450). El láser provee de pulsos de 6 ps con una velocidad de repetición variable entre 0.1 y 40 MHz. La salida del láser se envió a través de un filtro sintonizable acústico-óptico (Fianium AOTF) para obtener pulsos de excitación en la longitud de onda deseada. La emisión de fluorescencia fue colectada a 90° y detectada utilizando un monocromador de doble rejilla (Jobin-Yvon, Gemini-180) y un tubo fotomultiplicador de tipo placa microcanal (Hamamatsu R3809U-50). El polarizador de emisión se utilizó en posición de ángulo mágico ($54,7^\circ$) relativo al polarizador de excitación que se ubica en posición vertical. La adquisición de los datos se realizó usando una tarjeta de conteo de fotón único (Becker-Hickl, SPC-830). La señal de la lámpara tiene un ancho de altura media de ~ 50 ps, medida a partir de la dispersión de la muestra a la longitud de onda de excitación.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

Los datos fueron analizados a partir de un ajuste global como una suma de los decaimientos exponenciales incluyendo la deconvolución de la lámpara utilizando un software¹⁹³ “ASUFIT” desarrollado a través de MATLAB.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Las medidas de anisotropía de fluorescencia resueltas en el tiempo se llevaron a cabo en diferentes entornos; heptano, micelas de AOT-heptano a $W_0 = 1$ y éstas últimas conteniendo NPs de TiO_2 en su interior.

La concentración de los colorantes utilizados para esta experiencia fue del orden de 6×10^{-6} M.

IV.2.11. Detección de Moléculas/NPs individuales

➤ *Fundamentos*

La Espectroscopia de Molécula Individual (*Single Molecule Spectroscopy*, SMS) es una técnica de gran utilidad ya que provee información sin precedentes, sobre todo en sistemas complejos y/o heterogéneos, donde las moléculas que componen el sistema en estudio pueden, en un instante dado, estar presentes en diferentes conformaciones, experimentar diversas interacciones con su entorno o encontrarse en etapas diferentes de algún proceso dinámico. En mediciones convencionales, se examina un conjunto de moléculas y se obtiene el valor medio correspondiente a esa gran cantidad de copias (probablemente idénticas) de la molécula de interés. Por el contrario, la técnica SMS examina las moléculas de a una, evita el promedio del conjunto y brinda acceso a la distribución real de los valores para un parámetro experimental (es decir, la función de densidad de probabilidad). Naturalmente, la distribución contiene más información que el valor medio solamente.

La SMFS es una de las técnicas SMS más difundidas para el estudio de sistemas complejos. Como la fluorescencia es un fenómeno muy rápido el monitoreo de fluorescencia permite seguir movimientos e interacciones de moléculas individuales, lo que nos da la posibilidad de ver moléculas en “acción”.

En esta tesis se utilizó la técnica SMS-EC para estudiar procesos de transferencia de carga en SM-I (compuesto por NPs de MEH-PPV dopadas con NPs de

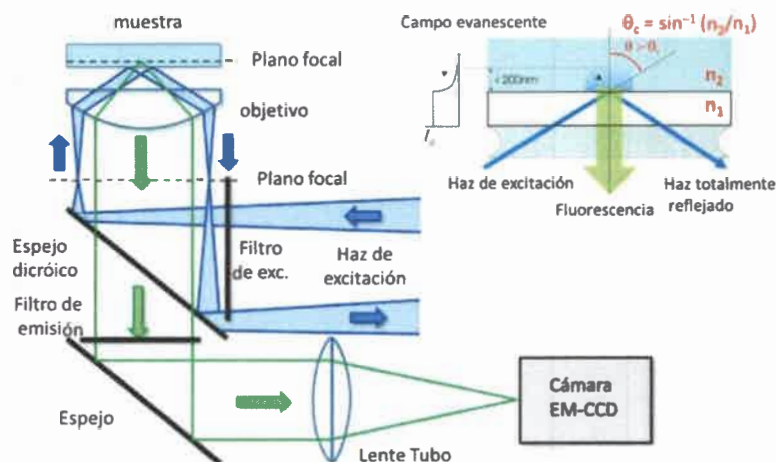
TiO₂). Dichos estudios se realizaron durante una estadía científica en el laboratorio del Prof. Gonzalo Cosa en la Universidad de McGill (Canadá). El equipo utilizado consta de: microscopio óptico invertido comercial (Olympus IX70) equipado con: video cámara EM-CCD (Roper Scientific, Cascade 512), laser de ion argón (Spectra-Physics, 177-G02) y potencióstato (CH Instruments, Inc.) El microscopio fue utilizado para tomar imágenes de fluorescencia de campo amplio en modalidad TIRF a través de un objetivo x60, NA=1,4 (Olympus). La intensidad de excitación utilizada fue típicamente de 300 mW/cm² en la línea espectral 488 nm.

Los estudios de procesos fotofísicos en SM-III utilizando la técnica SMFS se realizaron en el Laboratorio de Microscopia Óptica Avanzada de la UNRC, construido durante el desarrollo de esta tesis. El microscopio utilizado es de construcción artesanal, fue ensamblado sobre un banco óptico Thorlabs y opera en modo de campo amplio TIRF. El equipo cuenta con: cámara EM-CCD (Andor, iXonEM+ 897), laser de ion-Argón (Modu-Laser, Stellar Pro L 300), dicróica (Semrock, Di01-R488-25x36), filtro de emisión (Semrock, BLP01-458R-25), lente objetivo 60X (Nikon, CFI Apo TIRF 60X Oil NA=1,49), lente tubo (Nikon, ITL200 # Thorlabs). La intensidad de excitación utilizada fue típicamente de 50 mW/cm² en la línea espectral 458 nm.

➤ *Adquisición y análisis de datos*

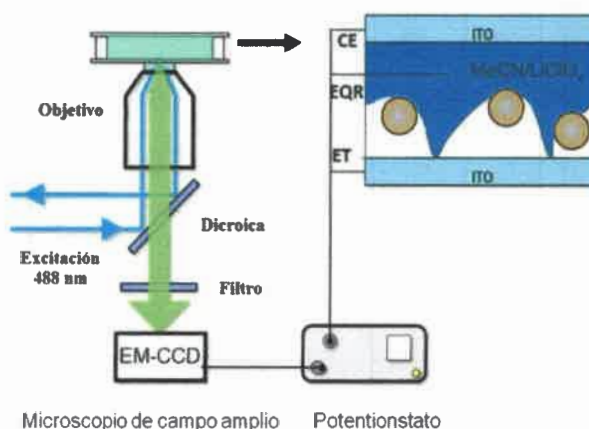
Existen diversos esquemas instrumentales para estudiar la fluorescencia de moléculas/partículas individuales. En esta tesis se utiliza un esquema experimental en el que las moléculas/partículas fluorescentes son fijadas sobre un sustrato de manera tal que su concentración superficial sea suficientemente baja (<1partícula/micrometro²) como para permitir la resolución óptica de moléculas/partículas individuales. Dichas muestras son estudiadas en microscopios invertidos de fluorescencia de campo amplio (ver **ESQUEMA 11**). Como fuente de excitación se utilizan generalmente láseres continuos de emisión estabilizada y bajo ruido. En muchos casos la excitación óptica de la muestra se realiza en modalidad de Reflexión Total Interna (Total Internal Reflection Fluorescence, TIRF). En esta modalidad el haz laser es enfocado en el plano focal posterior del lente objetivo e introducido en el mismo en una posición paralela al eje central y desplazada hacia la periferia de manera tal que al salir del objetivo el haz se encuentre colimado e incida sobre el cubre objetos en un ángulo superior al ángulo crítico de acuerdo a la ley de Snell (**ESQUEMA 12**). De esta forma el haz es totalmente

reflejado en la superficie superior del cubre objeto generando una onda de excitación óptica evanescente que se traslada en dirección paralela al plano de la muestra y cuya intensidad decae exponencialmente desde la interface vidrio/muestra logrando una muy pequeña distancia de excitación efectiva ($\sim 300\text{nm}$). Esta cualidad de la configuración TIRF resulta en una reducción significativa del volumen de excitación efectivo logrando mejor contraste de imagen. La selección espectral de la señal de fluorescencia de interés y la remoción de señales espurias o de fondo es crítica y se realiza mediante espejos dicróicos y filtros ópticos especializados. El direccionamiento del haz de excitación y la recolección de fluorescencia es realizada con lentes objetivos de alta magnificación y gran apertura numérica. La formación de imágenes de fluorescencia se realiza mediante un lente tubo acoplado a una video cámara ultrasensible (de multiplicación de electrones, EM-CCD) capaz de detectar fotones individuales. Bajo estas condiciones las imágenes obtenidas muestran puntos fluorescentes independientes que corresponden a moléculas/partículas individuales. El tamaño de dichos puntos fluorescentes está dado por el límite espacial de resolución óptica ($\sim 300\text{nm}$ para emisiones centradas a longitudes de onda de $\sim 600\text{nm}$). Si bien dichos puntos fluorescentes NO brindan información sobre el tamaño y forma de las moléculas/partículas cuando estas son menores a 300nm , las variaciones temporales en su intensidad, espectro y/o polarización de fluorescencia brindan información sobre los procesos fotofísicos o fotoquímicos que ocurren en dichas moléculas/partículas. La intensidad de emisión en función del tiempo (I_f , trayectoria de intensidad de fluorescencia en función de tiempo) puede ser determinada independientemente para cada punto fluorescente (molécula/partícula individual) utilizando programas especializados para análisis de imágenes.



ESQUEMA 11: Diagrama esquemático del microscopio invertido de fluorescencia en modo de reflexión interna total (TIRF) y ampliación de la zona donde incide el haz de excitación.

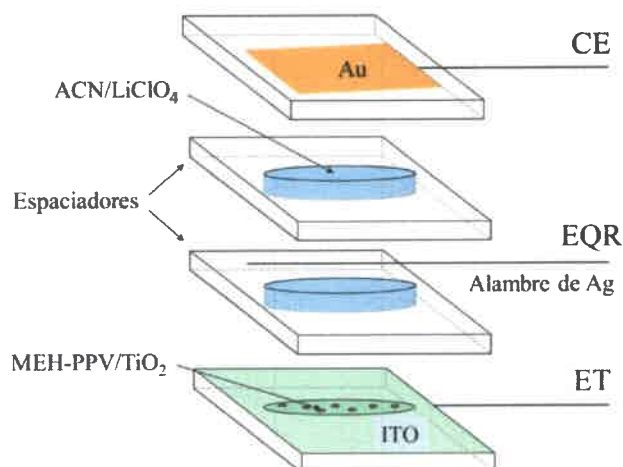
En particular la técnica de espectro-electroquímica de fluorescencia de moléculas/partículas individuales (*Single Molecule Spectro-ElectroChemistry*, SMS-EC) es una variación de la técnica SMFS que puede ser utilizada para monitorear indirectamente procesos de transferencia de carga que ocurren en moléculas/partículas individuales¹⁹⁴. La técnica se basa en el hecho que en términos generales los procesos de oxidación/reducción electroquímica afectan significativamente la fluorescencia de moléculas/partículas individuales y por tanto el monitoreo de la fluorescencia permite determinar indirectamente el estado de redox de dichas moléculas/partículas. Para permitir el control de los procesos redox las moléculas/partículas a estudiar se fijan sobre un electrodo de trabajo (ET) transparente o semitransparente dentro de una celda electroquímica. La colección de imágenes fluorescentes se sincroniza con un potenciostato conectado a la celda y luego las imágenes son analizadas para construir trayectorias de intensidad de fluorescencia de moléculas individuales en función del tiempo ($I_f(t)$) [o del potencial aplicado ($I_f(V)$)]. Dichas trayectorias pueden categorizarse en subgrupos en función a criterios definidos y presentarse como trayectorias individuales o como trayectorias promedio de cada subgrupo. Para producir trayectorias promedio la intensidad de cada trayectoria individual es primero normalizada a su valor a $t=0s$.



ESQUEMA 12: Diagrama esquemático del microscopio de campo amplio y montaje experimental de la técnica SMS-EC.

➤ *Preparación de muestra y otros detalles experimentales*

El **ESQUEMA 13** muestra los componentes y la forma de ensamblado de la celda espectro-electroquímica usada en la técnica SMS-EC. El electrodo de trabajo (ET) es un electrodo ITO previamente limpiado por sucesivos lavados con acetona, tricloroetileno y metanol. Posterior a estos se realizó un tratamiento de plasma que ayuda a fijar las partículas sobre el electrodo. Sobre dicho electrodo se deposita la muestra mediante el método de *spin-coating* (a 3000 rpm durante 60 s con una aceleración de $\sim 75 \text{ rad/s}^2$) a partir de una solución acuosa de NPs híbridas que contenían la misma relación en peso tanto del polímero como del óxido semiconductor (1:1) fueron diluidas un millón de veces (de manera de obtener resolución de molécula-partícula individual). El contra electrodo (CE) se fabricó por evaporación térmica de capas consecutivas delgadas de cromo (15 nm) y oro ($\sim 70 \text{ nm}$) sobre un cubreobjetos de vidrio utilizando una máscara hecha a medida. Dos separadores de silicona se utilizan para sostener el electrodo cuasi-referencia alambre de plata (EQR) y crear una cámara entre los electrodos de trabajo y de referencia. Dicha cámara se llena con solución de LiClO_4 0,1 M en acetonitrilo. Las conexiones eléctricas a los tres electrodos se hicieron utilizando pintura de plata y alambres de cobre.



ESQUEMA 13: Armado de celda electroquímica para SMF-EC

IV.2.12. Detecciones electroquímicas

a) Electrodo específico de O_2 ($^3\Sigma_g^-$)

El microelectrodo de oxígeno es un electrodo basado en el modelo de Clark. El sistema consiste en una celda polarográfica de dos electrodos, una membrana permeable al oxígeno y un electrolito. Los electrodos están conformados por un ánodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y un cátodo de platino (Pt) u oro (Au). Un electrolito conteniendo cloruro de potasio une el ánodo con el cátodo. De esta manera el oxígeno difunde a través de la membrana permeable hacia el interior del electrodo donde se producen las siguientes reacciones:



El flujo de iones genera una diferencia de potencial que es traducida a partes por millón (ppm) de oxígeno disuelto.

Las medidas de consumo de oxígeno se llevaron a cabo con un microelectrodo LAZAR modelo DO-166 MT-1.

La determinación del consumo de oxígeno se realizó a fin de estudiar el mecanismo de sensibilización de las NPs poliméricas de F8BT en agua. Para ello se midió la cinética de oxidación fotosensibilizada de un atrapador específico de O_2 ($^1\Delta_g$) (furfuril alcohol) midiendo el consumo de oxígeno disuelto en solución durante

fot irradiación selectiva de las NPs. El furfúil alcohol (FFA) reacciona con O_2 ($^1\Delta_g$) según el mecanismo mostrado en la **FIGURA 11** consumiendo O_2 ($^3\Sigma_g^-$) en el proceso¹⁹⁵. La concentración de oxígeno disuelto fue seguida potenciométricamente mediante un microelectrodo específico y registrando los cambios en la concentración de O_2 ($^3\Sigma_g^-$) en función del tiempo de irradiación. Las concentraciones de NPs y FFA utilizada fueron de 12 mg/L. y 5×10^{-4} M respectivamente.

La calibración del microelectrodo se efectuó usando agua equilibrada con aire y se realizó sistemáticamente antes de cada experiencia.

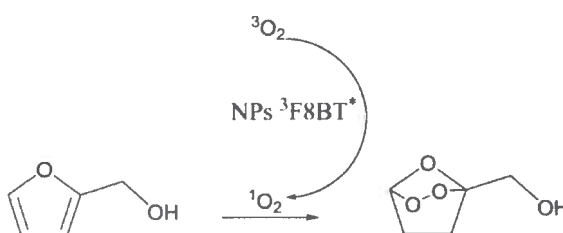


FIGURA 11: *Reacción de oxidación de FFA en presencia de O_2 ($^1\Delta_g$)*

b) *Voltametría cíclica*

Las propiedades electroquímicas de los compuestos utilizados se llevaron a cabo a través de la utilización de Voltametría Cíclica (CV). Dicha técnica fue utilizada para poder caracterizar los procesos electroquímicos y conocer los potenciales redox. Estas medidas se llevaron a cabo en un potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments, utilizando una celda convencional de tres electrodos; un electrodo de trabajo de platino circular de $0,204 \text{ cm}^2$ de área, el cual fue previamente pulido con alúmina y colocado en un baño de ultrasonido por 5 minutos, primero con agua y luego con acetona. Como contraelectrodo se utilizó un alambre de Platino de gran área con respecto al electrodo de trabajo y un alambre de plata como electrodo de cuasireferencia.

Se realizaron barridos cíclicos de potencial en la ventana electroquímica del sistema solvente-electrolito soporte a fin de descartar posibles interferentes electroquímicamente activos.

➤ *Adquisición, análisis de datos, preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Para poder estimar las energías relativas de los estados involucrados en la reacción de Te^- en el SM-III se llevó a cabo la caracterización electroquímica tanto del polímero en solución como de uno de los dopantes (1-AMA).

La caracterización electroquímica del F8BT se llevó a cabo a partir de la deposición de 10 μ L de una solución 0.5 g/L del polímero en THF sobre la superficie del electrodo de trabajo. Posterior a dicho depósito se dejó evaporar el solvente y se comenzó con la medida electroquímica. Es importante mencionar que las medias electroquímicas de las NPs poliméricas no han podido llevarse a cabo debido a que las concentraciones que se deberían utilizar para obtener respuestas electroactivas apreciables deberían ser del orden de los mM, sin embargo la concentración de las NPs sintetizadas es del orden de los nM.

Las medidas de voltametría cíclica del dopante perteneciente al SM-III-B (1-aminoantraceno (1-AMA)) se realizaron en solución de ACN. La concentración de dopante utilizada fue de 1 mM. Para su detección se utilizó un electrodo de platino como contraelectrodo y electrodo de trabajo, un electrodo de quasi-referencia de plata, tetrabutilamonio-hexafluorofosfato 0.1 M en ACN como electrolito soporte y ferroceno en dicho electrolito como patrón de referencia redox.

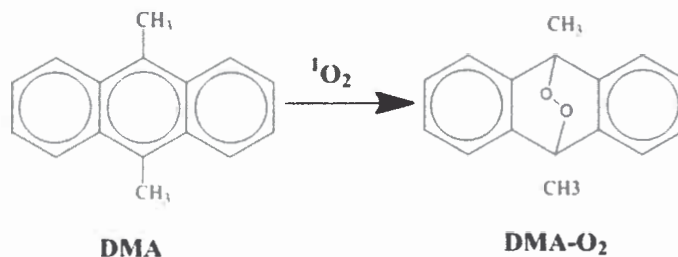
Para las determinaciones de los potenciales, los datos obtenidos fueron referidos a la cupla Ferroceno/Ferrocinio (0.55 V vs. SCE). Todas las experiencias se realizaron a temperatura ambiente, burbujeando la solución con N_2 de alta pureza.

IV.2.13. Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC)

La caracterización de los fotoproductos de oxidación producidos bajo fotoirradiación de las NPs poliméricas de F8BT en presencia del derivado del antraceno (ADPA) a través de HPLC se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo HPLC *Varian* 5000 con una columna C-18 de 25 cm de diámetro utilizando acetonitrilo como fase móvil. La detección se realizó mediante de un detector UV-visible registrando la absorbancia a 260 nm.

➤ *Adquisición, análisis de datos, preparación de muestra y otros detalles experimentales*

Para corroborar la formación de $O_2 (^1\Delta_g)$ generado por la fotoirradiación de las NPs, se llevó a cabo la detección y cuantificación del endoperóxido producido por la oxidación del 9,10-dimetilantraceno según la **ESQUEMA 14**.



ESQUEMA 14: *Reacción de oxidación de DMA en presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$.*

La detección y cuantificación de DMA y su correspondiente endoperóxido en solución de ACN se llevó a cabo mediante HPLC con detector UV-Visible. Se prepararon patrones de dichos compuestos y se realizaron las correspondientes curvas de calibración. Posteriormente se analizaron mediante la misma técnica dos tipos de muestras para evaluar la presencia de DMA y/o el correspondiente endoperóxido: a) solución sin irradiar de NPs de F8BT y DMA en ACN y b) la solución “a” luego de fotoirradiación selectiva al F8BT con agitación constante. Antes de la inyección en ambas muestras fueron removidas las NPs poliméricas mediante filtración utilizando un filtro de teflón de poro de 200 nm.

Las muestras de NPs poliméricas de 6 mg/L en presencia de 50 μ M de DMA fueron irradiadas a 470 nm, utilizando como fuente de excitación un *led*, durante 30 minutos.

IV.3. ASPECTOS EXPERIMENTALES

IV.3.1. Sistema Modelo I. (SM I: NPs MEH-PPV dopadas con NPs TiO₂)

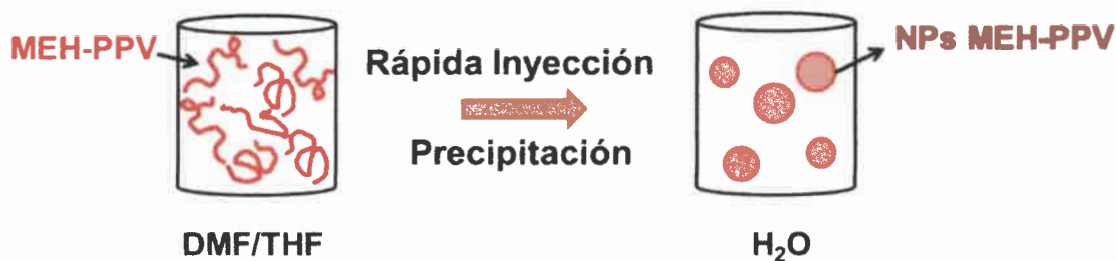
a) Síntesis de NPs de TiO₂ vía sol-gel

La síntesis de las NPs de TiO₂ se realizó en base a procedimientos sol-gel previamente establecidos en la literatura¹⁹⁶. El proceso se llevó a cabo a través de la hidrólisis de 6 mL de una solución 0,84 M del precursor tetraisopropóxido de titanio (TIPT) en isopropanol, en 27 mL de una solución acuosa acidificada a pH 2 con ácido nítrico 0,04 M y ácido acético 1,3 M (como agente peptizante) utilizando una relación molar agua/titanio ~ 300. La adición del precursor (TIPT en isopropanol) se llevó a cabo gota a gota bajo agitación constante en un baño de hielo en atmósfera de N₂. Luego de la adición del precursor se procedió inmediatamente al calentamiento de la suspensión formada en un baño de aceite a una temperatura entre 70-80 °C bajo agitación constante durante 12 hs. Este calentamiento se realiza para dispersar los agregados formados en partículas primarias (peptización). La solución final obtenida fue colocada en un baño de ultrasonido durante 6 hs y concentrada en un evaporador rotario a presión reducida hasta alcanzar una concentración de 50 g/L (determinada a partir del peso en seco de una alícuota). Obteniéndose de esta manera una suspensión prácticamente traslúcida que resultó ser estable por más de 24 meses.

b) Síntesis de NPs de MEH-PPV

La síntesis de las NPs poliméricas de MEH-PPV se llevó a cabo mediante procedimientos establecidos en la literatura¹⁹⁷⁻²⁰⁴. El método de síntesis se representa en el **ESQUEMA 15**. Como se muestra en dicha figura la formación de NPs de MEH-PPV se logra mediante la precipitación controlada (o nanoagregación) de cadenas de polímero en solución acuosa. Inicialmente las cadenas poliméricas se encuentran en forma semi-extendida en una solución (solución 1) de THF:DMF 50:50 (en volumen). La concentración de MEH-PPV en la Solución 1 es 0,5 g/L. Para formar las NPs se procede a la adición rápida de una pequeña alícuota (50 microlitros) de la solución 1 en 5 mL de agua (un solvente en el cual el polímero es insoluble). Cuando la solución 1

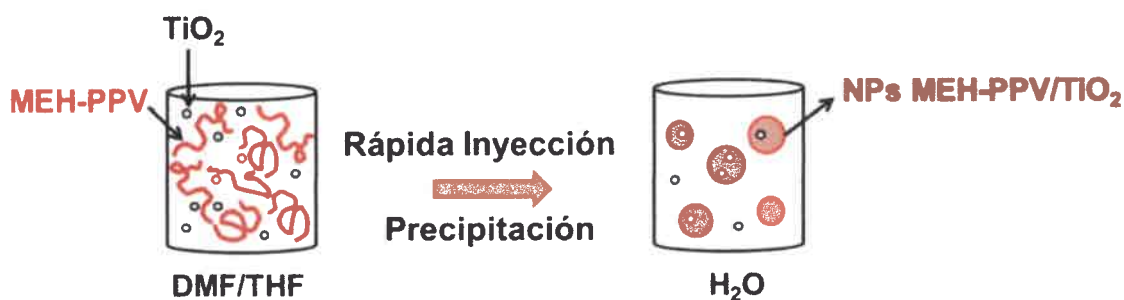
entra en contacto con el agua las cadenas poliméricas se pliegan tratando de minimizar el contacto con el agua y eventualmente colapsan entre ellas formando precipitados (nanoagregados).



ESQUEMA 15: Representación esquemática de la síntesis de NPs de MEH-PPV.

c) Preparación del SM-I

Para la preparación de este sistema se utilizó la misma metodología empleada para la síntesis de las NPs de MEH-PPV pero en este caso la solución orgánica a inyectar contiene además del polímero NPs de TiO₂ sintetizadas vía sol-gel. El método de síntesis se representa esquemáticamente en la **ESQUEMA 16**. Como se muestra en dicha figura la formación de NPs híbridas de MEH-PPV y TiO₂ se logra mediante la precipitación controlada del polímero en solución acuosa. La concentración de MEH-PPV en la solución 1 es 0,5 g/L mientras que la concentración de TiO₂ fue variada para obtener relaciones MEH-PPV/TiO₂ en masa de 5:1, 2,5:1 y 1:1. Para formar las NPs híbridas se procede a la adición rápida de 50 microlitros de la solución 1 en 5 mL de agua. Cuando las cadenas poliméricas se pliegan eventualmente colapsan entre ellas formando precipitados (nanoagregados) que ocuyen NPs de TiO₂ durante su formación. Las NPs híbridas de MEH-PPV/TiO₂ se compararon con las sintetizadas sin TiO₂ para evaluar sus propiedades foto-físicas.



ESQUEMA 16: Representación esquemática de la síntesis de NPs híbridas de MEH-PPV/TiO₂.

d) Estudios del SM-I utilizando la técnica SMS-EC

A fin de estudiar el efecto del nivel Fermi sobre la *Te*-foto-inducida entre MEH-PPV y TiO₂ en NPs híbridas se utilizó la técnica SMS-EC. Las NPs híbridas fueron depositadas sobre (ITO) que forma parte de la celda espectro-electroquímica de 3 electrodos dispuesta sobre el microscopio invertido de campo amplio con capacidad para detectar fluorescencia de moléculas individuales¹⁹⁴. En esta configuración se detecta la intensidad de fluorescencia de NPs individuales fijas sobre la superficie en función del tiempo y del potencial electroquímico aplicado (relativos al electrodo de quasi-referencia (QRE) de plata).

IV.3.2. Sistema Modelo II (SM-II: Perileno con NPs TiO₂)

a) Síntesis de NPs de TiO₂ vía microemulsión.

La síntesis de las NPs de TiO₂ en sistemas micelares fue llevada a cabo a partir de la hidrólisis de una solución del precursor tetraisopropóxido de titanio (TIPT) en la laguna acuosa de micelas inversas del tipo agua en aceite formadas a partir del surfactante bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sodio (AOT). A tal fin se preparó una micro-emulsión del tipo agua en aceite a $W = 1$, adicionando 220 μl de ácido perclórico (HClO₄) 0,02M en 30 mL de una solución de AOT 0.4 M en heptano. Posteriormente se agregaron gota a gota 200 μl de una solución de TIPT (0,136 M en isopropanol) sobre la micro-emulsión con leve agitación a temperatura ambiente. La agitación se mantuvo por 20 min. luego de la adición del precursor²⁰⁵. Se obtuvo una solución transparente conteniendo NPs de TiO₂.

b) Estudios de hidrólisis de perilenos en solución.

El estudio del proceso de hidrólisis de grupos anhídridos en perilenos se llevó a cabo a partir de medidas de absorción y emisión de fluorescencia de soluciones en etanol a una concentración $\sim 10^{-6}$ M. Las soluciones fueron preparadas por la adición de una pequeña alícuota de 100 μ L de una solución del colorante en THF, donde las moléculas se encuentran en su forma anhídrido, en 3 ml de etanol bajo continua agitación. Se obtuvieron los espectros de absorción y emisión en función del tiempo, comenzando inmediatamente luego del agregado de la solución del colorante. También se realizaron los correspondientes espectros en función de la concentración de hidróxido de potasio (KOH). Los espectros de fluorescencia de los perilenos A y C fueron tomados excitando al punto isobéptico (472 y 478 nm, respectivamente). La emisión del perileno B fue colectada bajo excitación a 594 nm. En este caso los espectros mostrados fueron corregidos por la cantidad de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación según la ECUACIÓN 17, SECCIÓN IV.2.7.

Para los perilenos D y E, su emisión de fluorescencia no fue colectada en función del agregado de KOH ya que no se observaron cambios respecto a los espectros iniciales de absorción.

c) Preparación del SM-II.

La preparación del SM-II se llevó a cabo a partir de la adición de 100 microlitros de una solución $\sim 10^{-4}$ M del perileno en THF a 3 mL de solución de NPs de TiO₂ (0,109 g/L de TiO₂) en AOT-heptano. Luego de la adición se dejó en reposo la microemulsión durante 17 hs o más y se tomaron espectros a diferentes intervalos de tiempo hasta no observar más cambios. Esto fue realizado para monitorear el proceso de unión del colorante a la superficie del TiO₂. A fines comparativos se preparó una muestra control con micelas en ausencia TiO₂ adicionando 100 μ L. de una solución $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ M del perileno en THF a 3 mL de solución de micelas inversas en heptano a $W = 1$.

d) Estudio de cinética de formación de SM-II.

La caracterización espectroscópica del SM-II se llevó a cabo a partir de la obtención de espectros de absorción en función del tiempo luego de la adición del colorante a la solución micelar. Un experimento control fue realizado y analizado de manera análoga para los colorantes en ausencia de TiO₂ en el interior micelar.

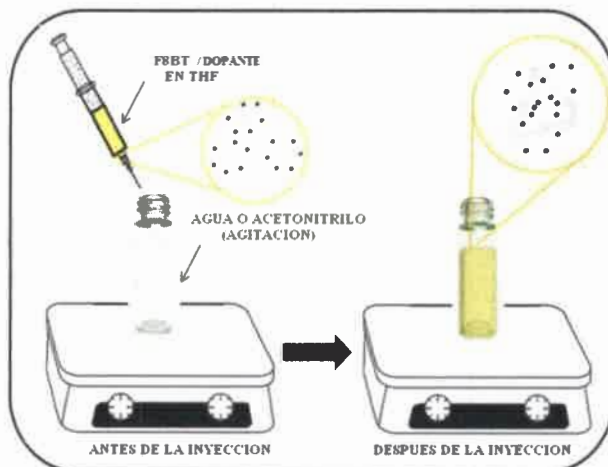
IV.3.3. Sistema Modelo III (SM-III: NPs F8BT)

a) Síntesis de las NPs de F8BT con y sin dopante

Las NPs de F8BT fueron sintetizadas por el método de precipitación controlada del polímero en solución acuosa.¹⁹⁸⁻²⁰³ Inicialmente se preparó una solución en THF con diferentes porcentajes de los dopantes orgánicos de manera independiente (solución 1). El método de síntesis se representa en el **ESQUEMA 17**. La formación de NPs de F8BT se logra mediante la adición rápida de una pequeña alícuota (300 microlitros) de la solución 1 en 2.5 mL de H₂O o acetonitrilo (ACN). Cuando la solución 1 entra en contacto con dicho solvente, las cadenas poliméricas se pliegan tratando de minimizar el contacto con el solvente en el cual son insolubles y eventualmente colapsan entre ellas formando precipitados (nanoagregados) que ocuyen las moléculas del dopante en su interior durante su formación, dando lugar a la formación de las NPs dopadas.

Adicionalmente se prepararon NPs poliméricas sin dopantes para comparar sus propiedades foto-físicas con las NPs híbridas.

La concentración de F8BT en la solución a inyectar es 100 mg/L para ambos sistemas, mientras que para el sistema conteniendo PCBM (SM III-A) las concentraciones del dopante fueron de 5 y 10 mg/L. y para el sistema conteniendo 1-AMA (SM III-B) las concentraciones del dopante fueron variadas entre 0.07 y 5 mg/L. en la solución de inyección.



ESQUEMA 17: Ilustración esquemática del método de síntesis de las NPs poliméricas.

b) Estimación de la concentración molar de NPs poliméricas.

La concentración molar de nanopartículas ($[NP]_{\text{molar}}$) fue estimada a partir de la concentración de polímero en las suspensiones preparadas ($[NP]_{\text{masa}}$) asumiendo que la densidad de F8BT (ρ) es 0.8 kg/L y que todas las NPs son esféricas y poseen igual diámetro (d). Para esto, primero se calculó la masa de cada partícula (m_{NP}) a partir de la **ECUACIÓN 20**:

$$m_{\text{NP}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \rho \quad \text{ECUACIÓN 20}$$

Luego conociendo $[NPs]_{\text{masa}}$ y teniendo en cuenta el número de Avogadro (N_a) se calculó $[NPs]_{\text{molar}}$ usando la **ECUACIÓN 21**:

$$[NP]_{\text{molar}} = \frac{[NP]_{\text{masa}}}{m_{\text{NP}} N_a} \quad \text{ECUACIÓN 21}$$

Reemplazando la **ECUACION 20** en la **ECUACION 21**, se puede estimar la concentración de las NPs sintetizadas de acuerdo a las condiciones experimentales detalladas en la **SECCIÓN IV.3.3 a)**; obteniéndose la siguiente expresión (**ECUACIÓN 22**):

$$[NP]_{\text{molar}} = \frac{6[NP]_{\text{masa}}}{d^3 \rho \pi N_a} \quad \text{ECUACIÓN 22}$$

Asumiendo que d es igual a la altura media medida por AFM ($d = 55$ nm ver **SECCIÓN V.3.1.c)** y tomando $[NPs]_{\text{masa}} = 12$ mg/L para una preparación típica, se obtiene $[NPs]_{\text{molar}} = 0.29$ nM.

c) *Medidas de fotooxidación de sustratos.*

La evaluación de la capacidad de NPs poliméricas para actuar como fotosensibilizadores en la fotooxidación de diferentes sustratos en soluciones acuosas y en solventes orgánicos se llevó a cabo en presencia y ausencia de O_2 . Para ello se utilizó un derivado del antraceno soluble en agua (ADPA) para las NPs sintetizadas en agua y DMA para las NPs sintetizadas en ACN. El método determina la velocidad de consumo

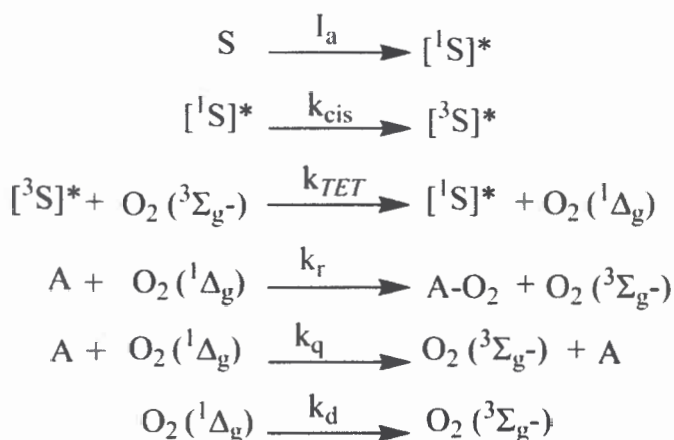
del sustrato debido a su reacción con EROs producidas por fotoexcitación selectiva del sensibilizador. En este caso las NPs poliméricas actúan como sensibilizador, siendo excitadas selectivamente con un *led* azul, y dos derivados de antraceno (ADPA y DMA) son usados como sustratos modelo oxidables. El cambio de la concentración de los sustratos en función del tiempo de fotoirradiación fue determinado por absorción monitoreada a 379 y 377 nm para ADPA y DMA, respectivamente. Los resultados fueron expresados como la concentración de sustrato en función del tiempo de fotoirradiación selectiva de las NPs.

La concentración de las NPs poliméricas utilizada fue de 6 mg/L y 50 μM para cualquiera de los sustratos fotooxidables utilizados.

d) Efecto isotópico sobre la velocidad de fotooxidación.

A fin de evaluar el efecto isotópico de la velocidad de fotooxidación de ADPA en presencia de las NPs poliméricas se llevaron a cabo los consumo de sustrato en H_2O y D_2O .

El **ESQUEMA 18** muestra un mecanismo simplificado del proceso de fotooxidación sensibilizada de un sustrato A, a partir del cual se puede desarrollar la cinética de fotooxidación de A suponiendo como única reacción la del sustrato con el O_2 ($^1\Delta_g$).



ESQUEMA 18: Mecanismo simplificado de fotooxidación sensibilizada de ADPA

A partir del esquema anterior, la velocidad de desaparición de A se puede expresar como:

$$-\delta[A]/\delta t = k_r [A] [O_2 (^1\Delta_g)] \quad \text{ECUACIÓN 23}$$

y considerando que el rendimiento cuántico de generación de $O_2 (^1\Delta_g)$ (ϕ_Δ) viene dado por :

$$\phi_\Delta = ([O_2 (^3\Sigma_g^-)] [^3S] * k_{TET}) / k_{ET} \quad \text{ECUACIÓN 24}$$

Y la velocidad de formación de $O_2 (^1\Delta_g)$ por:

$$V_{O_2 (^1\Delta_g)} = \phi_\Delta I_a = k_r [A] [O_2 (^1\Delta_g)] + k_q [A] [O_2 (^1\Delta_g)] + k_d [O_2 (^1\Delta_g)] = (k_d + (k_r + k_q) [A]) [O_2 (^1\Delta_g)] \quad \text{ECUACIÓN 25}$$

y suponiendo estado estacionario para $O_2 (^1\Delta_g)$, se llega a la expresión:

$$[O_2 (^1\Delta_g)]_{ss} = \phi_\Delta I_a / (k_d + (k_r + k_q) [A]) \quad \text{ECUACIÓN 26}$$

Reemplazando la ECUACION 26 en la ECUACION 23, se obtiene:

$$-\delta[A]/\delta t = k_r [A] \phi_\Delta I_a / (k_d + (k_r + k_q) [A]) \quad \text{ECUACIÓN 27}$$

Teniendo en cuenta que $k_t = k_r + k_q$, se puede escribir:

$$-\delta[A]/\delta t = k_r [A] \phi_\Delta I_a / (k_d + (k_t) [A]) \quad \text{ECUACIÓN 28}$$

De acuerdo a la ECUACION 28 y asumiendo que k_r , k_q y ϕ_Δ son similares para H_2O y D_2O se concluye que las diferencias en las pendientes observadas de las gráficas de las cinéticas de fotoxidación de ADPA puede deberse a diferencias en k_d entre ambos solvente.

Para esta experiencia se usó como fotosensibilizador NPs de F8BT a una concentración de 6 mg/L y como sustrato ADPA a concentraciones variables entre 8 μM y 100 μM .

e) Comparación de la eficiencia de fotooxidación de las NPs con un sensibilizador conocido.

A la hora de plantearnos la medida de la eficacia de las NPs poliméricas como nuevos fotosensibilizadores para generar oxígeno singlete bajo irradiación, buscamos la determinación de un parámetro que nos permitiese comparar las eficiencias de fotooxidación de las NPs poliméricas respecto de una referencia (en este caso RB). Para ello utilizamos el mismo medio y sustrato a oxidar, y mediante la deducción de la **ECUACION 28** nos permitió estimar de manera relativa el rendimiento cuántico de formación de $O_2 (^1\Delta_g)$ de las NPs poliméricas. A continuación se describe el tratamiento cinético desarrollado:

Considerando que los procesos que intervienen en la producción de $O_2 (^1\Delta_g)$ son los resumidos en el **ESQUEMA 18**; tomando la integral de la **ECUACION 28** y considerando que I_a , k_d y k_r son iguales para dichos procesos, es posible obtener una expresión que me permite comparar los Φ_Δ de los sensibilizadores estudiados.

Reorganizando la **ECUACIÓN 28** es posible obtener la siguiente expresión (**ECUACIÓN 29**):

$$- \delta[A]/[A] / (k_d + (k_t)[A]) = k_r \phi_\Delta I_a \delta t \quad \text{ECUACIÓN 29}$$

Reorganizando e integrando la **ECUACIÓN 29**, se obtiene la **ECUACIÓN 30**:

$$k_d \ln [A/A_0] - k_t [A - A_0] = k_r \phi_\Delta I_a t \quad \text{ECUACIÓN 3029}$$

y reorganizando la **ECUACIÓN 30** se llega a la expresión:

$$\ln [A/A_0] = k_r \phi_\Delta I_a / k_d t + k_t / k_d [A - A_0] \quad \text{ECUACIÓN 301}$$

Graficando $\ln [A/A_0]$ en función del tiempo de irradiación (t) para cada fotosensibilizador se obtiene de la pendiente de cada gráfico:

$$(k_r \phi_\Delta I_a / k_d)_{RB} \quad \text{y} \quad (k_r \phi_\Delta I_a / k_d)_{NP}$$

A partir de la relación de las mismas y teniendo en cuenta que la cantidad de fotones absorbidos (I_a) para ambos y el tiempo de vida del $O_2 (^1\Delta_g)$ son iguales y

considerando (*a priori*) que la constante de reacción de fotooxidación del sustrato con O₂ (¹Δ_g) es la misma, se llega a la siguiente expresión:

$$[\text{Pendiente}]_{\text{RB}} / [\text{Pendiente}]_{\text{NP}} = [\phi_{\Delta}]_{\text{RB}} / [\phi_{\Delta}]_{\text{NP}} \quad \text{ECUACIÓN 312}$$

La **ECUACIÓN 34** permite determinar, *a priori*, el valor de ϕ_{Δ} para las NPs poliméricas a partir del ϕ_{Δ} conocido para RB.

V.RESULTADOS Y DISCUSION

V.1. Sistema Modelo I (SM-I).

Como se mencionó anteriormente el SM-I está constituido por NPs del polímero conjugado MEH-PPV (**FIGURA 12**) que poseen en su interior NPs más pequeñas de TiO_2 . El SM-I fue preparado usando el método de precipitación (nano-agregación) controlada descrito en la página 80. Inicialmente se prepararon (mediante el método sol-gel) y caracterizaron NPs de TiO_2 , luego utilizando estas partículas y el polímero MEH-PPV se preparó el SM-I. Finalmente se caracterizó la estructura y composición de SM-I mediante DLS y Cryo-TEM y su fotofísica utilizando métodos espectroscópicos convencionales y la técnica SMS-EC.

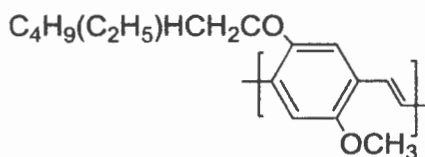


FIGURA 12: Estructura del MEH-PPV

V.1.1. Caracterización de las NPs de TiO_2 sintetizadas vía sol-gel

Las medidas de DLS para determinar el tamaño y la polidispersidad de las NPs de TiO_2 sintetizadas a partir del método sol-gel indicaron que el diámetro hidrodinámico (d) promedio de las partículas es de 12 nm y el índice de poli-dispersidad (PDI) es 0,160 (**FIGURA 13, panel b**). Adicionalmente, se determinó que las partículas obtenidas en distintas experiencias (siguiendo exactamente el mismo procedimiento) poseían una variación de alrededor de 7 nm en su diámetro hidrodinámico promedio lo cual se consideró satisfactorio para los propósitos de esta tesis. La estabilidad coloidal (>24 meses) y la alta transparencia de las soluciones obtenidas a concentraciones elevadas (**FIGURA 13, panel b, inserto**), son confirmación adicional de la formación de partículas pequeñas y con angosta distribución de tamaño.

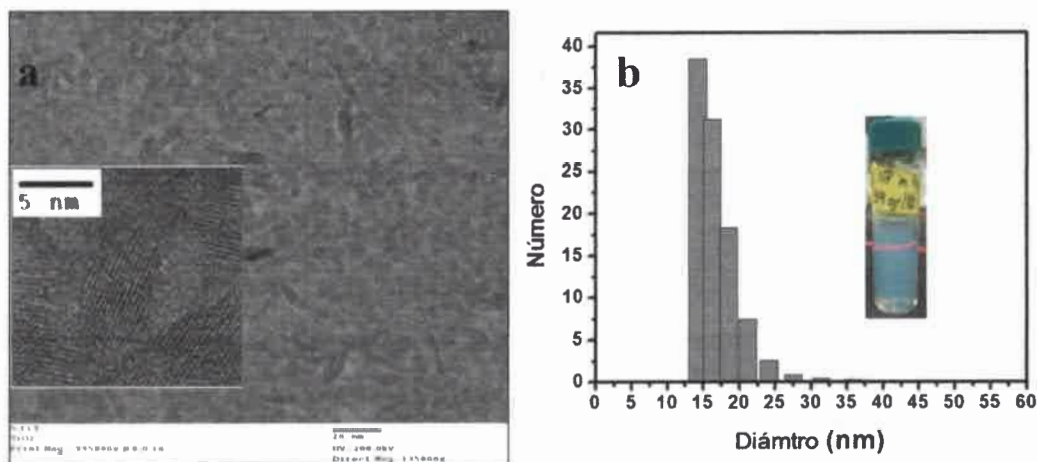


FIGURA 13: Imágenes TEM (a) y distribución de tamaño obtenida por DLS (b) para NPs de TiO_2 sintetizadas vía sol-gel. El inserto del panel a) muestra una fotografía de la suspensión de partículas preparadas. $[\text{NPs}] = 39 \text{ g/L (TEM)}$. $[\text{NPs}] = 0.39 \text{ g/L (DLS)}$. Solvente: Agua.

Respecto a la caracterización a través de TEM, las imágenes obtenidas (FIGURA 13) muestran partículas de forma irregular con tamaños similares al diámetro hidrodinámico determinado por DLS ($\sim 15 \text{ nm}$). Las imágenes también muestran la clara existencia de planos cristalinos regulares y bien definidos en las partículas evidenciando una alta cristalinidad del material. Adicionalmente, para confirmar la presencia del semiconductor se realizó el análisis elemental de la muestra como se observa en la FIGURA 14. En dicha determinación la presencia de Ti y O en la muestra se ha podido determinar. Los resultados también indican la presencia de cobre que corresponde a la rejilla portamuestra.

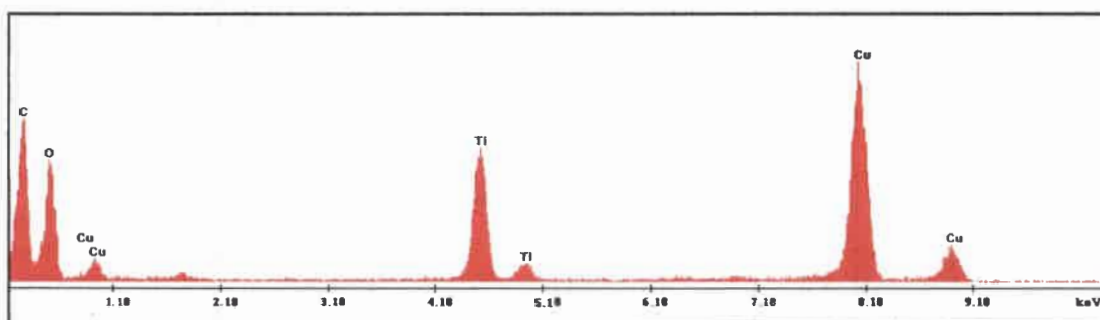


FIGURA 14: Análisis elemental para NPs de TiO_2 sintetizadas vía sol-gel. $[\text{NPs}] = 39 \text{ g/L}$. Solvente: Agua.

V.1.2. Caracterización morfológica y estructural de SM-I.

En la FIGURA 15 se muestran los resultados de las medidas de DLS para: muestra conteniendo NPs de TiO_2 (**panel a**), muestra de NPs de MEH-PPV (**panel b**) y muestra preparada como se indica en la página 81, que se denomina NPs híbridas (**panel c**). Como se puede observar en la figura el diámetro hidrodinámico promedio aumenta en la siguiente secuencia NPs TiO_2 < NPs MEH-PPV < NPs híbridas, sugiriendo la posible formación del SM-I en la muestra de NPs híbridas. También se observa que la distribución de tamaños de la muestra de NPs híbridas es significativamente mayor que aquella correspondiente a NPs TiO_2 y NPs MEH-PPV, indicando una significativa heterogeneidad en dicha muestra.

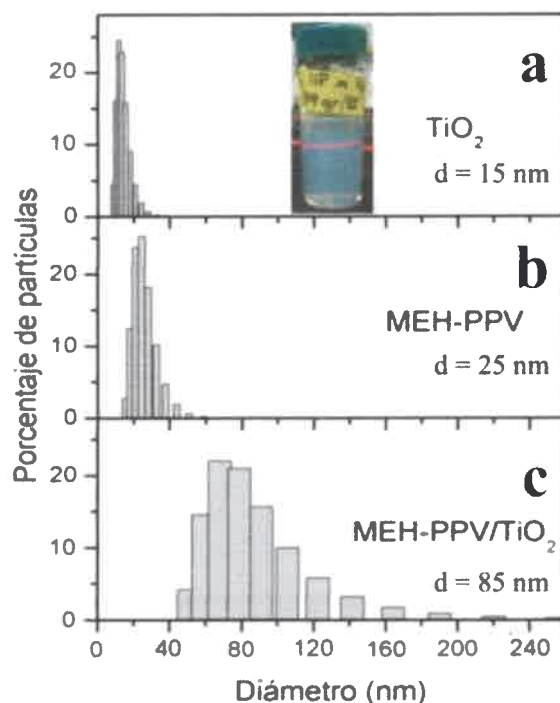


FIGURA 15: Distribución de tamaño obtenida por DLS para: **a)** NPs TiO_2 , **b)** NPs MEH-PPV y **c)** NPs MEH-PPV/ TiO_2 . $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2} = 0.39 \text{ g/L}$. $[\text{NPs}]_{\text{MEH}} = 8 \text{ mg/L}$. $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2 \text{ en MEH/TiO}_2} = 1.6 \text{ mg/L}$. Solvente: Agua.

Con el objeto de estudiar en mayor detalle la heterogeneidad en composición de la muestra de NPs híbridas se utilizó la técnica Cryo-TEM. Los resultados de dichos estudios mostraron la presencia de NPs irregulares (con tamaños en el orden de los 25-70 nm) (FIGURA 16). Las formas irregulares pueden ser consecuencia de la formación de agregados de unas pocas NPs de MEH-PPV durante el proceso de síntesis o pueden

estar relacionados a modificaciones producidas en las NPs durante el tratamiento de deposición/congelación que forma parte de la preparación de muestra para esta técnica. En general de las imágenes obtenidas se pueden distinguir dos tipos de partículas/agregados: Tipo A con zonas de alta densidad electrónica (delimitadas con líneas amarillas, $d \sim 10$ nm) indicativas de la presencia de NPs de TiO_2 , y Tipo B sin zonas definidas de alta densidad electrónica (**FIGURA 16**). La presencia de partículas tipo A indica el éxito en la formación del SM-I mientras que la presencia de partículas tipo B demuestra que el proceso de formación utilizado no es completamente eficiente. Debido a inconvenientes instrumentales (problemas en el mecanismo de enfriamiento del portamuestra) no se logró realizar una cuantificación de la proporción relativa de los distintos tipos de partículas en la muestra.

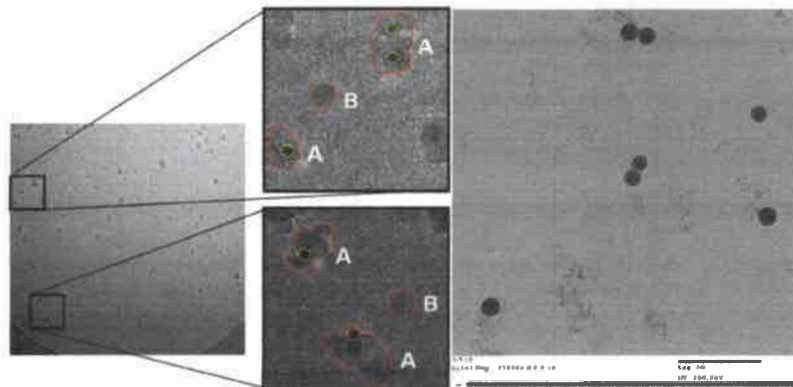


FIGURA 16: Imágenes obtenidas mediante Cryo-TEM de NPs híbridas. Las letras A y B indican zonas con diferentes densidades electrónicas en las NPs. $[NPs]_{MEH} = 0.8$ g/L. $[NPs]_{\text{TiO}_2 \text{ en } MEH/\text{TiO}_2} = 0.16$ g/L. Solvente: Agua.

V.1.3. Estudios espectroscópicos del SM-I.

Con el objeto de estudiar de manera comparativa las propiedades del sistema híbrido se llevó a cabo la caracterización espectroscópica del polímero en solución homogénea y de las NPs poliméricas formadas en ausencia y en presencia de TiO_2 .

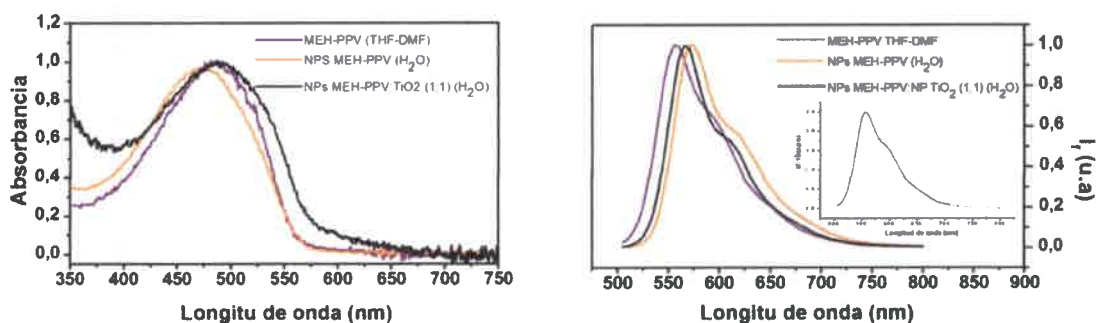


FIGURA 17: Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) de MEH-PPV en diferentes medios. Inserto: emisión de fluorescencia de NPs sintetizadas en H₂O y ACN a igual cantidad de fotones absorbidos a λ_{exc} . Las emisiones fueron colectadas excitando a 475 nm. $[NPs]_{MEH} = 1.4 \text{ mg/L}$. $[NPs]_{TiO_2 \text{ en MEH}/TiO_2} = 1.4 \text{ mg/L}$. Solventes: THF/DMF, Agua.

En la FIGURA 17 se muestran los espectros de absorción del polímero en solución y de las NPs formadas en ausencia y presencia del semiconductor. En dicha figura se puede observar que el espectro de absorción del polímero en solución homogénea (THF:DMF) está desplazado batocrómicamente respecto del espectro de las NPs en suspensión acuosa. Dicho desplazamiento se atribuye a que las cadenas poliméricas en solución homogénea de solventes orgánicos se disponen en una conformación más extendida incrementando la longitud de conjugación promedio del conjunto de los cromóforos que las forman. Por otro lado pudo determinarse que el espectro de emisión del polímero en solución está corrido hipsocrómicamente respecto del espectro de emisión de las NPs de MEH-PPV en suspensión acuosa. Esto puede ser explicado considerando que las conformaciones extendidas de la cadena en solución homogénea desfavorecen el proceso de *TE* tipo Förster (dipolo-dipolo, a través del espacio) desde cuasi-cromóforos de alta energía (azules) a cuasi-cromóforos de baja energía (rojos) dentro de la misma cadena²⁰⁶⁻²⁰⁹ En el caso de las NPs de MEH-PPV por más que presentan mayor cantidad de cromóforos de alta energía (“azules”) comparado con cadenas extendidas en solución, la transferencia de energía hacia cromóforos de baja energía (“rojos”) es altamente eficiente en las NPs y gran parte de la emisión de la NP proviene de dichos cromóforos. Por otro lado en lo que respecta a la eficiencia de emisión, el gráfico inserto dentro de la FIGURA 17 muestra los espectros de emisión del polímero en solución homogénea y las NPs de polímero puro con intensidad

corregida por el número de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación. Comparando ambos espectros bajo estas condiciones se puede deducir que el rendimiento cuántico de fluorescencia de las suspensiones acuosas de NPs se ve reducido respecto al del polímero en solución. Este efecto es atribuido a la eficiente *TE* en las NPs poliméricas que permite canalizar la energía de excitación a sitios agregados intercatenarios débilmente fluorescentes²¹⁰.

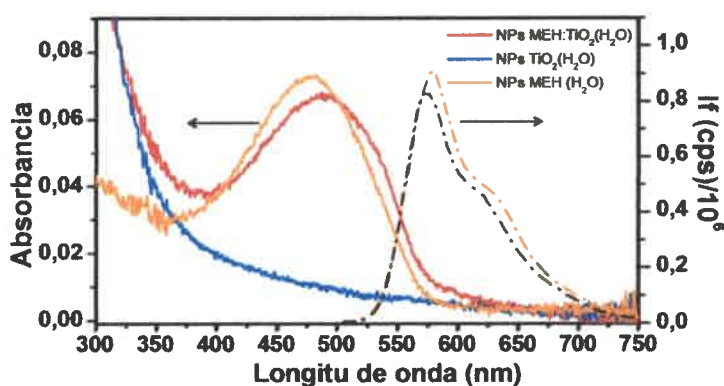


FIGURA 18: Espectros de absorción y emisión de NPs del polímero MEH-PPV (naranja) y NPs híbridas MEH-PPV: TiO_2 (1:1) (rojo). Espectro de absorción de NPs de TiO_2 en suspensión acuosa (azul). $\lambda_{exc.} = 500 \text{ nm}$. $[\text{NPs}]_{MEH} = 1.4 \text{ mg/L}$. $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2} = [\text{NPs}]_{\text{TiO}_2 \text{ en MEH/TiO}_2} = 1.4 \text{ mg/L}$. Solvente: Agua.

Al comparar el espectro de absorción de las NPs híbridas (MEH-PPV/ TiO_2) con las NPs de polímero puro (FIGURA 18) se observa un corrimiento al rojo de las primeras que es atribuido al plegado poco eficiente o poco compacto de las cadenas poliméricas en presencia del semiconductor y por consiguiente la formación de una mayor cantidad de segmentos con conjugaciones extendidas (de baja energía) respecto a las NPs de polímero puro.²¹¹

Por otro lado, al comparar las intensidades de emisión de las NPs de polímero puro y partículas híbridas se obtuvieron resultados variables y poco reproducibles. Esto fue atribuido a que existe una competencia entre el incremento emisión debido a la formación de regiones más extendidas (plegamiento ineficiente) con menor eficiencia de *TE* y una disminución debido a *Te*- fotoinducida desde el LUMO del polímero hacia la banda de conducción del TiO_2 ²¹².

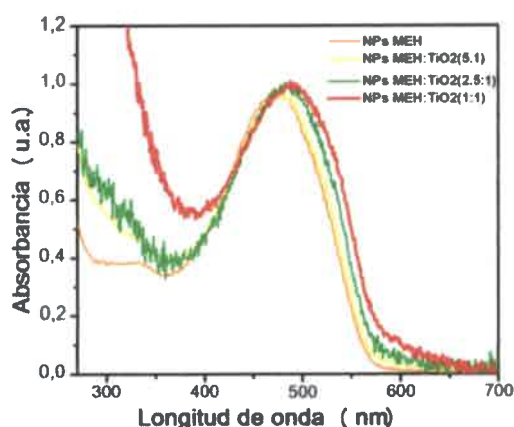


FIGURA 19: Espectros de absorción normalizados de NPs de MEH-PPV: sin dopado (naranja), MEH-PPV:TiO₂ (5:1) (amarillo), MEH-PPV:TiO₂ (2.5:1) (verde), MEH-PPV:TiO₂ (1:1) (rojo). $[NPs]_{MEH} = 1.4$ mg/L. $[NPs]_{TiO_2} = 0-1.4$ mg/L. Solventes: agua.

En la FIGURA 19 puede observarse que el espectro de absorción de las NPs de MEH-PPV con diferentes porcentajes de TiO₂ muestra corrimientos en las bandas de absorción. Esto puede deberse al empaquetamiento de los cromóforos se vuelve cada vez más ineficiente a medida que aumenta la proporción de TiO₂ presente en las NPs híbridas. El aumento de la proporción de TiO₂ presente en las NPs híbridas también se evidencia como un aumento en la intensidad de absorción a longitudes de onda menores a 350 nm que corresponde a la transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción del TiO₂ como se observa de la comparación entre los espectros NPs híbridas (línea roja) y NPs TiO₂ (línea azul) en la FIGURA 18. También en esta figura se puede observar que el espectro de emisión de las NPs híbridas está desplazado hipsocrómicamente respecto al espectro de las NPs de polímero puro. Dicho corrimiento se puede explicar considerando que en las NPs híbridas el proceso de TE se ve disminuido respecto a NPs de polímero puro debido a la presencia de partículas de TiO₂ las cuales actúan como espaciadores entre ciertos cromóforos. Una transferencia de energía intra-partícula menos eficiente implica que la posibilidad de generar cromóforos rojos excitados y su consecuente emisión se vea disminuida resultando en un espectro con corrimiento hipsocrómico.²¹³

V.1.4. Estudios del SM-I utilizando la técnica SMS-EC

A fin de estudiar el efecto del nivel Fermi sobre la *Te*- foto-inducida entre MEH-PPV y TiO₂ en NPs híbridas se utilizó la técnica SMS-EC. Las NPs híbridas fueron depositadas sobre ITO el cual forma parte de una celda espectro-electroquímica de 3 electrodos dispuesta sobre un microscopio invertido de campo amplio con capacidad para detectar fluorescencia de moléculas individuales. Como se describió anteriormente en esta configuración se detecta la intensidad de fluorescencia de NPs individuales fijas sobre una superficie en función del tiempo y del potencial electroquímico aplicado (relativos al electrodo de quasi-referencia (QRE) de plata).

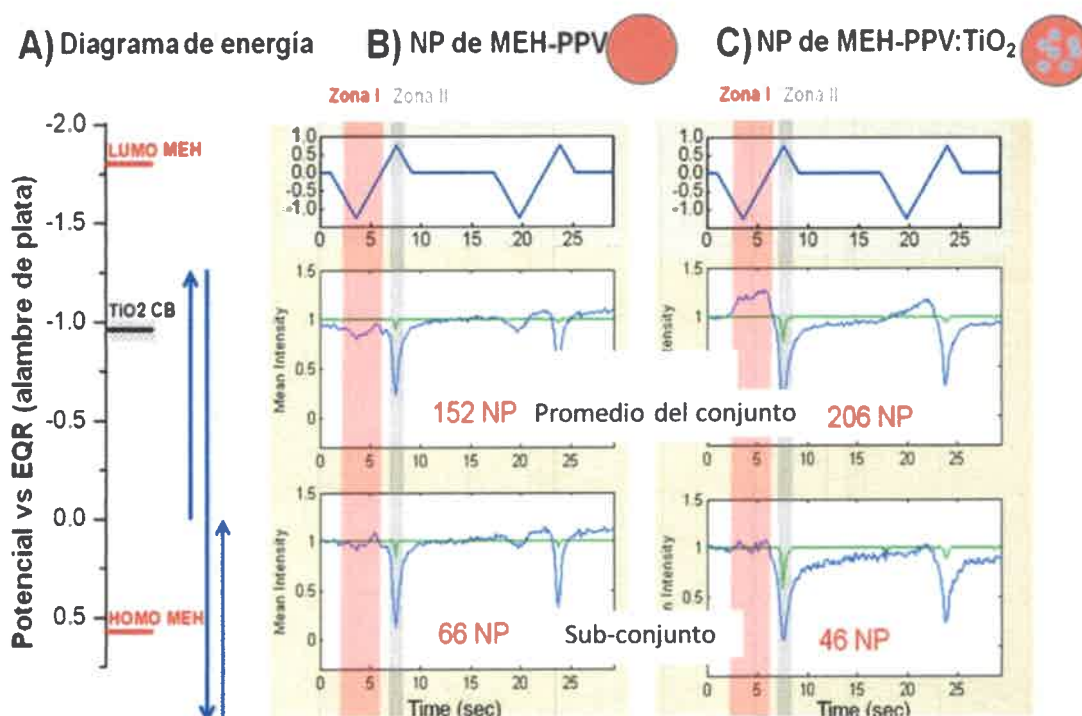


FIGURA 20: Diagrama de energía del sistema TiO₂ y MEH-PPV (a). Resultados de la técnica SMS-EC aplicados al estudio de NPs de MEH-PPV (b) y NPs híbridas MEH-PPV/TiO₂ (c). Los cuadros superiores en las columnas b y c muestran el potencial electroquímico aplicado al electrodo de trabajo sobre el que están depositadas las NPs en estudio. Los cuadros centrales en las columnas b y c muestran el promedio de las trayectorias de intensidad de partículas individuales normalizadas a t=0 s. Dicho promedio fue realizado sobre las trayectorias de todas las partículas en la muestra. En los cuadros inferiores de las columnas b y c se muestra el promedio de trayectorias sobre un subgrupo de partículas que no presentan modulación en la ventana de potenciales marcada por región roja (ver texto para más detalles). [NPs]_{MEH}=0.8 µg/L. [NPs]_{TiO₂ en MEH/TiO₂}=0.16 µg/L. Solvente: Agua.

Como se describió en la **Sección IV.2.11** la técnica SMS-EC permite monitorear la intensidad de fluorescencia de NPs individuales (I_f) fijadas sobre un electrodo de trabajo en función del tiempo (t) y del potencial electroquímico (E) aplicado creando así "trayectorias" de intensidad de fluorescencia en función de dichos parámetros [$I_f(t)$ e $I_f(E)$ respectivamente] La **FIGURA 20** muestra un esquema energético representativo del sistema MEH-PPV/TiO₂ y la dirección y secuencia de los potenciales aplicados (flechas azules, **panel a**) en los experimentos SMS-EC. En los paneles b y c se muestran los resultados SMS-EC para distintas muestras, los cuadros superior, central e inferior presentan la función de potencial aplicado, la I_f normalizada promedio total (de todas las partículas en la muestra) y la I_f promedio de un subconjunto de partículas, respectivamente. En el panel c de dicha figura, se observan los resultados obtenidos para el estudio de una muestra de NPs híbridas. Los resultados del cuadro central de dicho panel muestran que la aplicación de potenciales electroquímicos más negativos que -1,0 V produce un aumento en I_f medio (construido a partir de los I_f normalizados (a $t = 0$ s) de 206 NPs híbridas) (Zona I, área roja). Por otro lado cuando el potencial aplicado es más positivo que $\sim 0,6$ V se observa un marcado descenso de I_f medio (Zona II, área gris). El aumento de la I_f medio observado en la Zona I (roja) es asignado a la elevación del nivel de Fermi en las NPs híbridas y consecuente disminución de la velocidad de Te^- fotoinducida desde el polímero al óxido. Esta interpretación es expresada formalmente considerando la **ECUACIÓN 33** que describe la relación entre la constante de velocidad Te^- fotoinducida (k_{Te^-}) desde un colorante orgánico (en nuestro caso MEH-PPV) hacia la banda de conducción (BC) de un semiconductor inorgánico (en nuestro caso TiO₂):

$$(k_F(Te^-)) = 2\pi / \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E)(1 - f(E)) |H(E)|^2 (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} e^{-\frac{-(\lambda + \Delta G^0 + E)^2}{4\pi\lambda k_B T}} \partial E \quad \text{ECUACIÓN 33}$$

Donde $\rho(E)$ es la densidad efectiva de estados a la energía E relativa a la energía inferior de la banda de conducción del semiconductor (E_{BC}), $f(E)$ es la función distribución de Fermi, $H(E)$ es el acoplamiento electrónico promedio entre el estado excitado del colorante y todos los estados k en el semiconductor, λ es la energía de reorganización total, ΔG^0 es la diferencia entre el nivel de energía del colorante en su estado excitado y E_{CB} , que puede escribirse como: $\Delta G^0 = E_{BC} - E(D^+/D^*)$. A partir de

esta expresión se deduce que al aumentar el nivel Fermi de las NPs por encima de E_{BC} (Zona I, roja) se reduce el factor $\rho(E) (1-f(E))$, que representa la densidad de estados vacantes (aceptores de electrones) en la BC de TiO_2 . Bajo estas condiciones k_{Te-} decrece resultando en un aumento del tiempo de vida del colorante excitado ($\tau^{-1}=k_r+k_{nr}+k_{Te-}$) y por consiguiente en un aumento en la intensidad de emisión del polímero ($\phi_{em}=k_r \tau$). Por otro lado el descenso observado en la Zona II (gris) se asigna a la inyección de cargas positivas (huecos) en MEH-PPV (mediante oxidación electroquímica) y a la consecuente desactivación de estados excitados singletes de MEH-PPV producido por estas cargas como ha sido demostrado previamente^{214,215}.

En el panel b se muestran los resultados obtenidos para NPs de MEH-PPV. En el cuadro central de dicho panel se puede apreciar que la I_f media (construido a partir de los I_f normalizados (a $t = 0$ s) de 152 NPs de MEH-PPV) no muestra modulación apreciable de intensidad (>5%) en el intervalo de potenciales correspondiente a la Zona I ($E < -1$ V). La comparación de estos resultados con aquellos obtenidos en el cuadro central del panel c (correspondiente a NPs híbridas) demuestra que la presencia de TiO_2 es necesaria para lograr el efecto de aumento de I_f a potenciales menores a -1 V y refuerza la interpretación del aumento de energía del nivel Fermi del TiO_2 y su efecto sobre la $Te-$ fotoinducida. Por otro lado, la aplicación de potenciales más positivos que 0,6 V produce una marcada disminución de I_f medio debido a un proceso de inyección de huecos de forma análoga a la descrita para las NPs MEH-PPV/ TiO_2 .

Volviendo nuevamente a los resultados del panel c que corresponden a NPs híbridas, la capacidad de la técnica SMS-EC de resolver heterogeneidad es demostrada considerando el cuadro inferior de dicho panel. En este cuadro se grafica la I_f promedio de un subconjunto de partículas elegido de manera tal que cada trayectoria de partícula individual normalizada no presente modulación mayor al 5% (es decir $0.95 < I_f < 1.05$) en el intervalo de potenciales de la Zona I (roja, $E < -1$ V) de potenciales. Un 22% de las partículas estudiadas en la muestra (46 sobre un total de 206 NPs) cumplen con dicha condición. La comparación de la I_f mostrada para este subconjunto con aquellas mostradas en el cuadro central e inferior del panel b (correspondientes a NPs de MEH-PPV) sugiere que las partículas que pertenecen a este subconjunto no poseen TiO_2 en su interior. Esta interpretación es consistente con los resultados de la técnica cryo-TEM que

muestran evidencia de la presencia de NPs de MEH-PPV sin TiO₂ en la muestra de NPs híbridas.

V.1.5. Conclusiones parciales

Se lograron sintetizar NPs de TiO₂ mediante la técnica sol-gel con bajo radio hidrodinámico medio ~ 12 nm, distribución de tamaño relativamente angosta y significativa cristalinidad en solución acuosa. A partir de dichas NPs se prepararon muestras de NPs poliméricas híbridas (MEH-PPV/TiO₂) para el estudio de procesos de transferencia de electrones fotoinducidos intra-partícula. Los estudios de DLS de dichas muestras mostraron una distribución de radios hidrodinámicos relativamente ancha (\sim de 45 a 200nm) y un valor medio ~ 85 nm, consistente con la formación de agregados de varias cadenas de MEH-PPV y oclusión de la mayoría de las NPs de TiO₂ en su interior (no se observaron NPs con diámetro hidrodinámico menor a 40nm). La caracterización de muestras de NPs híbridas mediante la técnica Cryo-TEM confirmó la presencia de al menos dos tipos de NPs: partículas de MEH-PPV conteniendo NPs de TiO₂ en su interior (SM-I) y partículas de MEH-PPV sin dopar. Estudios comparativos de muestras de NPs híbridas y NPs MEH-PPV utilizando técnicas espectroscópicas convencionales (absorción y emisión en estado estacionario) mostraron que la presencia de NPs TiO₂ afecta considerablemente la longitud de conjugación de cromóforos del polímero y la eficiencia de transferencia de energía entre dichos cromóforos. Estudios comparativos de muestras de NPs híbridas y NPs MEH-PPV usando la técnica SMS-EC demostró el efecto de variación del nivel Fermi en las partículas en el proceso de transferencia de electrones fotoinducido desde el polímero hacia TiO₂. En particular se observó que un aumento en el nivel Fermi por encima de E_{BC} resulta en una reducción de k_{Te} y consecuentemente un incremento en la intensidad de emisión solo en SM-I y no en NPs de MEH-PPV (también presentes en la muestra de NPs híbridas). De esta manera se comprobó la utilidad conjunta de la técnica SMS-EC y los sistemas SM-I para desentrañar la heterogeneidad (partícula a partícula) y la capacidad de modulación (mediante aplicación de potenciales electroquímicos externos) de los procesos de Te -fotoinducidos en nano-entornos heterogéneos. Esta capacidad puede ser relevante para evaluar las capacidades de foto-inyección en materiales utilizados en dispositivos

optoelectrónicos tales como celdas fotovoltaicas sensibilizadas por colorantes y pantallas electroluminiscentes.

V.2. Sistema Modelo II (SM-II).

El SM-II está constituido por NPs de TiO_2 en presencia de derivados de perileno. El SM-II fue preparado usando NPs del óxido semiconductor sintetizadas vía microemulsión como se describió en la página 82. Inicialmente se prepararon y caracterizaron NPs de TiO_2 luego utilizando estas partículas y una serie de perileno se preparó el SM-II. Finalmente se caracterizó su fotofísica utilizando métodos espectroscópicos convencionales y ultrarrápidos.

Para la preparación del SM-II se seleccionaron cinco colorantes orgánicos derivados de perileno (FIGURA 21). La presencia de grupos anhídrido, carboxilatos y fosfonatos en los colorantes fue seleccionada debido a que dichos grupos permiten la unión a la superficie de las NPs semiconductoras de TiO_2 .

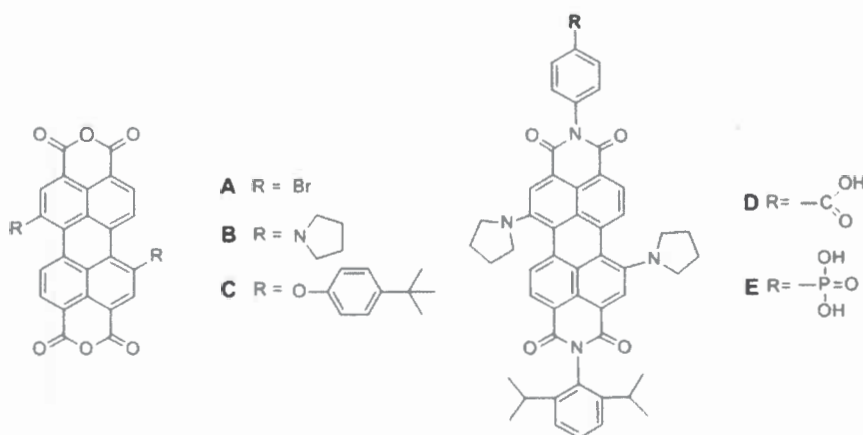
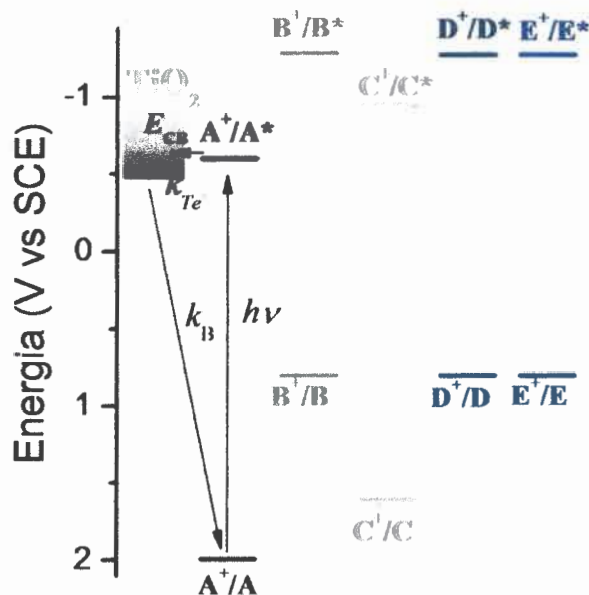


FIGURA 21: Estructuras de perileno estudiados.



ESQUEMA 19: Diagrama esquemático que representa los potenciales para la primera oxidación de los estados ópticamente excitados de los perilenos y la energía de la BC del TiO₂.

Tabla 4: Energías estimadas para los perilenos a través de electroquímica, espectroscopia y cálculos mecánicos cuánticos.

	E_{ox} (eV vs. SCE)	E_{red} (eV vs. SCE)	HOMO (eV vs. SCE)	LUMO (eV vs. SCE)	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ óptico (eV)	BC (eV vs SCE)
NPs DE TiO₂						-0.52 (BC)
PERILENO A	1.99	-0.25	1.99	-0.52	2.32	
PERILENO B	0.81	-0.72	0.78	-1.08	1.71	
PERILENO C	1.00	-0.46	0.86	-1.08	2.22	
PERILENO D	0.67	-0.85	0.67	-1.07	1.74	
PERILENO E	~0.67	~0.85	~0.67	~1.07	1.74	

El **ESQUEMA 19** muestra los niveles de energía para los colorantes estudiados. Dichos niveles fueron calculados a partir de la **Tabla 4**; la diferencia de energías HOMO-LUMO de los perilenos fue determinada ópticamente ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$ óptico) a partir de la longitud de onda media entre el máximo de absorción y emisión. La energía del borde de la banda de conducción del TiO₂ (E_{BC}) fue estimada a partir de datos bibliográficos como el potencial de banda plana de TiO₂ policristalino, -0,52 vs SCE a pH 2 (para dar cuenta de la concentración de protones del agua usada para preparar las micelas antes de la formación NP)²¹⁶.

Los compuestos seleccionados poseen una serie de características estructurales que los distinguen entre sí. Los perilenos D y E poseen anillos bencénicos entre el cromóforo y el grupo de anclaje que funcionan como espaciadores. Por otro lado los perilenos A, B y C poseen un grupo anhídrido cíclico que al hidrolizarse se transforma en un di-carboxilo el cual actúa como grupo de anclaje y está asociado directamente al grupo cromofórico de la molécula. Los perilenos D y E se diferencian entre sí por poseer diferentes grupos de anclaje. (**FIGURA 21**). Por otro lado, los perilenos A, B y C se diferencian entre sí por presentar diferentes sustituyentes en el centro cromofórico. Estas diferencias estructurales resultan en diferentes propiedades energéticas como se muestran en la **Tabla 4**. Los datos de esta tabla fueron utilizados para construir el **ESQUEMA 19**. Un análisis de dicho esquema teniendo solo en cuenta consideraciones termodinámicas indica que todos los colorantes estudiados son *a priori* capaces de fotoinyectar electrones en la BC del TiO₂ (**ESQUEMA 19**). De esta forma la serie de colorantes propuesta es altamente interesante ya que permite realizar estudios comparativos sobre los efectos de acoplamiento electrónico Colorante/TiO₂ y diferencia de energía LUMO_{colorante}/E_{BC} de TiO₂ sobre la eficiencia de transferencia de electrones fotoinducida desde el colorante al semiconductor inorgánico

V.2.1. Caracterización de NPs de TiO₂ sintetizadas vía microemulsión

Las micrografías TEM de las NPs de TiO₂ sintetizadas vía microemulsión (**FIGURA 22**) muestran partículas altamente esféricas con un diámetro promedio estimado de 3.47 ± 0.73 nm (obtenido a partir de un promedio de 123 partículas).

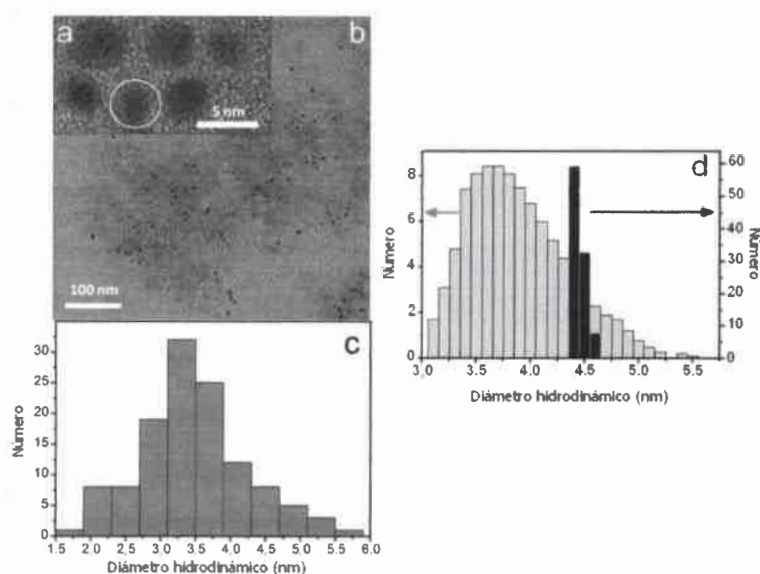


FIGURA 22: Imágenes de TEM (a y b) y distribución de tamaños obtenidos por TEM (c) y DLS (d) de las NPs de TiO_2 sintetizadas vía microemulsión. $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2}(\text{a,b,c})=0.109 \text{ g/L}$. $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2}(\text{d})=1.09 \text{ mg/L}$. Solvente=Heptano.

Las partículas poseen una distribución de tamaño extremadamente estrecha, como se muestra en el histograma del panel d. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por TEM, mostrando que el diámetro medio de las NPs “desnudas” (medidos por TEM) es ligeramente más pequeño que el diámetro hidrodinámico medio del sistema TiO_2 -micela. Como se observa en el panel d (barras grises) el diámetro hidrodinámico antes de la adición del precursor TTIP para la síntesis de TiO_2 fue de $3.8 \pm 0.5 \text{ nm}$. Luego de la formación de las NPs se observa un ligero incremento a un valor de $4.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ (barras negras en el panel d). El incremento en tamaño observado puede ser atribuido a la presencia de óxido en las micelas conteniendo el semiconductor. En el panel d de la FIGURA 22 puede observarse que la distribución de tamaños para las NPs de TiO_2 es relativamente estrecha en comparación con la obtenida para las micelas en ausencia de TiO_2 . Esto puede ser atribuido al hecho que las micelas que no contienen TiO_2 en su interior son sistemas dinámicos que intercambian continuamente agua desde el interior del *pool* acuoso con otras micelas, de modo que su tamaño varía constantemente. En el caso de las micelas conteniendo NPs de TiO_2 , el movimiento del surfactante es mucho más restringido, posiblemente debido a las interacciones electrostáticas entre la cabeza polar del surfactante (cargado negativamente) y la

superficie del óxido cargada positivamente (dada por las condiciones ácidas dentro del *pool*).

Las imágenes de TEM de alta resolución (HRTEM) (FIGURA 22 a) muestran, para algunas partículas, la clara existencia de planos cristalinos con un promedio de espaciado de $2.186 \pm 0.004 \text{ \AA}$ (promedio de 6 NPs), que se correlacionan muy bien con los valores de literatura de planos (111) de NPs de TiO_2 en fase rutilo (2.188 \AA , para el plano (111)); mientras que el espaciado interplanar en fase anatasa no coincide con este valor. A pesar de que esta información no es suficiente para asignar una estructura cristalina a las nanopartículas sintetizadas los resultados sugieren la fase rutilo como la más probable. Si bien se podría realizar un estudio más detallado que incluya experimentos de difracción, el interés de esta tesis es el estudio de los procesos de Te^- que ocurren en el sistema y no la caracterización detallada de las NPs de TiO_2 . Por lo que, debido al gran número de factores que afectan a la observación de la estructura cristalina en imágenes TEM no podemos dar una asignación definitiva de la naturaleza cristalina de las nanopartículas de TiO_2 preparadas, basada solamente en las imágenes de HRTEM.

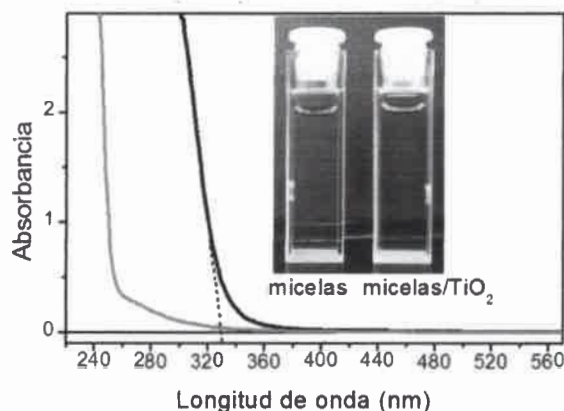


FIGURA 23: Espectro de absorción de las microemulsiones en ausencia (línea gris) y en presencia (línea negra) de NPs de TiO_2 . El inserto en la figura muestra una fotografía de las microemulsiones con y sin TiO_2 . $[\text{NPs}]_{\text{TiO}_2} = 0.109 \text{ g/L}$.

Podemos tomar como evidencia espectroscópica de la formación de las NPs los espectros de absorción que se muestran en la FIGURA 23. Aquí se observa la absorción de las micelas antes (línea gris) y después de la adición del precursor TTIP (línea negra). En este último la fuerte absorción en la región UV es asignada a la transición desde la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor (*band gap*). Se conoce de literatura^{217,218} que el *band gap* de los semiconductores es modulado por un

efecto de confinamiento cuántico cuando el tamaño de la partícula alcanza dimensiones nanométricas. Este efecto cuántico produce un incremento en el band gap lo que ocasiona un corrimiento hipsocrómico en el espectro de absorción. Sin embargo algunos reportes de literatura²¹⁹ indican una variación inusual de la fuerza del oscilador de la primera transición directa permitida en las NPs de TiO₂ (como consecuencia de los efectos de cambio de tamaño sobre características estructurales del material). En función de esta variación algunos autores consideran riesgoso utilizar el corrimiento de la absorción para estimar el tamaño de la NP basado en el efecto de cuantificación²¹⁹. Otros reportes²²⁰ indican que la presencia de estados superficiales y la formación de un dipolo sobre la capa superficial de las NPs sintetizadas en micelas inversas conducen a una sub-banda de absorción (*sub-band gap*) dando lugar a comparaciones de los corrimientos poco confiables²²⁰. En el caso particular de las NPs sintetizadas, estas muestran un corrimiento significativo en el espectro de absorción relativo al TiO₂ como material macroscópico. Asumiendo que este corrimiento es debido a efectos cuánticos, el band gap aparente de las NPs puede ser estimado como 3.88 eV. Este valor fue obtenido ajustando linealmente el perfil del espectro de absorción elevado al cuadrado y tomando el valor extrapolado de la línea resultante a absorbancia igual a cero²²⁰, como se muestra en la **FIGURA 23**.

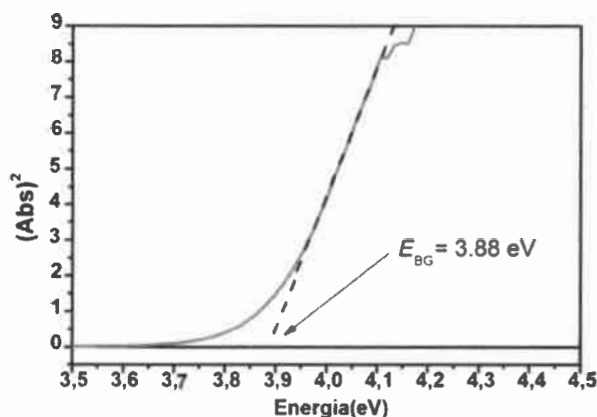


FIGURA 24: Determinación estimativa de la energía del band gap (E_{BG}) en las NPs de TiO₂²²¹. $[NPs]_{TiO_2} = 0.109$ g/L.

El valor de E_{BG} obtenido es significativamente mayor que el correspondiente al TiO₂ como material macroscópico (3.2 and 3.0 eV para fases anatasa y rutilo respectivamente), sugiriendo un efecto significativo debido a la cuantización del tamaño²²¹⁻²²².

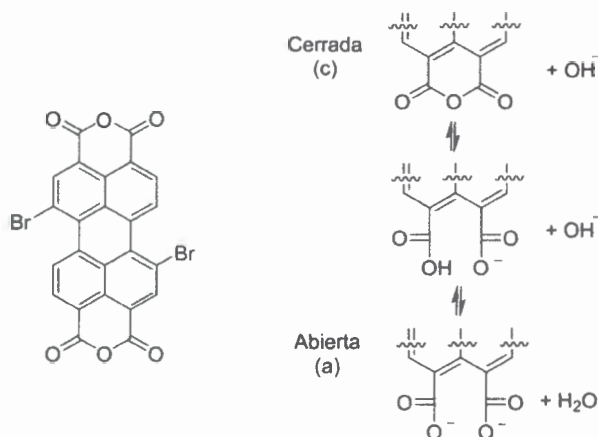
Las NPs obtenidas vía microemulsión poseen efectos de dispersión muy baja (incluso a longitudes de onda por debajo de los 350 nm), debido a su pequeño tamaño y a la estrecha distribución del mismo, lo que las hace ideal para poder utilizarlas en estudios espectroscópicos.

V.2.2. Caracterización espectroscópica de derivados de perileno

a) Perileno A

✓ Caracterización espectroscópica del perileno A en solución homogénea.

En la FIGURA 25 se muestran los espectros de absorción y emisión del perileno A (ESQUEMA 20) en función del tiempo inmediatamente después de que la solución del colorante en THF es adicionada a etanol. Luego de 120 minutos se adicionó un pequeño contenido de base (KOH) dando lugar a una concentración final de 3.3 mM aproximadamente.



ESQUEMA 20: Estructura molecular del perileno A (izquierda) y apertura del anillo anhídrido bajo catálisis básica.

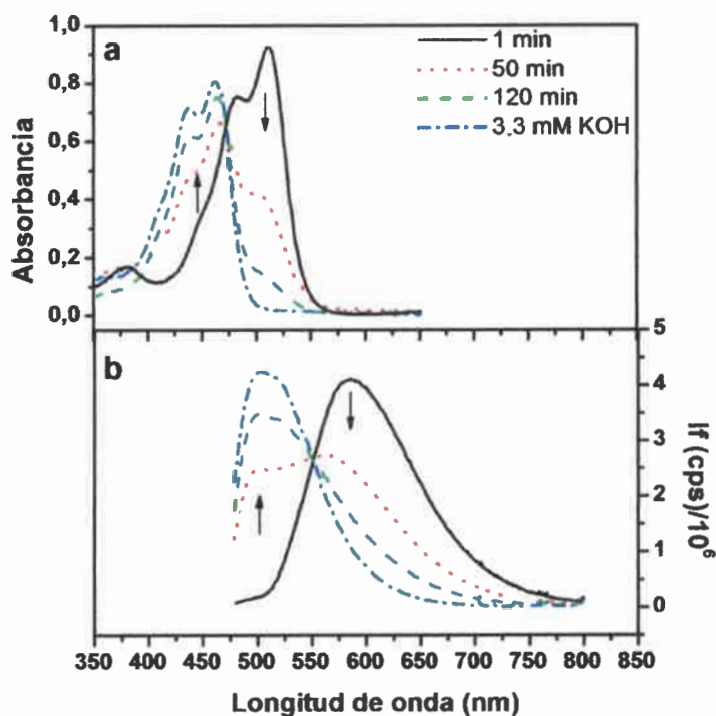


FIGURA 25: Espectros de absorción (a) y emisión de fluorescencia (b) del perileno A en función del tiempo luego de adición a la micela y de la adición de KOH (ver detalles del texto). $\lambda_{exc} = 472 \text{ nm}$. $[\text{Perileno A}] = 1 \mu\text{M}$. Solvente: Etanol.

Los espectros de absorción y emisión obtenidos en estas condiciones muestran un claro punto isobéptico e isoemisivo que indica la interconversión entre dos especies con diferentes espectros pero con similares rendimientos cuánticos de fluorescencia.

En base a datos bibliográficos de perilenos similares²²³⁻²²⁷ las especies que absorben y emiten a mayores longitudes de onda fueron asignadas como la forma anhídrido (especie cerrada c, ESQUEMA 20); mientras que las que lo hacen a menores longitudes de onda son asignadas a la forma totalmente hidrolizada de cada colorante (especie abierta a)²²⁸⁻²³². Teniendo en cuenta dicha asignación, los cambios espectrales observados indican que el grupo anhídrido del perileno A se hidroliza parcialmente en forma lenta en etanol y que la adición de una base fuerte (hidróxido de potasio) es necesaria para desplazar el equilibrio hacia a la forma hidrolizada (a). La base cataliza la hidrólisis del anhídrido cíclico y deprotona el ácido carboxílico resultante. (ESQUEMA 20)

Los espectros de emisión de fluorescencia de la FIGURA 25 fueron tomados con excitación en el punto isobéptico (472 nm) y permiten comparar de manera directa

el rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia de las especies anhídrido e hidrolizada. Los resultados indican que el rendimiento cuántico de emisión de ambas especies (**c** y **a**) son similares para este perileno.

Como se mencionó anteriormente, los cambios espectrales observados durante la hidrólisis del grupo anhídrido del perileno A en solución son consistentes con previos reportes sobre colorantes análogos^{228-231,233}. Como se verá más adelante, dichos cambios son útiles para el monitoreo de la cinética de unión del perileno A a la superficie de las NPs.

✓ Absorción, emisión, y anisotropía en estado estacionaria del perileno A en soluciones micelares.

La caracterización fotofísica del perileno A en micelas inversas se llevó a cabo a través de espectroscopia de absorción y fluorescencia estacionaria a través de la incorporación del perileno A a las suspensiones micelares de NPs de TiO₂. De manera comparativa se realizó una experiencia control incorporando el perileno A en micelas que no contienen TiO₂ en su interior. Los resultados de ambas experiencias se muestran en la **FIGURA 26**.

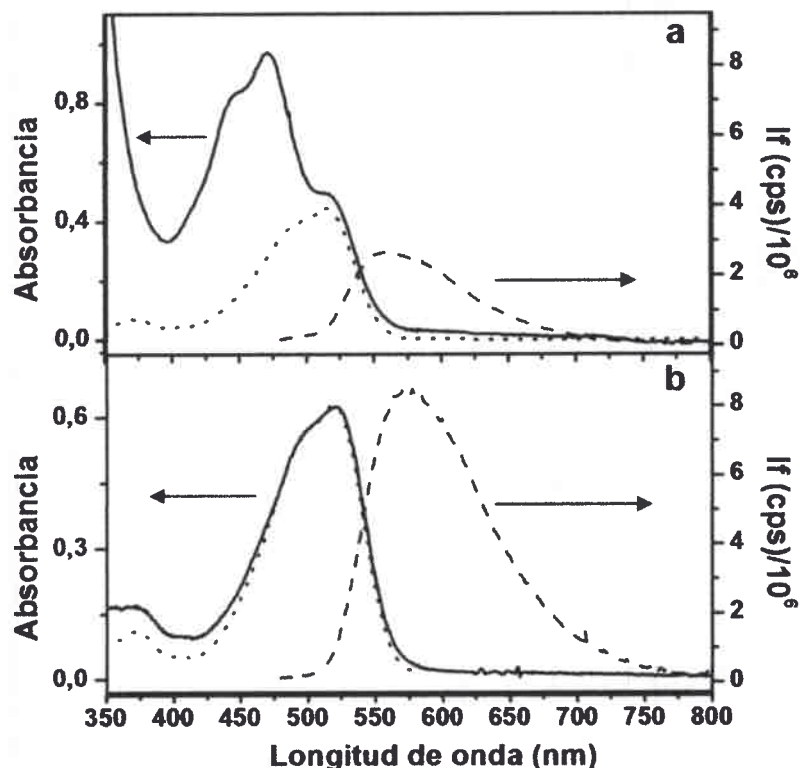


FIGURA 26: a) Espectros de absorción (línea sólida), emisión (línea discontinua) y excitación normalizada (línea punteada) del perileno A en microemulsión conteniendo las NPs de TiO₂. b) Similar a la parte a) pero en una microemulsión sin TiO₂. $\lambda_{exc} = 470$ nm. $\lambda_{em} = 578$ nm. [Perileno A] = 1 μ M. [TiO₂] = 0.109 g/L.

La **FIGURA 26 a** muestra los espectros de absorción, fluorescencia y excitación para el perileno A en el interior de la microemulsión conteniendo las NPs de TiO₂ luego de 17hs de incubación (no se observaron cambios posterior a este tiempo). El espectro de absorción del perileno A en presencia de las NPs de TiO₂ (**FIGURA 26 a**, línea sólida) muestra una clara contribución de dos especies diferentes identificadas como A-c para la especie cerrada y no unida y A-u para la especie abierta y probablemente unida a la superficie de las NPs de TiO₂ respectivamente. Ambas especies muestran bandas de absorción características con máximos a 519 y 471 nm respectivamente. El espectro de excitación (**FIGURA 26 a**, línea punteada), indica que la especie A-c contribuye predominantemente a la fluorescencia observada.

Los espectros de absorción y excitación de la muestra control, microemulsión que no contiene NPs de TiO₂ en su interior (**FIGURA 26 b**), muestran que la especie A-c es la única especie presente en ausencia de las NPs.

Los espectros de fluorescencia mostrados en la **FIGURA 26** permiten evaluar indirectamente la ocurrencia de Te^- desde perileno A fotoexcitado hacia TiO_2 . Comparando los espectros de emisión del panel a y b se concluye que la fluorescencia del perileno A en las suspensiones micelares conteniendo NPs de TiO_2 está sumamente reducida ($\sim 70\%$ desactivada) respecto a las muestras que no contienen TiO_2 . En ambos casos, la emisión está dominada por la especie A-c (correspondiente al anhídrido), mientras que en el espectro de absorción del panel a, la mayor contribución está dada por la especie A-u (correspondiente a la forma unida). La pérdida significativa de la intensidad de emisión en la forma unida sugiere un mecanismo de desactivación de la fluorescencia a través de la inyección de electrones desde el colorante fotoexcitado a la banda de conducción del semiconductor (**ESQUEMA 21**).

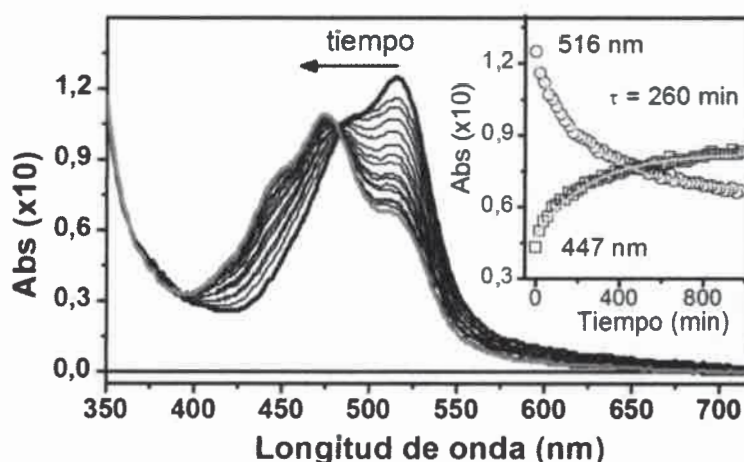


FIGURA 27: Espectro de absorción del perileno A en microemulsión conteniendo NPs de TiO_2 en función del tiempo. El inserto muestra las trazas de las cinéticas a las longitudes de onda indicadas (círculos y cuadrados) con una constante de tiempo medio asociado de unión. $[TiO_2] = 0.109$ g/L Solvente: AOT/Heptano.

La conversión entre las especies A-c y A-u fue estudiada en mayor detalle siguiendo los cambios de los espectros de absorción del perileno A en suspensión micelar conteniendo NPs de TiO_2 en función del tiempo luego de la adición del colorante a la microemulsión (ver **FIGURA 27**). A partir de dichos espectros es posible monitorear el proceso de quimisorción del perileno A a la superficie de la NP. Aquí se puede observar un cambio espectral análogo al observado en la **FIGURA 25** que es un indicio de la apertura de los anillos anhídridos y sugiere la unión del carboxilato resultante del colorante al semiconductor²³²⁻²³⁵. Dicho proceso muestra ser

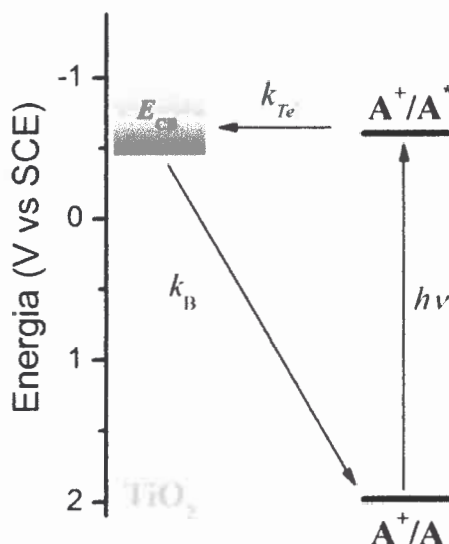
relativamente lento como se observa en el inserto de la **FIGURA 27**, obteniendo un tiempo medio asociado de 260 min.

Para obtener información adicional acerca de la posible ubicación del perileno en las suspensiones micelares se evaluó la anisotropía en estado estacionario con el fin obtener el parámetro r y relacionar dicho parámetro con la rigidez del entorno donde se ubica el colorante. Los resultados se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5: Anisotropía de fluorescencia del perileno A en diferentes entornos.

	r_{THF}	$r_{Micelas}$	$r_{Micelas-TiO_2}$
Perileno A	0.004 ± 0.002	0.12 ± 0.01	0.24 ± 0.01

En la **Tabla 5**, se observa que los valores de anisotropía son considerablemente mayores en las suspensiones micelares que en THF (solvente de baja viscosidad), indicando que el movimiento del colorante está significativamente restringido en las dichas suspensiones. Estos resultados pueden interpretarse considerando que el perileno A se ubica preferencialmente en un entorno micelar ordenado resultando en una restricción de su movimiento. Probablemente, esta localización preferencial del colorante en el entorno micelar genera una alta concentración local del colorante en el dicho entorno facilitando la unión del perileno a la superficie del óxido en soluciones micelares que contengan NPs de TiO₂. Adicionalmente de los datos presentados en la **Tabla 5** se deduce que la emisión observada para el perileno A en soluciones micelares que contienen TiO₂ (la cual se presume es debida mayormente a la especie A-c) es más polarizada que la emisión del mismo colorante en soluciones micelares sin TiO₂. Esto puede explicarse considerando que la superficie de las NPs de TiO₂ (cargada positivamente) interacciona fuertemente con los grupos sulfonatos del surfactante micelar (cargados negativamente) creando así entornos micelares más rígidos que en ausencia del óxido, resultando en una restricción del movimiento del colorante.



ESQUEMA 21: Diagrama que representa los potenciales de la primera oxidación y los estados ópticamente excitados del perileno A y la energía de la banda de conducción (BC) del TiO₂.

✓ **Absorción, emisión, y anisotropía resuelta en el tiempo para perileno A en soluciones micelares.**

Se realizaron estudios de anisotropía resuelta en el tiempo, la cual permite obtener los tiempos de correlación rotacional, que brinda información adicional acerca de los movimientos difusivos del fluoróforo durante el tiempo de vida de su estado excitado. Por comparación con los tiempos de correlación rotacional en solución homogénea se puede asignar la diferencia a los distintos microentornos sentidos por el colorante. Los resultados se muestran en la **FIGURA 28**.

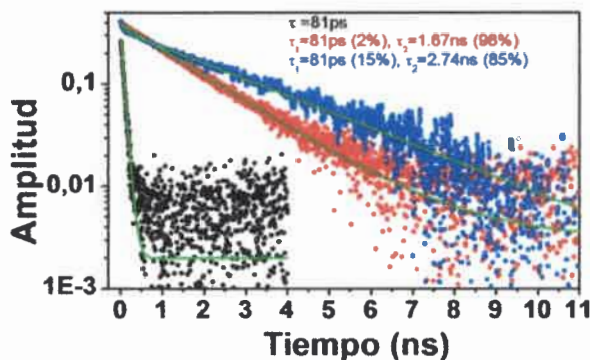


FIGURA 28: Decaimiento de la anisotropía de fluorescencia (puntos) del perileno A en heptano (negro), en micelas (rojo), y en micelas conteniendo TiO₂ en su interior (azul). Las líneas muestran el ajuste de los datos experimentales. Heptano y micelas: $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$. $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$. Micelas/TiO₂: $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$. $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$. [Perileno A] = 1 μM . [TiO₂] = 0.109 g/L.

El decaimiento de la anisotropía de fluorescencia del perileno A en heptano puede ajustarse con un decaimiento mono-exponencial con tiempo de correlación rotacional de 81 ps. Cuando el mismo perileno se encuentra en suspensiones micelares en ausencia de TiO₂ la anisotropía muestra un decaimiento biexponencial con una componente de 81 ps (2%) y una componente mayoritaria (98%) de 1.67 ns. La componente más corta, se asume que está asociada al tiempo de correlación rotacional del perileno A en heptano; mientras que la componente más larga y mayoritaria, puede asociarse a la rotación del colorante dentro de la estructura micelar. Alternativamente, la componente larga, puede asociarse a la rotación del conjunto colorante-micela ya que el decaimiento coincide con el tiempo de correlación rotacional de una esfera con un diámetro de 3.5 nm en hexano)¹⁰⁵. El tiempo de decaimiento de la anisotropía del perileno A en la solución micelar conteniendo NPs de TiO₂ muestra ser biexponencial con un componente minoritario (15%) de 81 ps asociado a la rotación del colorante libre en heptano y un componente más largo mayoritario (85%) de 2.74 ns asociado a la rotación del colorante en la capa de surfactante o bien con la rotación de todo el conjunto perileno A-NPs/micelas en heptano como un todo.

A fin investigar la naturaleza de la desactivación de la emisión de fluorescencia del colorante contenido en las NPs se realizaron medidas de emisión resuelta en el tiempo a distintas longitudes de onda. Ajustando los resultados mediante el método de análisis global se construyeron espectros que representan la emisión de fluorescencia de una especie (o especies) particular(es) del perileno A, con un tiempo de vida característico (DAS (página 56)). Dicho análisis se realizó a partir del espectro de fluorescencia del perileno A que mostró desactivación de la emisión de fluorescencia. En la FIGURA 29 se muestran los espectros asociados al decaimiento de la fluorescencia para el sistema perileno A en micelas inversas en presencia y en ausencia de las NPs de TiO₂. El análisis global para el perileno A en suspensión de micelas con TiO₂ mostró un decaimiento con cuatro componentes con tiempos de vida de 29 ps, 212 ps, 1.09 ns y 4.28 ns, FIGURA 29.a. Como primera aproximación el componente de 29 ps, que presenta un máximo a 520 nm, es asociado a la especie unida del perileno A (A-*u*) y el resto de los componentes son asociados a la especie no unida (A-*c*) en diferentes entornos. El corrimiento espectral observado entre estos DAS pueden atribuirse a diferencias de solvatación: en donde el componente que presenta mayor solvatación que

es el de 4.28 ns. La amplitud negativa del componente de 29 ps por encima de los 600 nm (FIGURA 29.a) es interpretada como consecuencia de un proceso de transferencia de energía desde la especie A-*u* a la especie A-*c*. Estos resultados indican la existencia de un sistema heterogéneo con varios colorantes por micelas.

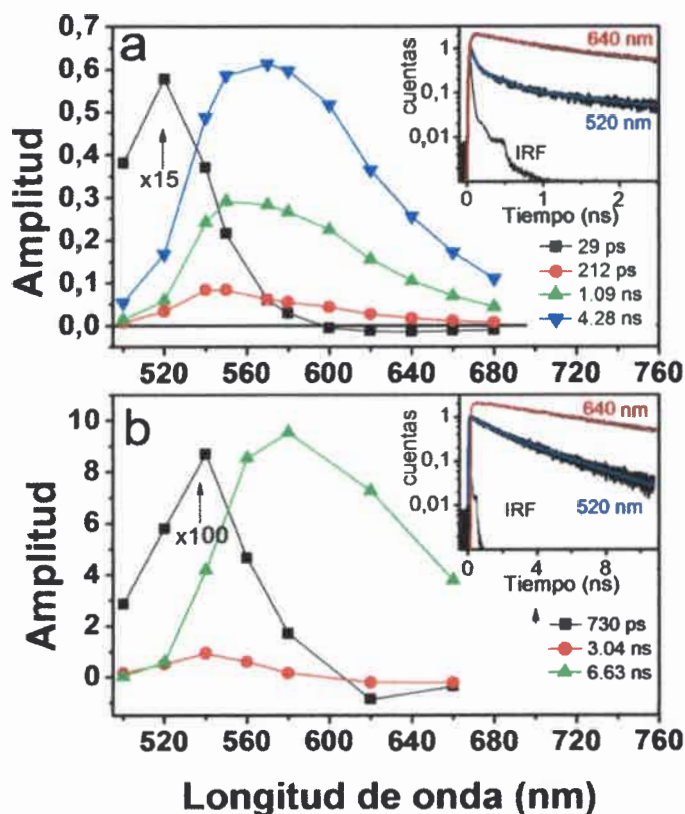


FIGURA 29: DAS del perileno A en micelas conteniendo NPs de TiO₂ (a) y sin TiO₂ (b). Inserto: trazas de la cinética y ajuste correspondiente a la longitud de onda seleccionada y la función respuesta del instrumento (IRF). $\lambda_{exc} = 480$ nm. [Perileno A] = 1 μ M. [TiO₂] = 0.109 g/L.

En la FIGURA 29.b se muestran los resultados de análisis global de decaimientos de fluorescencia para el perileno A en micelas sin TiO₂ en su interior (muestra control). Allí pueden observarse 3 DAS con tiempos de 730 ps, 3,04 ns y 6.63 ns todos asociados a la especie A-*c*. La comparación de los insertos de la FIGURA 29 a y b que muestran ejemplos de trazas cinéticas para el perileno A en micelas con y sin TiO₂ (respectivamente) demuestra que las señales de fluorescencia decaen significativamente más rápido en el primer caso. Estos resultados concuerdan con la desactivación de la emisión de fluorescencia observada en las medidas en estado estacionario para A en las micelas conteniendo TiO₂ en relación a las micelas que no contienen el semiconductor.

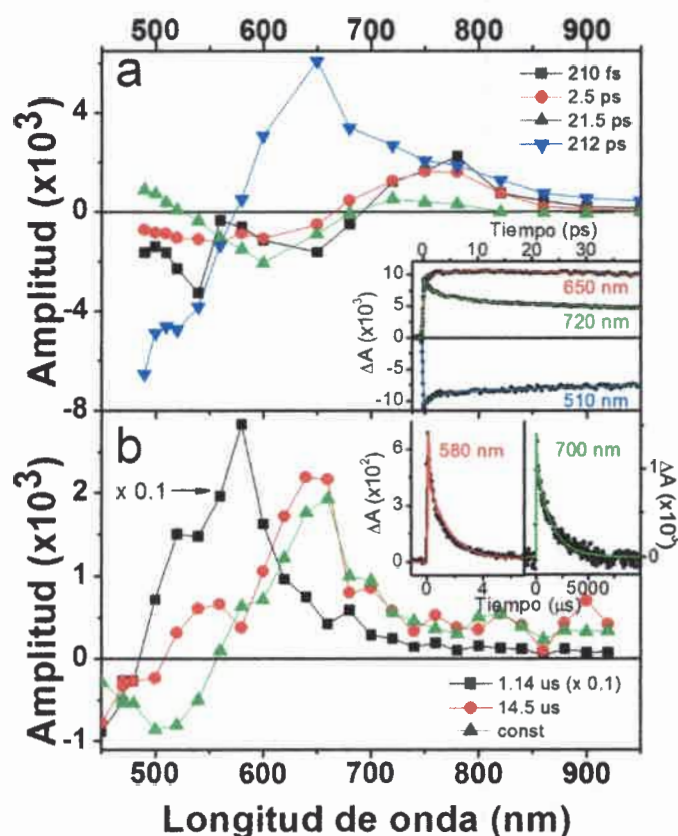


FIGURA 30: a) DAS del perileno A en micelas conteniendo NPs de TiO_2 medidos en la escala de los fs y ps (pump probe). Inserto: Trazas del Decaimiento (puntos) y ajuste (línea) a las longitudes de onda seleccionadas. b) Similar a la parte a) pero medida en la escala de los ns y μs (flash fotólisis). a): $\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$. $[\text{Perileno A}] = 2 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$. b) $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$. $[\text{Perileno A}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

A fin de establecer en mayor detalle la cinética de los procesos de desactivación del estado excitado del perileno A en el sistema conteniendo el colorante y el óxido semiconductor, se realizaron medidas de absorción resuelta en el tiempo a distintas longitudes de onda. Las medidas se realizaron utilizando las técnicas *pump-probe* (resolución: fs, intervalo máximo: $\sim 1 \text{ ns}$) y flash-fotólisis (resolución: ns, intervalo máximo: $\sim 40 \mu\text{s}$). La técnica *pump-probe* permite caracterizar así los procesos ultrarápidos, entre ellos la reacción de Te^- fotoinducida desde el colorante al TiO_2 (para dar el estado de cargas separadas $\text{A}^{+\cdot} - \text{TiO}_2 (e^-)$), mientras que la técnica flash-fotólisis permite caracterizar procesos más lentos, entre ellos la recombinación de cargas del estado $\text{A}^{+\cdot} - \text{TiO}_2 (e^-)$.

Los resultados de la técnica *pump-probe* pueden observarse en la **FIGURA 30**. El tratamiento de los datos experimentales mediante análisis global muestra cuatro componentes con tiempos de vida de 210 fs, 2.5 ps, 21.5 ps y 212 ps para el perileno A en micelas conteniendo NPs semiconductoras. El componente de 210 fs es atribuido a la formación de un estado separado de cargas entre la especie A-*u* y el TiO₂ (A⁺-TiO₂(e⁻)). El espectro de este componente muestra evidencia de desaparición de emisión-estimulada a 540 nm (amplitud negativa) y de desaparición de absorción del estado singlete excitado a 780 nm (amplitud positiva). Para este mismo DAS también se observa la formación del catión radical de la especie A-*u* que presenta absorción a 650 nm (amplitud negativa)^{236,237}. El DAS del componente de 2.5 ps puede atribuirse al decaimiento de la especie A-*c* debido a que muestra indicios de desaparición de fotoblanqueo del estado fundamental y de desaparición de emisión-estimulada en la región entre 500-700 nm (amplitud negativa) e indicios de desaparición de absorción del estado singlete excitado a 780 nm (amplitud positiva). En particular, este DAS puede ser asociado a los procesos observados en los decaimientos de emisión de fluorescencia previamente descritos (ver **FIGURA 29**), es decir la transferencia de energía entre moléculas de la especie A-*c* ubicadas en diferentes entornos. El componente de 21.5 ps se asocia a procesos de transferencia de energía entre las especies A-*u* y A-*c* debido a su similitud numérica con el componente de 29 ps observado en los decaimientos de fluorescencia (**FIGURA 29.a**). Por otro lado, el DAS del componente de 212 ps es atribuido a una mezcla de dos procesos principales: 1) decaimiento del estado singlete excitado de la especie A-*c* y 2) decaimiento del estado separado de carga (A⁺-TiO₂(e⁻)) con una intensa absorción a 650 nm que es característica del catión radical^{236,237} de la especie A-*u* y una absorción menos intensa alrededor de 850-1000 nm que es característica de electrones inyectados en el semiconductor²³⁸.

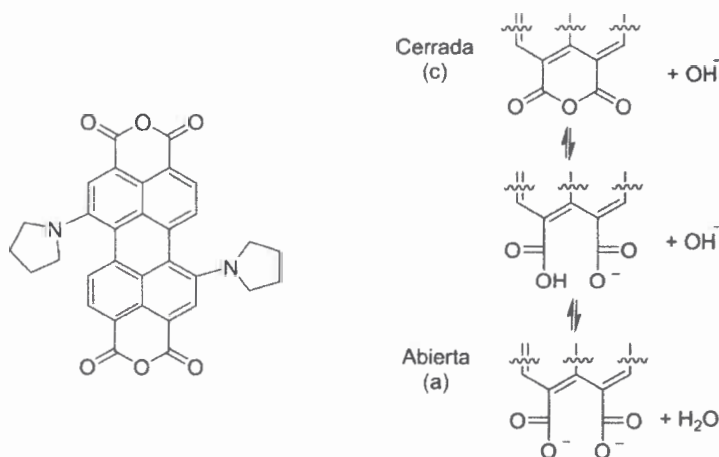
Los resultados de absorción de transitorios utilizando la técnica flash-fotolisis para muestras del perileno A en suspensiones micelares con TiO₂ se pueden observar en la **FIGURA 30.b**). Estas determinaciones se realizaron para complementar los resultados obtenidos a través de la técnica *pump-probe*. El análisis global de los datos resulta en tres DAS con tiempos de vida 1.14 μs y 14.5 μs y un componente que no decae en la ventana de tiempo de 40 μs. El DAS más corto puede asociarse al decaimiento del estado triplete excitado de las especies A-*u* y A-*c* debido a que presenta

características de desaparición de absorción (amplitud positiva) en el intervalo de los 500-650 nm (característico del triplete) y características de desaparición de fotoblanqueo del estado fundamental (amplitud negativa) entre 450 y 510 nm. Los otros dos DAS se asocian al decaimiento del estado $A^{+}-TiO_2(e^{-})$. El componente que no llega a decaer dentro de la ventana de tiempo estudiada, presenta características de desaparición de absorción del estado fundamental a 510 nm (amplitud positiva) y puede asociarse con un proceso de transferencia de carga desde la especie A unida oxidada ($A-u^{+}$) a la especie A-c. Para determinar el tiempo de vida de este componente se registró una traza a 700 nm en una ventana temporal de 10 ms (inserto FIGURA 30.b)). El ajuste exponencial de dicha traza arrojó dos decaimientos con componentes de $\sim 15 \mu s$ y $\sim 1.5 ms$. Como se mencionó anteriormente los DAS que corresponden numéricamente con estos componentes coinciden con el decaimiento del catión radical de A.

b) *Perileno B*

✓ *Caracterización espectroscópica del perileno B en solución homogénea*

En la FIGURA 25 se muestran los espectros de absorción y emisión del perileno B en función del tiempo inmediatamente después de que la solución del colorante en THF es adicionada a etanol. Luego de 90 minutos se adicionó un pequeño contenido de base (KOH) y registrando los cambios espectroscópicos hasta llegar a una concentración final de 3.3 mM aproximadamente.



ESQUEMA 22: Estructura molecular del perileno B (izquierda) y apertura del anillo anhídrido bajo catálisis básica.

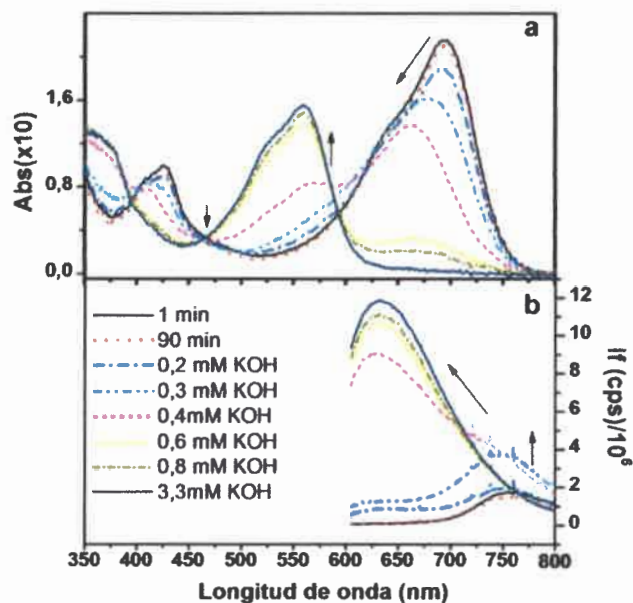


FIGURA 31: Espectros de absorción (a) y emisión de fluorescencia (b) del perileno B en función del tiempo y de la adición de KOH. $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$. [Perileno B] = $1 \mu\text{M}$. Solvente: Etanol.

A diferencia de los cambios espectroscópicos observados para el perileno A, para el perileno B los espectros de absorción y emisión obtenidos en estas condiciones no muestran un claro punto isobéptico ni isoemisivo (FIGURA 31). Esto indica que hay más de dos especies que se interconvierten dando espectros significativamente diferentes, probablemente aminas o ácidos carboxílicos protonados/deprotonados o bien especies zwitterionicas. Estos cambios espectrales observados indican que la adición de una base fuerte (hidróxido de potasio) es necesaria para desplazar el equilibrio entre la especie en forma de anhídrido (especie cerrada c) a la forma hidrolizada (especie abierta a). La base cataliza la hidrólisis del anhídrido cíclico y deprotona el ácido carboxílico resultante. (ESQUEMA 22).

De manera análoga a la asignación realizada para las especies a y c en el perileno A podemos describir para el perileno B: las especies que absorben y emiten a mayores longitudes de onda fueron asignadas como la forma anhídrido (especie cerrada c, ESQUEMA 22); mientras que las que lo hacen a menores longitudes de onda son asignadas a la forma totalmente hidrolizada del colorante (especie abierta a)²³⁹⁻²⁴³. Teniendo en cuenta dicha asignación, cambios espectrales observados indican que el grupo anhídrido del perileno B se hidroliza totalmente en forma lenta en etanol y que la

adición de la base fuerte también es necesaria para desplazar el equilibrio hacia a la forma hidrolizada **a**. (ESQUEMA 22)

Los espectros de emisión de fluorescencia de la FIGURA 31 fueron tomados con excitación en 594 nm y a partir de la comparación de las intensidades de emisión antes y después de la adición de la base al perileno B corregidas por la cantidad de fotones absorbido (SECCIÓN IV.2.7), fue posible comparar el rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia de las especies anhídrido e hidrolizada. Los resultados indican que el rendimiento cuántico de emisión de ambas especies (**c** y **a**) son claramente diferentes: el rendimiento cuántico de emisión de la forma hidrolizada es significativamente mayor que la forma dianhídrido ($^a\Phi_f > 8 \text{ } ^c\Phi_f$) para este colorante.

Los cambios espectrales observados en el perileno B en relación a la hidrólisis en solución son consistentes con previos reportes sobre colorantes análogos^{228-231,233} y son útiles para el monitoreo de la cinética de unión del colorante a la superficie de las NPs.

✓ Absorción, emisión, y anisotropía en estado estacionaria del perileno B en soluciones micelares.

La caracterización fotofísica del perileno B en micelas inversas se llevó a cabo a través de espectroscopia de absorción y fluorescencia estacionaria por medio de la incorporación del perileno B a las suspensiones micelares de NPs de TiO₂. De manera comparativa se realizó una experiencia control incorporando el perileno B en micelas que no contienen TiO₂ en su interior. Los resultados de ambas experiencias se muestran en la FIGURA 32.

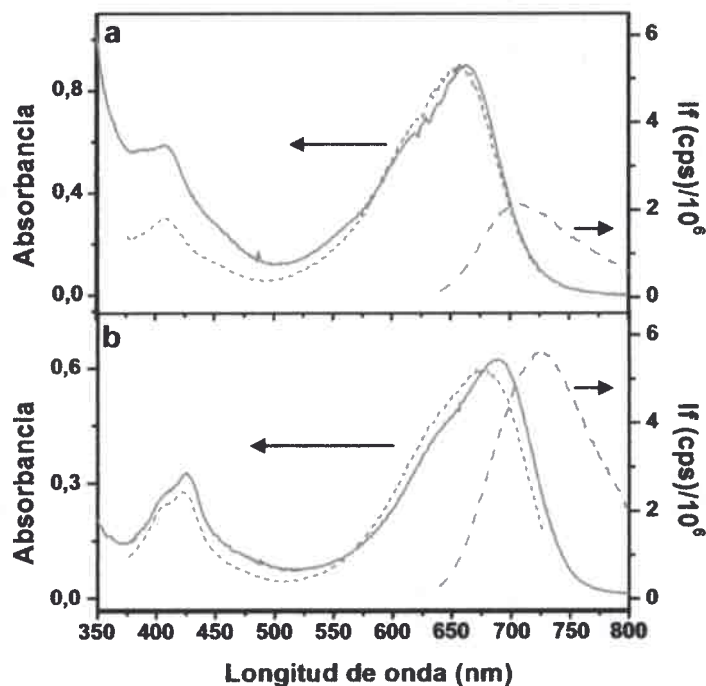


FIGURA 32: a) Espectros de absorción (línea sólida), emisión (línea discontinua) y excitación normalizada (línea punteada) del perileno B en microemulsión conteniendo las NPs de TiO_2 . b) Similar a la parte a) pero en una microemulsión sin TiO_2 . $\lambda_{exc}=630$ nm. $\lambda_{em}=735$ nm. $[\text{Perileno B}]=1$ μM . $[\text{TiO}_2]=0.109$ g/L.

La FIGURA 32 muestra los espectros de absorción, fluorescencia y excitación para B en el interior de la microemulsión conteniendo las NPs de TiO_2 luego de 17 hs de incubación (no se observaron cambios posterior a ese tiempo). El espectro de absorción observado en la FIGURA 32.a muestra un corrimiento significativamente menor (~ 25 nm) que el observado en etanol bajo hidrólisis básica (~ 134 nm); Esta diferencia puede ser interpretada considerando solo una hidrólisis parcial del colorante en la microemulsión conteniendo las NPs de TiO_2 . Por lo tanto, la absorción observada para el perileno B en las suspensiones micelares en presencia de TiO_2 (línea sólida FIGURA 32.a) puede asignarse a la estructura parcialmente hidrolizada, especie semi-abierta y semi-unida (*B-su*), donde solo un grupo anhídrido es hidrolizado. Por otro lado la absorción del perileno B en suspensiones micelares en ausencia de TiO_2 (línea sólida FIGURA 32.b) fueron asignados a la especie cerrada y no unida (*B-c*). Ambas especies muestran bandas de absorción características con máximos a 665 y 690 nm, respectivamente. El espectro de excitación (FIGURA 32.a, línea punteada) indica que la fluorescencia observada para el colorante en el interior de la micela en presencia del

óxido semiconductor es característica de la especie *B-sc*. Por otro lado el espectro de excitación de la muestra control (microemulsión que no contiene TiO_2 en su interior, FIGURA 32.b, línea punteada) indica que la especie *B-c* contribuye predominantemente a la fluorescencia observada.

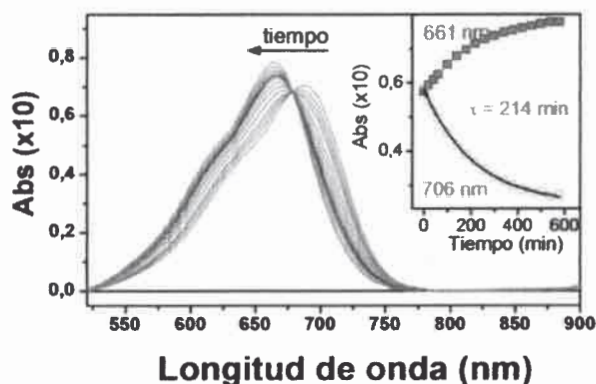


FIGURA 33: Espectro de absorción del perileno B en microemulsión conteniendo NPs de TiO_2 en función del tiempo. El inserto muestra las trazas de las cinéticas a las longitudes de onda indicadas (círculos y cuadros) con una constante de tiempo medio asociado de unión. $[\text{Perileno B}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

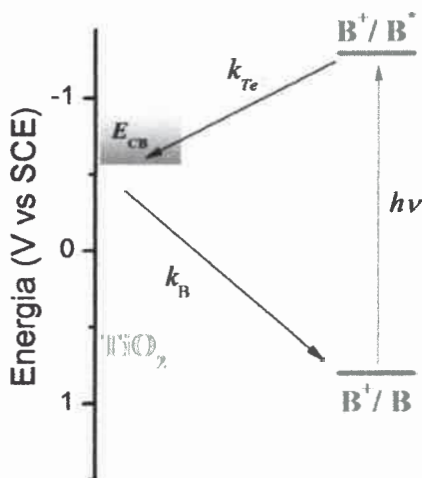
La conversión entre las especies *B-c* y *B-su* fue estudiada en mayor detalle siguiendo los cambios de los espectros de absorción del perileno B en presencia de las NPs de TiO_2 en función del tiempo luego de la adición del colorante a la solución micelar como puede observarse en la FIGURA 33. A partir de dicho espectro es posible monitorear el proceso de quimisorción del perileno B a la superficie del semiconductor. Aquí puede observarse un corrimiento hipsocrómico del espectro de absorción del perileno B en presencia de TiO_2 que es un indicio de la apertura de uno de los anillos anhídridos y sugiere la unión del carboxilato resultante del colorante al semiconductor^{232,233,234}. Dicho proceso muestra ser relativamente lento como se observa en el inserto de la FIGURA 33, con un tiempo medio asociado de 214 min para dicho colorante.

Al igual que para el perileno A, para obtener información adicional acerca de la posible ubicación del perileno en las suspensiones micelares se evaluó la anisotropía en estado estacionario con el fin obtener el parámetro r y relacionar dicho parámetro con la rigidez del entorno donde se ubica el colorante. Los resultados muestran la misma tendencia que la observada para el perileno A y se observan en la **Tabla 6**.

Tabla 6: Anisotropía de fluorescencia del perileno B en diferentes entornos.

	r_{THF}	$r_{Micelas}$	$r_{Micelas-TiO_2}$
Perileno B	0.011 ± 0.001	0.15 ± 0.02	0.33 ± 0.03

Los valores de anisotropía de B son considerablemente mayor en las suspensiones micelares que en THF (solvente de baja viscosidad), indicando que el movimiento del colorante esta significativamente restringido y sugiere que los colorantes se ubican preferencialmente en un entorno micelar ordenado, facilitando de esta manera la unión del perileno a la superficie del óxido en micelas que contengan dicho semiconductor. En estas condiciones, la fluorescencia del perileno B en las suspensiones micelares conteniendo NPs de TiO₂ está sumamente reducida (~70% desactivada respecto a las muestras que no contienen TiO₂). Esta pérdida significativa de la intensidad de emisión en la forma unida sugiere un mecanismo de desactivación de la fluorescencia a través de la inyección de electrones desde el colorante fotoexcitado a la banda de conducción del semiconductor (**ESQUEMA 23**).



ESQUEMA 23: Diagrama que representa los potenciales de la primera oxidación y los estados ópticamente excitados del perileno B y la energía de la banda de conducción (BC) del TiO₂.

✓ **Absorción, emisión, y anisotropía resuelta en el tiempo para perileno B en soluciones micelares**

Para obtener información de los distintos microentornos sentidos por el colorante en las distintas muestras se realizaron medidas de anisotropía de fluorescencia

resuelta en el tiempo comparando los tiempos de correlación rotacional en las micelas con los obtenidos en solución. Los resultados se muestran en la FIGURA 34.

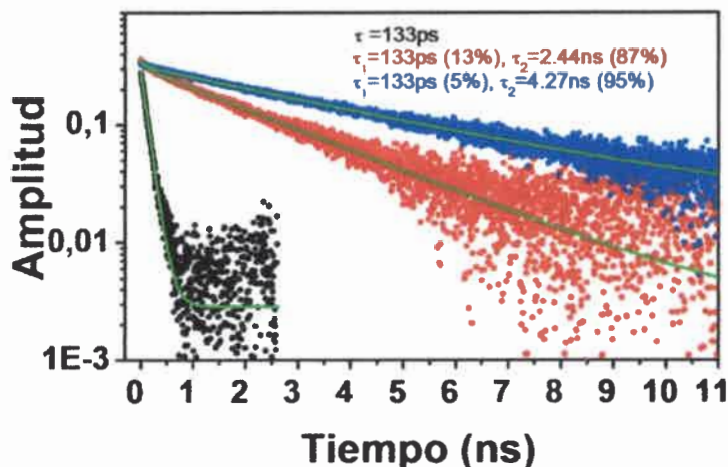


FIGURA 34: Decaimiento de la anisotropía de fluorescencia (puntos) del perileno B en heptano (negro), en micelas (rojo), y en micelas conteniendo TiO_2 en su interior (azul). Las líneas muestran el ajuste de los datos experimentales. $\lambda_{exc} = 640$ nm. $\lambda_{em} = 750$ nm. $[\text{Perileno B}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109$ g/L.

El decaimiento de la anisotropía de fluorescencia del perileno B en heptano puede ajustarse con un decaimiento mono-exponencial con tiempo de correlación rotacional de 133 ps. Cuando el mismo perileno se encuentra en suspensiones micelares en ausencia de TiO_2 la anisotropía muestra un decaimiento biexponencial con una componente de 133 ps (13%) y una componente mayoritaria (87%) de 2.44 ns. La componente más corta, se asume que está asociada al tiempo de correlación rotacional del perileno B en heptano; mientras que la componente más larga y mayoritaria, puede asociarse a la rotación del colorante dentro de la capa del surfactante en la micela. Alternativamente y al igual que para el perileno A, la componente larga, también puede asociarse a la rotación del conjunto colorante-micela ya que el decaimiento coincide con el tiempo de correlación rotacional de una esfera con un diámetro de 3.5 nm en hexano¹⁰⁵. El tiempo de decaimiento de la anisotropía del perileno B en la solución micelar conteniendo NPs de TiO_2 muestra ser biexponencial con un componente minoritario (5%) de 133 ps asociado a la rotación del colorante libre en heptano y un componente más largo mayoritario (95%) de 4.27 ns asociado a la rotación del colorante

en la capa de surfactante o bien con la rotación de todo el conjunto perileno B-NPs/micelas en heptano como un todo.

A fin investigar la naturaleza de la desactivación de la emisión de fluorescencia del colorante contenido en las NPs se realizaron medidas de emisión resuelta en el tiempo a distintas longitudes de onda. Ajustando los resultados mediante el método de análisis global se construyeron los DAS para el perileno B en los diferentes entornos micelares. Dicho análisis fue realizado a partir del espectro de fluorescencia del perileno B que mostró desactivación de la emisión de fluorescencia. En la FIGURA 35 se muestran los espectros asociados al decaimiento de la fluorescencia para el sistema perileno B en micelas inversas en presencia y en ausencia de las NPs de TiO₂. El análisis global para el perileno B en suspensión de micelas con TiO₂ mostró un decaimiento con tres componentes con tiempos de vida de 487 ps, 2.8 ns y 5.3 ns, **FIGURA 35.a**. Como primera aproximación el componente de 487 ps, que presenta un máximo a 700 nm, puede ser asociado a la especie semi-unida del perileno B (B-*su*) y puede ser asignada en principio al proceso de inyección fotoinducida de electrones desde la especie B-*su* al TiO₂. Sin embargo, algunas inyecciones de electrones pueden ocurrir más rápido que la resolución instrumental del equipo utilizado y por lo tanto no pueden ser resueltas en estas mediciones. El resto de los componentes son asociados a la especie no unida (B-*c*) en diferentes entornos. El segundo y tercero componentes (2.8 ns y 5.3 ns) son asociados a moléculas de la especie B-*c* en entornos ligeramente diferentes. Un comportamiento análogo al observado para el perileno A en relación al corrimiento espectral observado entre los DAS, pueden atribuirse a diferencias de solvatación.

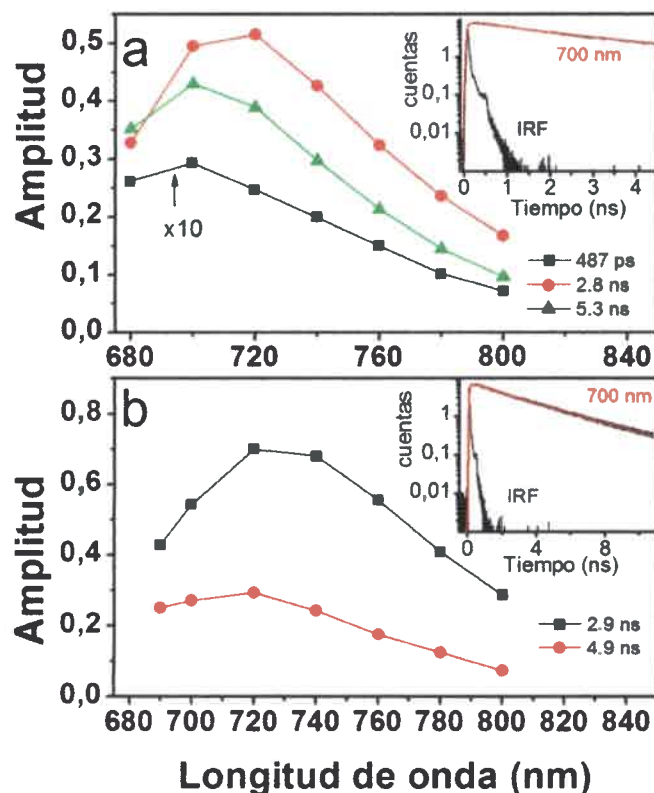


FIGURA 35: DAS del perileno B en micelas conteniendo NPs de TiO_2 (a) y sin TiO_2 (b). Inseto: trazas de la cinética y ajuste correspondiente a la longitud de onda seleccionada y la función respuesta del instrumento (IRF). $\lambda_{\text{exc}} = 640 \text{ nm}$. $[\text{Perileno B}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

En la FIGURA 35.b se muestran los resultados de análisis global de decaimientos de fluorescencia para el perileno B en micelas sin TiO_2 en su interior (muestra control). Allí pueden observarse 2 DAS con tiempos de 2,9 ns y 4.9 ns; todos asociados a la especie B-c. La comparación de los insertos de la FIGURA 35 a y b que muestran ejemplos de trazas cinéticas para el perileno B en micelas con y sin TiO_2 (respectivamente) demuestra que las señales de fluorescencia decaen significativamente más rápido en el primer caso. Estos resultados concuerdan con la gran desactivación de la emisión de fluorescencia observada en las medidas en estado estacionario para B en las micelas conteniendo TiO_2 en relación a las micelas que no contienen el óxido semiconductor.

A fin lograr una comprensión más profunda respecto a la cinética de los procesos de desactivación del estado excitado del perileno B en el sistema conteniendo el colorante y el óxido semiconductor, se realizaron medidas de absorción resuelta en el

tiempo a distintas longitudes de onda, utilizando *pump-probe* (para determinar procesos que ocurren a escalas de tiempo ultrarápidas) y flash-fotólisis (para determinar procesos que ocurren a escalas de los ms y μ s). De este modo la formación del catión radical del perileno B se logró determinar a partir de las características asociadas al decaimiento del estado excitado a través de la utilización de *pump-probe* (FIGURA 36). La falta de absorción del catión radical observada en los primeros tiempos se debe, probablemente, al tiempo de vida largo de dicha especie que se opone a la recuperación del estado fundamental del sistema B-TiO₂ entre pulsos laser (2 ms, 500 Mz.) acoplado a la baja homogeneidad de la muestra debido a la gran viscosidad del medio.

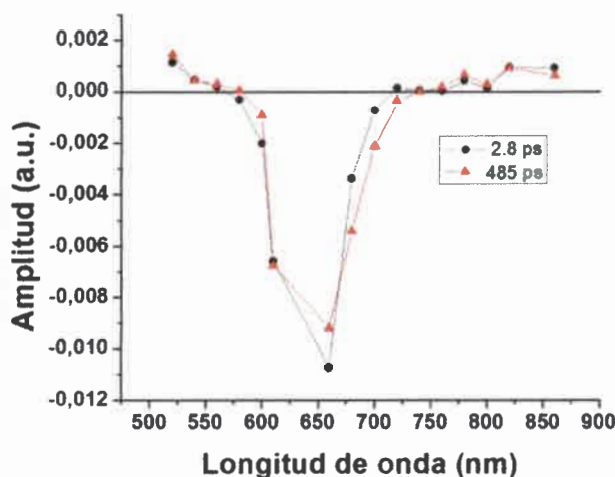


FIGURA 36: DAS del perileno B en micelas conteniendo NPs de TiO₂ medidos en la escala de fs y ps (*pump probe*). $\lambda_{exc} = 640$ nm. [Perileno B] = 2 μ M. [TiO₂] = 0.109 g/L.

Los resultados utilizando la técnica de flash-fotólisis, para soluciones saturadas con argón del perileno B en micelas con TiO₂ en su interior, pueden observarse en la FIGURA 37. El tratamiento de los datos experimentales mediante análisis global muestra dos componentes: una componente con un tiempo de vida largo de 34 ms y otra componente más corta de 68 μ s. El componente más largo es atribuido al decaimiento del estado separado de cargas (B⁺-TiO₂ (e⁻)). El DAS del componente de 68 μ s puede atribuirse a los estados triplete de las especies B-*su* y B-*c*.

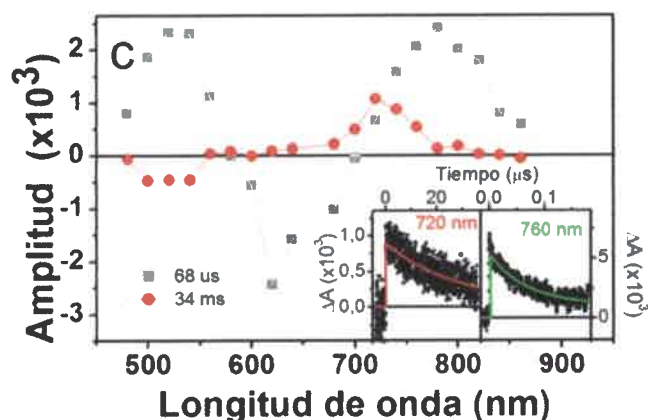


FIGURA 37: DAS del perileno B en micelas conteniendo NPs de TiO_2 medidos en la escala de los ns y ms (flash fotolisis). Inserto: Trazas del Decaimiento (puntos) y ajuste (línea) a las longitudes de onda seleccionadas. $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$. $[\text{Perileno B}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

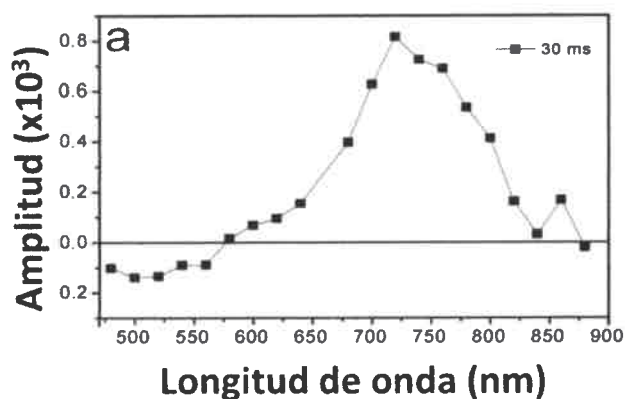


FIGURA 38: DAS del perileno B en micelas conteniendo NPs de TiO_2 saturadas con aire y medidos en la escala de los ns y ms (flash fotolisis). $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$. $[\text{Perileno A}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

Los resultados de absorción de transitorios utilizando la técnica flash-fotolisis para muestras saturadas en aire del perileno B en suspensiones micelares con TiO_2 se pueden observar en la FIGURA 38. El análisis de los datos resulta en un solo DAS con tiempos de vida de 30 ms asignado al catión radical del perileno B con características espectrales muy similares la decaimiento largo obtenido en las medidas de las soluciones saturadas con argón (FIGURA 37). Los transitorios que absorben en la región entre 520 y 700 nm corresponden a la recuperación de la absorción del estado

fundamental de la especie B-su y entre 640 y 820 nm al decaimiento de la absorción del catión radical de la misma especie.

c) Perileno C

✓ *Caracterización espectroscópica del perileno C en solución homogénea.*

En la FIGURA 39 se muestran los espectros de absorción y emisión del perileno C en función del tiempo inmediatamente después de que la solución del colorante en THF es adicionada a etanol. Luego de 150 minutos se adicionó un pequeño contenido de base (KOH) dando lugar a una concentración final de 3.3 mM aproximadamente.

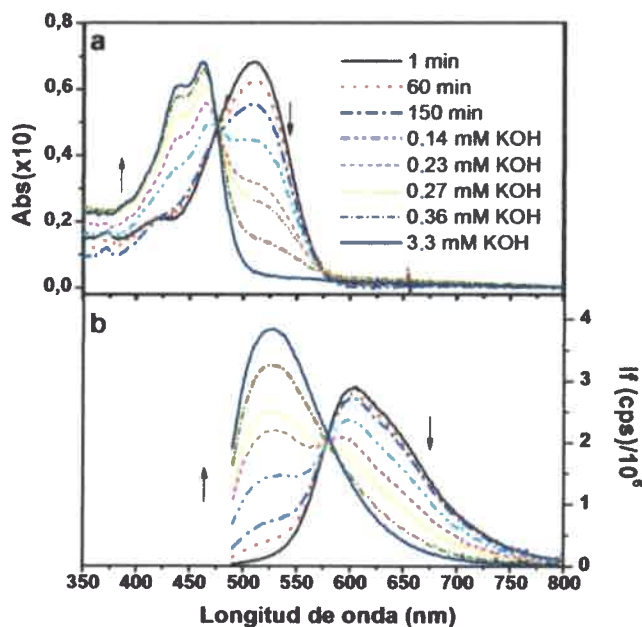
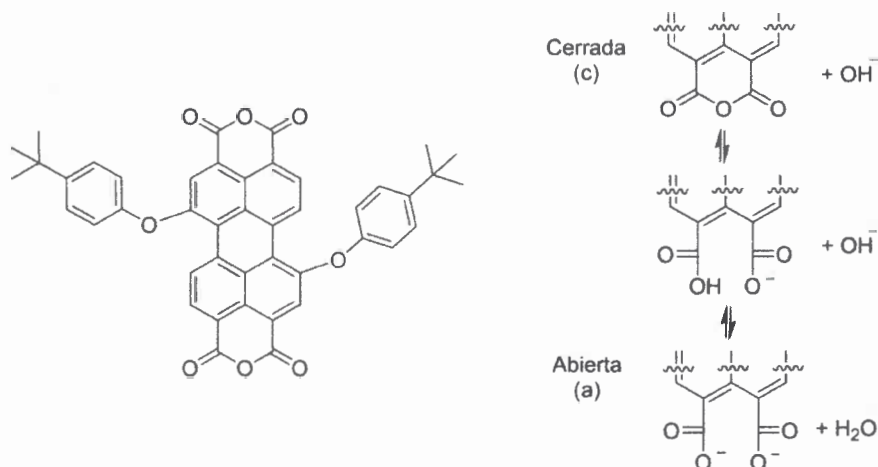


FIGURA 39: *Espectros de absorción (a) y emisión de fluorescencia (b) del perileno C en función del tiempo y de la adición de KOH. $\lambda_{exc} = 475$ nm. [Perileno C] = 1 μ M. Solvente: Etanol.*

La FIGURA 39 muestra un claro punto isobéptico e isoemisivo que indica la interconversión entre dos especies con diferentes espectros pero con similares rendimientos cuánticos de fluorescencia.

Se puede observar que los espectros de absorción y emisión obtenidos en estas condiciones muestran un comportamiento análogo al observado para el perileno A en cuanto a que los espectros de absorción, indicando la interconversión entre dos especies con diferentes espectros de absorción y emisión.



ESQUEMA 24: Estructura molecular del perileno C (izquierda) y apertura del anillo anhídrido bajo catálisis básica.

La asignación de las diferentes especies fue análoga a la realizada para el perileno A; Especies que absorben y emiten a mayores longitudes de onda fueron atribuidas a la forma anhídrido (especie cerrada **c** (**ESQUEMA 24**)); mientras que las que lo hacen a menores longitudes de onda son asignadas a la forma totalmente hidrolizada de cada colorante (especie abierta **a**)²²⁸⁻²³².

Los espectros de emisión de fluorescencia permiten comparar de manera directa el rendimiento cuántico de emisión de fluorescencia de las especies anhídrido e hidrolizada, el cual resulto similar a lo observado para el perileno A, indicando que el rendimiento cuántico de emisión de ambas especies (**c** y **a**) son similares para este perileno.

De manera análoga a lo que ocurría con el perileno A, los cambios espectrales observados durante la hidrólisis del grupo anhídrido del perileno C en solución son consistentes con previos reportes sobre colorantes análogos^{228-231,244}.

✓ **Absorción, emisión, y anisotropía en estado estacionaria del perileno C en soluciones micelares.**

La caracterización fotofísica del perileno C en micelas inversas se llevó a cabo a través de espectroscopia de absorción y fluorescencia estacionaria a través de la incorporación del perileno C a las suspensiones micelares de NPs de TiO_2 . De manera comparativa se realizó una experiencia control incorporando dicho colorante en micelas que no contienen TiO_2 en su interior. Los resultados de ambas experiencias se muestran en la FIGURA 40.

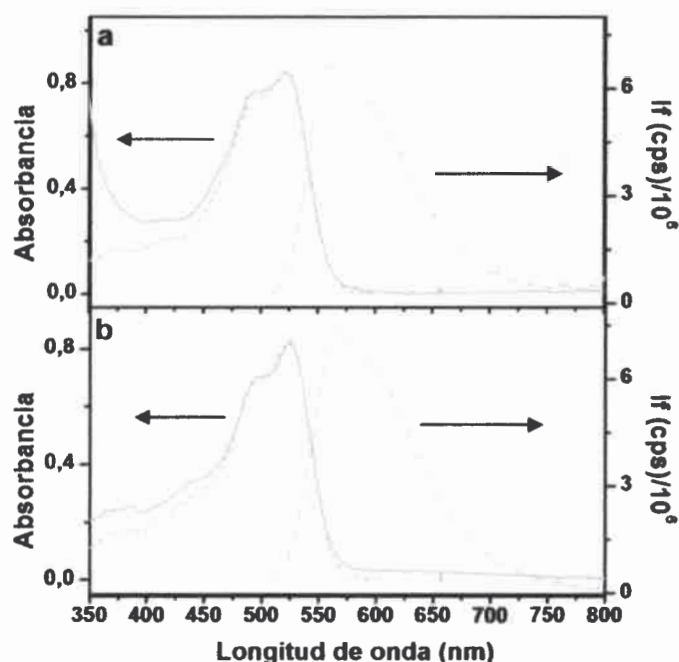


FIGURA 40: a) Espectros de absorción (línea sólida), emisión (línea discontinua) y excitación normalizada (línea punteada) del perileno C en microemulsión conteniendo las NPs de TiO_2 . b) Similar a la parte a) pero en una microemulsión sin TiO_2 . $\lambda_{exc} = 495 \text{ nm}$. $\lambda_{em} = 610 \text{ nm}$. $[\text{Perileno C}] = 1 \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2] = 0.109 \text{ g/L}$.

La FIGURA 40 muestra los espectros de absorción, fluorescencia y excitación para el perileno C en el interior de la microemulsión en presencia y ausencia de las NPs de TiO_2 luego de 17 hs de incubación (no se observaron cambios posterior a ese tiempo). En esta figura se puede observar que para el perileno C, los espectros de absorción y emisión no muestran cambios significativos en la microemulsión conteniendo NPs de TiO_2 en comparación con la microemulsión sin el semiconductor. Adicionalmente, a partir de los espectros de excitación puede observarse que la emisión

del perileno C en las micelas conteniendo el semiconductor está dominada por la emisión de la especie c (anhídrido).

Para obtener información adicional acerca de la posible ubicación del perileno en las suspensiones micelares se evaluó la rigidez de su entorno a través de medidas de anisotropía de fluorescencia estacionaria del colorante. Los resultados se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7: *Anisotropía de fluorescencia del perileno C en diferentes entornos.*

	r_{THF}	$r_{Micelas}$	$r_{Micelas-TiO_2}$
Perileno C	0.015 ± 0.007	0.04 ± 0.01	0.21 ± 0.01

En la **Tabla 7** se observa un comportamiento análogo a los otros colorantes en cuanto a que los valores de anisotropía son mayores en las suspensiones micelares que en THF, pero no tan marcados. Esto sugiere que el perileno C se encuentra en el solvente externo o cercano a la interfase micelar, pero no lo suficientemente cerca como para unirse a la superficie del TiO₂.

✓ ***Anisotropía resuelta en el tiempo para perileno C en soluciones micelares.***

Para obtener información cuantitativa acerca de los nano-entornos sentidos por el perileno C en las distintas muestras se realizaron medidas de anisotropía de fluorescencia resuelta en el tiempo para el colorante en las micelas. Comparando estos resultados con los tiempos de correlación rotacional en solución homogénea se puede asignar la diferencia a los distintos microentornos sentidos por el perileno. Los resultados se muestran en la **FIGURA 41**. En ella puede observarse que el comportamiento en heptano y en micelas es similar a los perilenos A y B, pero con componentes de decaimiento ligeramente mayores consistentes con un gran impedimento estérico a la rotación, debido a la presencia de los grupos t-butilfenoxi ampliamente voluminosos. El decaimiento de la anisotropía para el perileno C en micelas conteniendo NPs de TiO₂ es muy similar al observado en las micelas en ausencia del semiconductor. Esta observación se correlaciona con las evidencias

espectroscópicas respecto a la presencia de la especie cerrada del colorante (anhídrido) y por consiguiente la no unión a la superficie de las NPs.

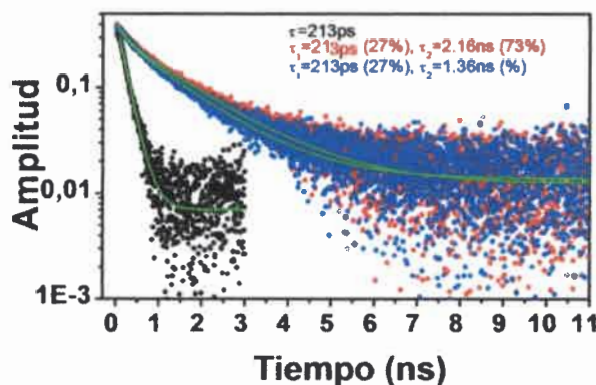
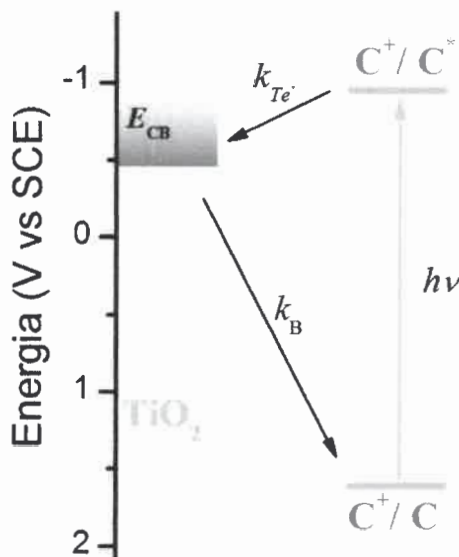


FIGURA 41: Decaimiento de la anisotropía de fluorescencia (puntos) del perileno C en heptano (negro), en micelas (rojo), y en micelas conteniendo TiO_2 en su interior (azul). Las líneas muestran el ajuste de los datos experimentales. $\lambda_{exc}=515\text{ nm}$. $\lambda_{em}=600\text{ nm}$. $[\text{Perileno C}]=1\ \mu\text{M}$. $[\text{TiO}_2]=0.109\text{ g/L}$.



ESQUEMA 25: Diagrama que representa los potenciales de la primera oxidación y los estados ópticamente excitados del perileno C y la energía de la banda de conducción (BC) del TiO_2 .

Si bien las energías estimadas para el HOMO y LUMO (**ESQUEMA 25**) predicen una inyección de electrones favorable desde el estado excitado del colorante a la banda de conducción del semiconductor, la ausencia de corrimiento espectral para el perileno C sugiere que el colorante no se abre y consecuentemente no se une al óxido,

dando lugar a que no se produzca la fotoinyección del electrón en la BC del semiconductor. Este efecto puede deberse a que los grupos *terbutilfenoxi* presentes en el perileno C pueden crear un gran efecto estérico que impide la incorporación del colorante a través de la micela para llegar a la superficie de las NPs de TiO₂.

d) Perileno D y E

✓ *Caracterización espectroscópica de los perileno D en solución homogénea*

En la FIGURA 42 se muestran los espectros de absorción y emisión de los perileno D (a) y E (b) en función del tiempo inmediatamente después de que la solución del colorante en THF es adicionada a etanol. Luego de 30 minutos se adicionó un pequeño contenido de base (KOH) dando lugar a una concentración final de 3.3 mM aproximadamente.

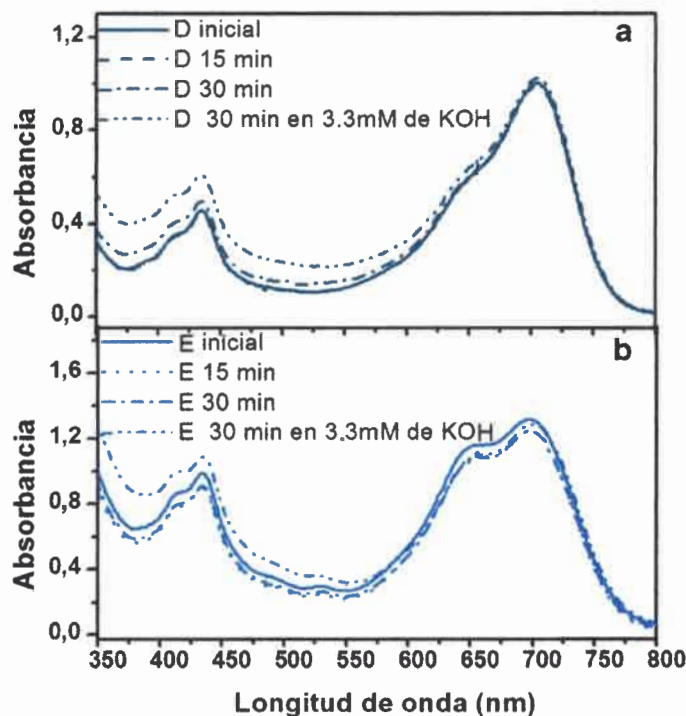
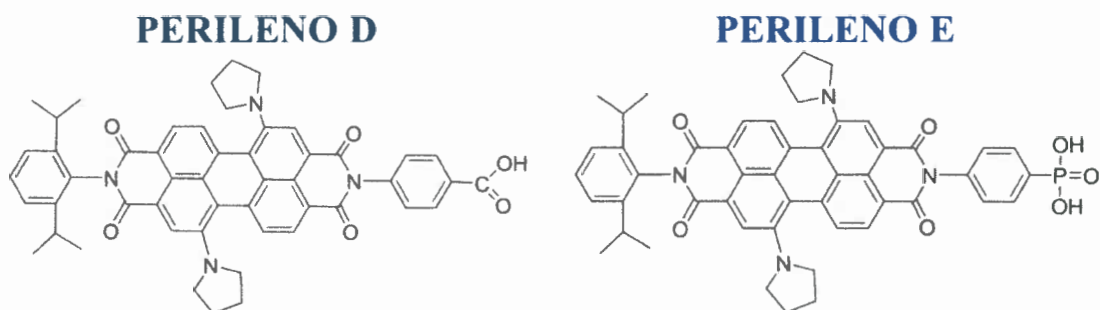


FIGURA 42: *Espectros de absorción del perileno D (a) y E (b) en función del tiempo y de la adición de KOH. [Perileno] = 1 μ M. Solvente: Etanol*

En esta figura se puede observar que los espectros de absorción no se ven afectados significativamente con el agregado de KOH. Este comportamiento se debe a la ausencia de grupos anhídridos hidrolizables en estas moléculas (**ESQUEMA 26**). Para estos perilenos la falta de corrimiento indica que el equilibrio ácido/base de los grupos carboxílicos y fosfonatos no afectan la energía de la transición HOMO-LUMO.



✓ ***Absorción, emisión, y anisotropía en estado estacionaria de los perilenos D y E en soluciones micelares.***

La caracterización fotofísica de los perilenos D y E en micelas inversas se llevó a cabo a través de espectroscopia de absorción y fluorescencia estacionaria a través de la incorporación de cada perileno a las suspensiones micelares de NPs de TiO₂. De manera comparativa se realizó una experiencia control incorporando el perileno en micelas que no contienen TiO₂ en su interior. Los resultados de ambas experiencias se muestran en la **FIGURA 43**.

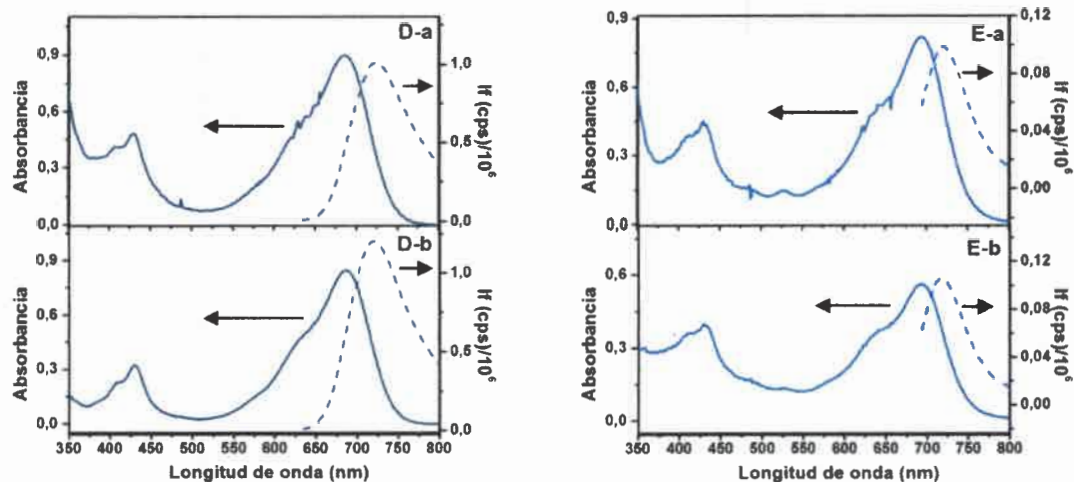


FIGURA 43: Espectros de absorción (línea continua) y emisión (línea discontinua) del perileno D (D-a) y E (E-a) en microemulsión conteniendo las NPs de TiO₂. (D-b y E-b) Similar a la parte D-a y D-b pero en una microemulsión sin TiO₂, respectivamente. λ_{exc} (perileno D) = 625 nm. λ_{em} (perileno E) = 685 nm [Perileno] = 1 μ M. [TiO₂] = 0.109 g/L.

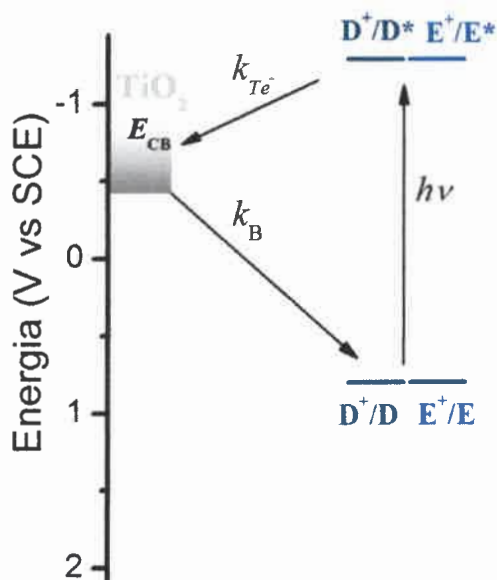
La caracterización espectroscópica de los perileno D y E en los sistemas micelares no mostraron cambios significativos en sus espectros tanto en absorción como emisión como se observa en la **FIGURA 43**.

Para obtener información adicional acerca de la posible ubicación del perileno en las suspensiones micelares se evaluó la anisotropía en estado estacionario con el fin obtener el parámetro r y relacionar dicho parámetro con la rigidez del entorno donde se ubica el colorante. Los resultados se muestran en la **Tabla 8**.

Tabla 8: Anisotropía de fluorescencia de los perilenos D y E en diferentes entornos.

	r_{THF}	$r_{Micelas}$	$r_{Micelas-TiO_2}$
Perileno D	0.031 ± 0.008	0.166 ± 0.008	0.218 ± 0.008
Perileno E	0.041 ± 0.036	0.193 ± 0.01	0.304 ± 0.01

Los resultados observados en la **Tabla 8** muestran valores considerablemente mayores en las suspensiones micelares que en THF, indicando que el movimiento del colorante está significativamente restringido y sugiriendo que los colorantes se ubican preferencialmente en un entorno micelar más rígido pero no lo suficientemente cerca del óxido semiconductor como para unirse a la superficie del mismo.



ESQUEMA 27: Diagrama que representa los potenciales de la primera oxidación y los estados ópticamente excitados de los perilenos D y E y la energía de la banda de conducción (BC) del TiO_2 .

Si bien las energías estimadas del HOMO y LUMO de los perilenos predice que la inyección de electrones desde el estado excitado del colorante a la BC del semiconductor es energéticamente probable (**ESQUEMA 27**), no se ha observado desactivación de fluorescencia en estos perilenos indicando que la T_e - fotoinducida desde el estado excitado del perileno a la banda de conducción (BC) del TiO_2 no es eficiente.

V.2.3. Distribución de colorantes en soluciones micelares

Para poder tener una comprensión más profunda acerca del proceso de unión de los colorantes a las NPs semiconductoras en los sistemas micelares es importante discutir la distribución de los perilenos en dicho sistema.

La distribución del colorante que no reacciona (consideremos a la especie cerrada; anhídrido) en una micela puede ser calculada a partir de la concentración del colorante ($[\text{colorante}]$) y de la micela ($[\text{micela}]$). Para ello, se asume que la probabilidad de encontrar un dado número de colorantes en una dada micela obedece a la distribución de Poisson²⁴⁵ según la **ECUACIÓN 34**:

$$P_n = \lambda_m^n e^{-\lambda} / n!$$

ECUACIÓN 324

donde P_n es la probabilidad de encontrar n colorantes en una dada micela y λ_m ($[\text{colorante}]/[\text{micela}]$) es el número promedio de colorantes por micela. Considerando que la concentración de colorante es $\sim 10^{-6}$ M y la de micelas es 1.7×10^{-3} M^{II} en los experimentos realizados, se obtiene un valor de $\lambda_m > 10^{-3}$. Esto sugiere que la probabilidad de encontrar dos o más colorantes en una dada micelas es menor que una en un millón. Por otro lado, considerando que λ_{NP} ($[\text{colorante}]/[\text{NP}]^{\text{III}}$) es 0.77 y asumiendo que los colorantes están distribuidos exclusivamente en micelas que contienen NPs de TiO₂ en su interior, la probabilidad de encontrar dos o tres colorantes por NP es $P_2 \sim 0.14$ y $P_3 \sim 0.03$ respectivamente. La comparación de las concentraciones de micelas y NPs (1×10^{-3} M y 1.3×10^{-6} M respectivamente) indica que en las soluciones microheterogéneas hay una gran fracción del total de las micelas que no contienen NPs de TiO₂. Estos resultados sugieren que cuando el sistema está en equilibrio, el colorante en lugar de distribuirse estadísticamente en el total de micelas disponibles, se localiza preferencialmente en la pequeña fracción de micelas que contienen TiO₂ en su interior. Esta localización preferencial puede ser interpretada considerando el siguiente mecanismo; a tiempos cortos, luego de la adición del perileno a las suspensiones micelares que contienen TiO₂, el colorante se distribuye estadísticamente en todas las micelas disponibles en la solución y éste puede intercambiarse con otras micelas a través de percolación. Cuando el colorante encuentra una micela con TiO₂ en su interior, este puede unirse a la superficie del óxido y ya no estar disponible para ser intercambiado con otra micela. Eventualmente, todos los colorantes no-unidos, encuentran micelas con oxido en su interior y se unen a él. En principio, los procesos de quimiosorción observados mostraron ser procesos relativamente lentos y pueden ser evidencia del mecanismo propuesto.

^{II} Calculada teniendo en cuenta el área efectiva de las cabezas de las moléculas de AOT (A) a $W = 1$, la concentración de AOT (C_{AOT}) y el radio de la laguna acuosa (r_w).

^{III} La [NP] fue calculada a partir del volumen molar de TiO₂ macroscópico, el radio de la partícula determinado experimentalmente y la concentración inicial del precursor.

V.2.4. *Transferencia de electrones fotoinducida para perileno A y B*

Los resultados espectroscópicos discutidos en la SECCIÓN V.2.2 muestran evidencia que tanto el estado singlete excitado del perileno A como del perileno B son desactivados a través de un proceso de Te^- fotoinducido, dando lugar a la formación de un estado separado de cargas ($A^{+-}TiO_2(e^-)$ y $B^{+-}TiO_2(e^-)$) para cada colorante. El análisis global de los resultados experimentales obtenidos a partir de *pump-probe* y *laser flash-fotolisis* indican que las constantes de velocidad aparente de formación (k_F) y de decaimiento (k_B) del estado separado de cargas $A^{+-}TiO_2(e^-)$ es aproximadamente $4.8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (1/210 fs) y $6.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ (1/14.5 μs) respectivamente. Para el perileno B la constante de formación del estado separado de carga $B^{+-}TiO_2(e^-)$ no pudo determinarse y el valor de la k_B para el decaimiento del estado separado de cargas del perileno B es de 33 s^{-1} (1/30 ms). Estos valores de las constantes de velocidad para la transferencia de carga pueden ser discutidos en términos de la teoría de transferencia de electrones, utilizando un modelo que ha sido desarrollado para describir la velocidad de transferencia de electrones fotoinducida (k_{Te^-}) desde un único estado donador hacia un continuo de estados aceptores, como lo son los presentes en la BC de la NPs del semiconductor inorgánico¹⁷⁻²⁵⁰ (ECUACIÓN 35).

$$(k_F(Te^-)) = 2\pi / \hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E)(1 - f(E)) |H(E)|^2 (4\pi\lambda k_B T)^{-1/2} e^{-\frac{-(\lambda + \Delta G^0 + E)^2}{4\pi\lambda k_B T}} \partial E \quad \text{ECUACIÓN 35}$$

Donde $\rho(E)$ es la densidad de estados efectivos a la energía E relativa a la banda de conducción, $f(E)$ representa la función distribución de Fermi, $H(E)$ es el acoplamiento electrónico promedio entre el estado excitado del colorante y todos los estados k en el semiconductor, λ es la energía de reorganización total, ΔG^0 es la diferencia entre el nivel de energía del colorante en su estado excitado y la energía inferior de la BC del semiconductor, que puede escribirse como: $\Delta G^0 = E_{CB} - E(D^+/D^*)$. Para el caso de los perilenos A, B y C, puede asumirse, como primera aproximación, que $H(E)$ y λ son similares para los sistemas perileno- TiO_2 debido a la analogía en las estructuras de los perilenos y en sus modos de unión a la superficie de las NPs TiO_2 .

Bajo estas aproximaciones, y dado que $E(B^+/B^*) > E(A^+/A^*)$, se espera que las constantes de velocidad para la transferencia de electrones fotoinducida sigan la relación: $k_F(B) > k_F(A)$. El análisis previo sugieren que el componente de 490 ps observado en la desactivación de fluorescencia del sistema B-TiO₂ no es debida a la formación del estado separado de cargas (B⁺⁺-TiO₂(e⁻)) y que la constante de formación de dicho estado es mayor a $4.8 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$.

Por otro lado los modelos que describen el comportamiento de k_B en función de parámetros experimentales generalmente involucran características del semiconductor inorgánico tales como atrapamiento y transporte de cargas los cuales no están definidos en los sistemas colorante-TiO₂ de esta tesis. En función de esto no se realizó un análisis detallado de los valores obtenidos para k_B en los sistemas A-TiO₂ y B-TiO₂.

Debido a que los ΔG^0 involucrados en el presente análisis son relativamente pequeños, los procesos de Te^- en estudio se encuentran en la región normal de Marcus y por lo tanto es de esperar que un aumento de ΔG^0 resulte en un aumento de k_{Te^-} . Para los sistemas A-TiO₂ y B-TiO₂, los únicos en donde se identificó la presencia del estado colorante⁺⁺-TiO₂(e⁻), no se pudo comprobar fehacientemente dicha predicción debido a que $k_F(B)$ no pudo ser determinada. El ΔG^0 para todos los sistemas perileno-TiO₂ estudiados es negativo indicando que la transferencia de electrones (Te^-) al TiO₂ es termodinámicamente favorable. El hecho que en los sistemas colorante-TiO₂ conteniendo los perilenos C, D y E, no se hayan demostrado evidencia Te^- fotoinducida es racionalizado considerando su ineficiente unión al TiO₂ ya sea por impedimento estérico (perileno C) o por poseer grupos de anclaje ineficientes (perilenos D y E) asociada a su ineficiente unión al TiO₂.

V.2.5. Conclusiones parciales

Se logró sintetizar NPs semiconductoras de pequeño diámetro, angosta distribución de tamaños y morfología esférica. Estas características y la utilización de colorantes que se ubican preferencialmente en la fase micelar, dió lugar a la construcción de un sistema modelo colorante-TiO₂ que permitió el estudio de reacciones Te^- fotoinducida. Dicho proceso se vio favorecido por la quimisorción de los colorantes a la superficie de semiconductor.

La utilización de una serie de derivados de perileno permitien realizar estudios comparativos en lo que respecta a cómo afectan las características estructurales y electroquímicas al proceso de *Te*- fotoinducido en el semiconductor. A partir de los resultados obtenidos se pudo demostrar que los perilenos que mejor se unen a la superficie de TiO_2 son aquellos que poseen grupos anhídrido en su estructura (perilenos A y B). Estos grupos se hidrolizan durante el proceso de unión y generan un grupo dicarboxilato que permite la adsorción a la superficie del semiconductor. El perileno C, a pesar de poseer grupo anhídrido, no se observaron evidencias de unión a TiO_2 presuntamente debido a que la presencia de grupos voluminosos en su estructura genera un importante impedimento estérico para el proceso de quimisorción que involucra la ubicación del grupo de anclaje en la interface interna de la micela. Por otro lado los perilenos D y E que poseen grupos mono-carboxilato y mono-fosfonato tampoco mostraron evidencia de quimisorción a la superficie de TiO_2 en las condiciones exploradas. En este caso se concluyó que los grupos de anclaje mono-funcionales de estos perilenos no permiten la formación de una unión suficientemente fuerte o estable con la superficie del óxido en las condiciones estudiadas.

Adicionalmente, los estudios espectroscópicos para los perilenos A y B a través de técnicas estacionarias y resueltas en el tiempo permitieron caracterizar la *Te*-fotoinducida desde el colorante al TiO_2 . Los resultados mostraron heterogeneidades en el sistema debido a la presencia de múltiples colorantes por NP- TiO_2 /micela de los cuales algunos están unidos al TiO_2 y otros no.

V.3. Sistema Modelo III (SM-III).

El SM-III está constituido por NPs del polímero conjugado F8BT. Estas NPs fueron preparadas usando el método de precipitación (nano-agregación) controlada descrito en la **SECCIÓN IV.3.3.a)**. La fotofísica de las NPs fue caracterizada utilizando métodos espectroscópicos convencionales y su estructura a través de AFM.

Adicionalmente, se sintetizaron y estudiaron dos tipos de NPs solubles en agua, ambas compuestas por NPs de F8BT dopadas alternativamente con dos moléculas orgánicas diferentes; por un lado, el **SM III-A** compuesto por NPs dopadas con un derivado de fullereno; 1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C61 (PCBM) (**NPs F8BT-PCBM**), que poseen alta capacidad de generación de $O_2 (^1\Delta_g)$ mediante fotoirradiación. Y por otro lado, el **SM III-B** conformado por NPs dopadas con un derivado de antraceno, 1-aminoantraceno (1-AMA) (**NPs F8BT-1-AMA**), para ser utilizadas como sondas fluorescentes para la detección de $O_2 (^1\Delta_g)$ con potencial aplicación en sistemas biológicos.

V.3.1. Caracterización del SM-III

a) *Caracterización de F8BT en solución homogénea.*

Con el objeto de caracterizar las propiedades fotofísicas del polímero conjugado F8BT disuelto en solución, se llevaron a cabo estudios espectroscópicos del polímero en THF. El polímero presenta una muy buena solubilidad en dicho solvente lo que garantiza la preparación de soluciones donde las cadenas poliméricas individuales se encuentran dispersas y bien solvatadas.

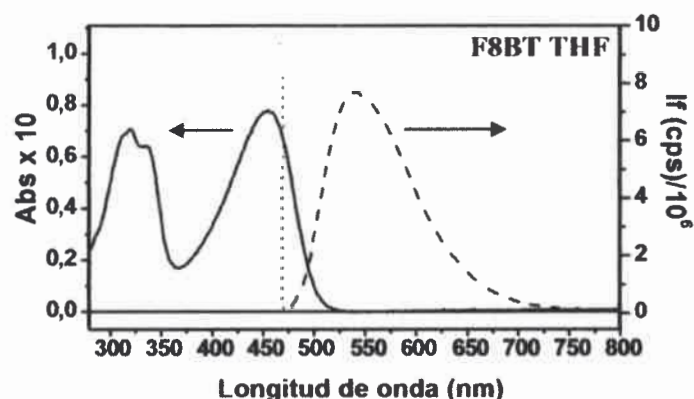


FIGURA 44: Espectros de absorción (línea continua) y emisión (línea discontinua) F8BT. $\lambda_{exc} = 470$ nm. $[F8BT] = 1.2$ mg/L. Solvente: THF.

En la **FIGURA 44** se muestran los espectros de absorción y emisión del polímero en solución de THF. En dicha figura se puede observar que el espectro de absorción del polímero en solución presenta dos bandas. La banda a longitudes de onda más cortas (~ 350 nm) puede ser atribuida a la absorción característica de grupo fluoreno²⁵¹, mientras que la absorción a longitudes de onda más largas (470 nm), se atribuye a la absorción característica del grupo benzotiazol²⁵¹. Adicionalmente se puede obtener de los espectros el *band gap* obtenido a 505 nm $\equiv 2.45$ eV coincidente con los valores registrados en literatura²⁵².

b) Caracterización electroquímica de F8BT

Los potenciales de oxidación y reducción del polímero fueron determinados a través de voltametría cíclica.

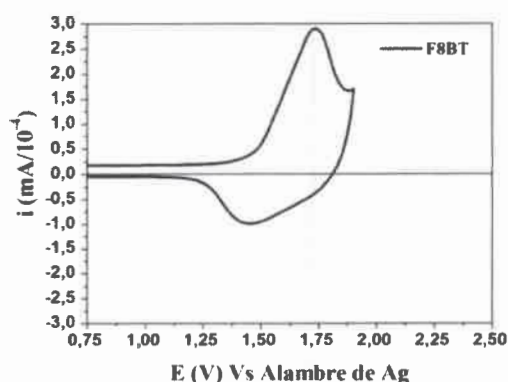


FIGURA 45: Voltametría cíclica de película delgada de F8BT depositada sobre platino. Solvente: ACN. Electrolito: tetrabutilamonio-hexafluorofosfato 0.1 M. Velocidad de barrido: 0.75 V/s.

La FIGURA 45 representa el voltagrama cíclico para F8BT. En dicha figura puede observarse que el polímero exhibe una oxidación cuasi reversible. El potencial de oxidación del polímero fue estimado a partir del correspondiente potencial de media onda y arrojó un valor de 1.46 V vs. SCE. Dicho potencial fue utilizado para estimar la energía HOMO del polímero.

c) Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En la FIGURA 46.a se presenta una imagen AFM de una muestra de NPs de F8BT depositadas sobre un sustrato de mica. En el panel b de dicha imagen se muestra una distribución de alturas de partículas (determinada mediante el proceso descrito en la SECCIÓN IV.2.2) y también puede observarse el ajuste usando una función Gaussiana centrada en 55 nm y con $\sigma = 10$ nm. En este tipo de determinaciones generalmente se asume que las partículas son esféricas y que no se deforman significativamente al depositarlas sobre la superficie de mica, bajo esta suposición la altura medida para cada partícula es equivalente a su diámetro. Así estos resultados confirman que el método usado en la síntesis de NPs permite obtener partículas de dimensiones nanométricas y con angosta distribución de tamaños.

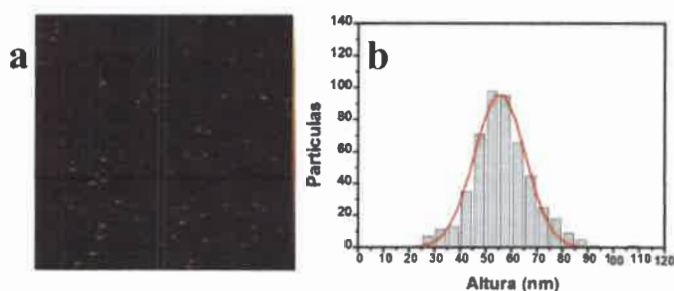


FIGURA 46: a) Imagen de AFM de las NPs de F8BT. b) Distribución de tamaños de partículas poliméricas obtenidas por AFM. $[NPs]_{F8BT} = 1.2$ mg/L. Solvente: Agua.

d) *Caracterización fotofísica de las NPs de F8BT*

✓ *Espectroscopia de absorción y emisión de las NPs de F8BT*

Con el objeto de estudiar las propiedades espectroscópicas de las NPs poliméricas, se llevó a cabo la caracterización de las mismas utilizando las técnicas de espectroscopia de absorción y fluorescencia en estado estacionario.

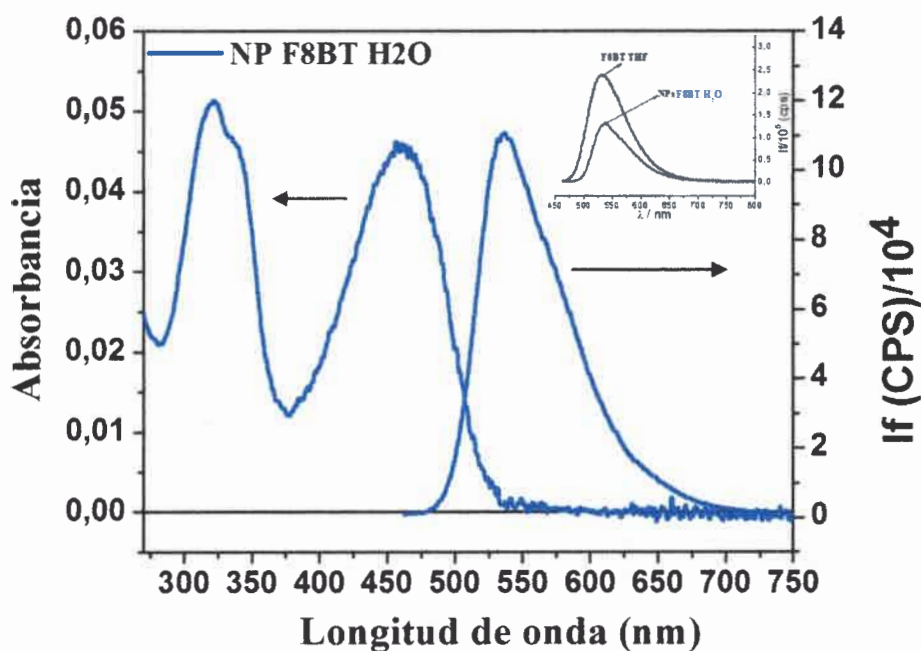


FIGURA 47: Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) De las NPs de F8BT. $\lambda_{exc} = 470$ nm. $[F8BT] = 1.2$ mg/L. Solvente: Agua. Inserto: Emisión de las NPs de F8BT en H₂O y ACN a igual cantidad de fotones absorbidas a la λ_{exc} .

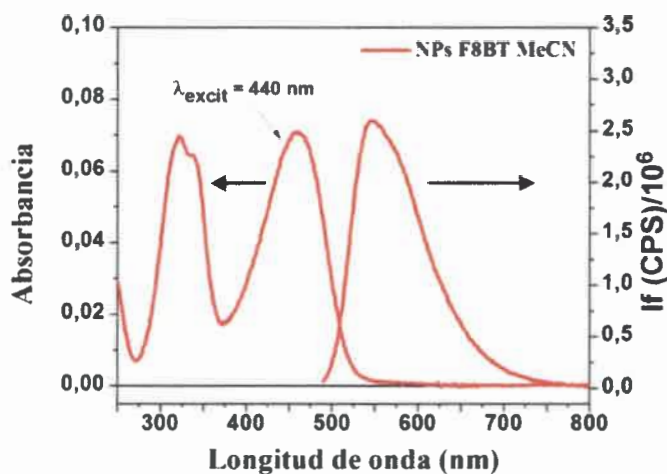


FIGURA 48: Espectros de absorción (izquierda) y emisión (derecha) De las NPs de F8BT. $\lambda_{exc} = 440$ nm. $[F8BT] = 1.2$ mg/L. Solvente: ACN.

En las FIGURA 47 y FIGURA 48 se puede observar que ambos espectros de absorción de las NPs poliméricas están desplazados batocrómicamente respecto al polímero en solución homogénea (THF). Dicho desplazamiento puede atribuirse a la formación de pequeños agregados durante la síntesis de las NPs en los que las cadenas poliméricas se disponen en una conformación más compacta disminuyendo la longitud de conjugación promedio del conjunto de los cromóforos que las forman.

Comparando los espectros de emisión de las FIGURA 44, FIGURA 47 y FIGURA 48 se concluye que el espectro de emisión de las cadenas del polímero disueltas en THF esta levemente corrido hipsocrómicamente respecto a la de las suspensiones de NPs de F8BT en suspensión acuosa y ACN. Dicho corrimiento puede explicarse considerando que las conformaciones extendidas de la cadena en solución homogénea desfavorecen el proceso de *TE* tipo Förster (dipolo-dipolo, a través del espacio) desde cuasi-cromóforos de alta energía (azules) a cuasi-cromóforos de baja energía (rojos) dentro de la misma cadena^{253,206-209} En el caso de las NPs de F8BT a pesar de que presentan comparativamente mayor cantidad de cromóforos de alta energía (“azules”) la transferencia de energía hacia cromóforos de baja energía (“rojos”) es altamente eficiente y gran parte de la emisión de las NPs proviene de dichos cromóforos.

El grafico inserto dentro de la FIGURA 47 muestra los espectros de emisión del polímero en solución y las NPs de polímero con intensidad de fluorescencia colectada a igual cantidad de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación. Se puede

observar que el rendimiento cuántico de fluorescencia de las suspensiones acuosas de NPs de F8BT se ve reducido respecto al del polímero en solución. Este efecto es atribuido a la eficiente *TE* en las NPs poliméricas que permite canalizar la energía de excitación a sitios agregados intercatenarios débilmente fluorescentes²¹⁰.

En la FIGURA 49 se muestran los decaimientos de la fluorescencia de las NPs de F8BT en solución acuosa para las NPs en solución aireada y saturada en argón respectivamente. Para ambos casos se obtuvo idénticas cinéticas de decaimiento, mostrando que no hay efecto de oxígeno sobre el sistema en estudio.

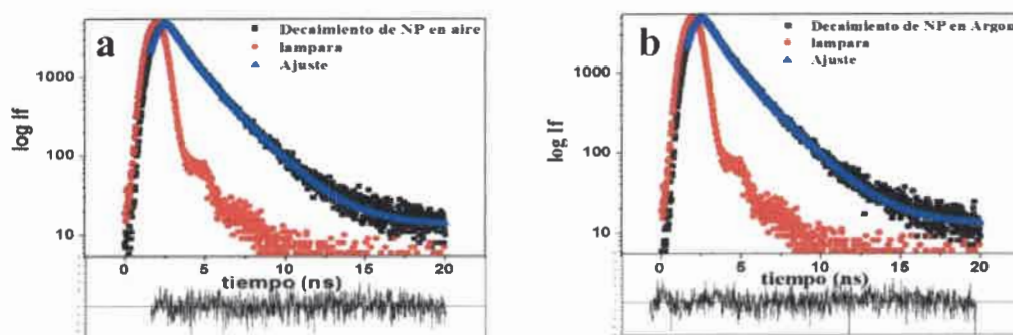


FIGURA 49: a) Decaimiento de la intensidad de fluorescencia para las NPs en aire y b) en solución saturada con argón. $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$. $[F8BT] = 1.2 \text{ mg/L}$. Solvente: agua.

Del ajuste multiexponencial de las señales se obtuvieron dos componentes con $\tau_1 = 2 \text{ ns}$ (60%) y $\tau_2 = 0.8 \text{ ns}$ (40%). Este decaimiento multiexponencial es característico de sistemas multicromofóricos heterogéneos. Esta heterogeneidad está dada por los segmentos que constituyen las cadenas poliméricas con distintas longitudes de conjugación y son asignados a procesos de *TE* intrapartícula (entre sus cromóforos constitutivos) como se describió en la SECCIÓN III.5.b).

✓ *Determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia de las NPs poliméricas en agua*

Para la determinación del rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_f) para las NPs de F8BT en agua se utilizó como referencia Rodamina-B en etanol. Los resultados experimentales arrojaron un valor para el Φ_f de las NPs de F8BT de 0.31.

✓ *Detección de la fosforescencia de $O_2(^1\Delta_g)$*

Para estudiar la posible formación fotosensibilizada de $O_2 (^1\Delta_g)$ por NPs de F8BT se realizaron medidas de espectroscopia de emisión estacionaria en el infrarrojo cercano. Dichas medidas permiten determinar la presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$ mediante la observación de su espectro característico de fosforescencia. Las medidas se realizaron en INIFTA (Universidad Nacional de La Plata) en colaboración con la Dra. Carolina Lorente.

La FIGURA 50 muestra los espectros de emisión en el infrarrojo cercano para suspensiones de NPs de F8BT en D_2O y ACN (panel a y b, respectivamente). En dichos espectros se puede observar claramente la emisión del $O_2 (^1\Delta_g)$ con su banda característica a 1270 nm superpuesta sobre la cola de la fluorescencia de las NPs. El $O_2 (^1\Delta_g)$ se forma de manera fotosensibilizada por excitación de las NPs de F8BT.

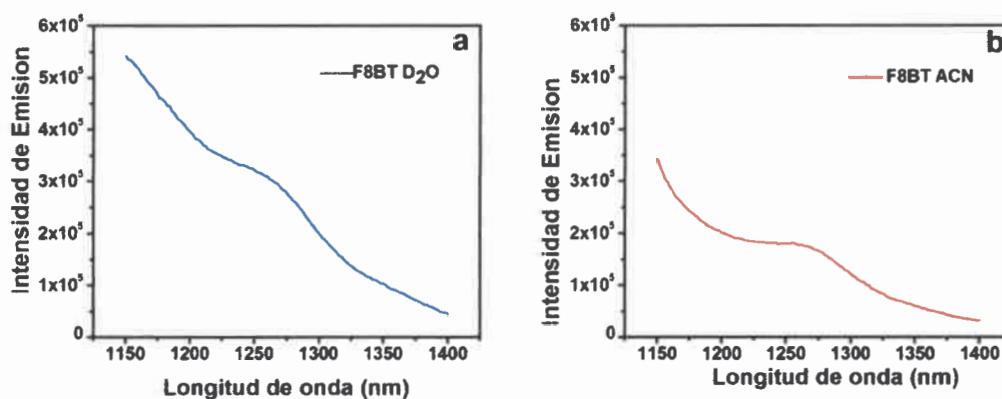
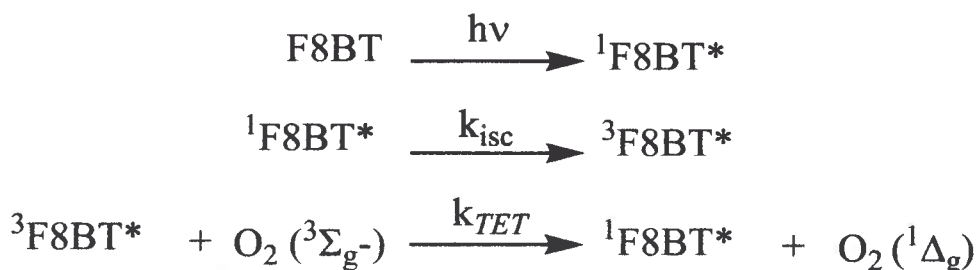


FIGURA 50: Espectro de emisión estacionaria en el infrarrojo cercano de NPs de F8BT. Solventes: **a)** D_2O . **b)** ACN. $[NP]_{F8BT} = 12 \text{ mg/L}$.

El mecanismo propuesto para dicho proceso involucra la formación de estados excitados singlete en las NPs poliméricas ($^1\text{F8BT}^*$), su decaimiento a través de un proceso de entrecruzamiento de sistemas para formar estados triplete del polímero ($^3\text{F8BT}^*$) y posterior *TE* entre estos estados y O_2 ($^3\Sigma_g^-$) para generar O_2 ($^1\Delta_g$), ver ESQUEMA 18.



ESQUEMA 28: *Mecanismo de generación de oxígeno singlete por NPs de F8BT*

Para tratar de establecer si el mecanismo propuesto en el **ESQUEMA 28** era el operante, se realizaron medidas flash fotólisis para poder observar la absorción del triplete de la especie $^3\text{F8BT}$, reportado en literatura²⁵⁴ en la región de 750 - 850 nm tanto en las suspensiones de NPs de F8BT en H_2O como en soluciones de F8BT en THF. En la **FIGURA 51** puede observarse la presencia de $^3\text{F8BT}^*$ (absorción característica²⁵⁴ a 850 nm) en ausencia de NPs, mientras que en presencia de las mismas la absorción de transitorios es despreciable. Estos resultados pueden ser explicados considerando las características multicromofóricas de los polímeros conjugados y sus propiedades fotofísicas previamente descritas en la literatura. En particular es sabido que los procesos de *TE* [singlete-singlete (TE_{S-S}) y triplete-triplete (TE_{T-T})], iniciados por fotoirradiación, entre los cromóforos presentes en moléculas y NPs de F8BT son sumamente eficientes (ver **SECCIÓN III.5.b**), lo que favorece la rápida aniquilación (intra-molécula o intra-partícula) de especies triplete en experimentos donde se utilizan altos flujos de fotones para irradiar la muestra²⁵⁵. Por otro lado la mayor sección eficaz de absorción de las NPs respecto a moléculas individuales de F8BT resulta en mayor velocidad de aniquilación de tripletes intra-partícula vs intra-molécula. En función de esto, es posible que la velocidad de decaimiento de especies $^3\text{F8BT}$ para la muestra de NPs en suspensión sea tan rápida que impida la observación de su señal dentro de la

resolución temporal del equipo utilizado (máxima resolución temporal 300 ns).

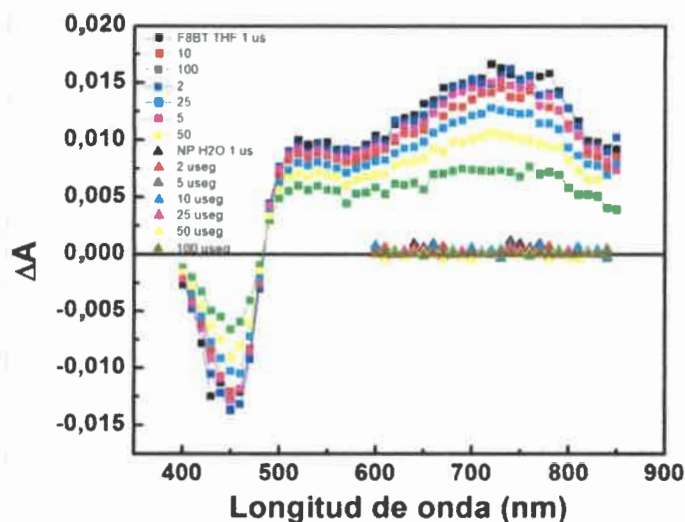


FIGURA 51: Espectros de absorción de especies transitorias obtenidos a diferentes tiempos luego del pulso de excitación láser para F8BT en THF (cuadrados) y NPs de F8BT en H₂O (triángulos). $\lambda_{excit} = 355$ nm. [F8BT] = 12 mg/L. Solvente: H₂O.

e) Consumo de un atrapador químico de O₂ (¹ Δ_g)

A fin de evaluar la capacidad fotosensibilizadora de las NPs de F8BT frente a sustratos orgánicos y tratar de dilucidar el mecanismo involucrado en dicho proceso, se realizaron experiencias en presencia de una serie de sustratos considerados modelo y la utilización de distintos métodos analíticos. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

Uno de los métodos utilizados para evaluar dicha capacidad de oxidación se denomina "Consumo de sustrato". El fundamento y los detalles experimentales de dicho método se describen en la SECCIÓN IV.2.5. En particular, el método determina la velocidad de oxidación de un sustrato a partir de medidas de absorción en función del tiempo de irradiación en presencia de un fotosensibilizador. En este caso, las NPs de F8BT en suspensión acuosa funcionan como fotosensibilizador al ser irradiadas selectivamente con fuentes LED. El sustrato orgánico modelo seleccionado fue un compuesto poliaromático derivado del antraceno soluble en agua, ADPA, conocido atrapador químico¹⁸⁵ de O₂ (¹ Δ_g). La FIGURA 52 muestra los consumos de ADPA y sus correspondientes espectros de absorción en presencia de las NPs poliméricas en función del tiempo de irradiación. En el panel a de dicha figura puede observarse que en

suspensiones saturadas con aire los cambios de concentración de ADPA durante el tiempo de irradiación son rápidos y que en suspensiones saturadas con Ar los cambios son muy lentos. Dicho cambios pueden ser asociados a la producción de $O_2 (^1\Delta_g)$ fotosensibilizada por las NPs de F8BT y subsecuente oxidación de ADPA para dar su correspondiente endoperóxido (ver **ESQUEMA 29**). El pequeño cambio observado en suspensiones saturadas con Ar podría estar asociado ya sea a la existencia de otra vía de desactivación del estado triplete de las NPs poliméricas (ver **ESQUEMA 29**) o bien debido a pequeñas trazas de oxígeno presente a pesar que se indicaba que Ar era de 99% de pureza. El panel **b** de la **FIGURA 52** muestra los espectros diferencia de absorción de ADPA en presencia de las NPs de F8BT antes y después del proceso de oxidación fotosensibilizado.

➤ Consumo de ADPA en función del tiempo

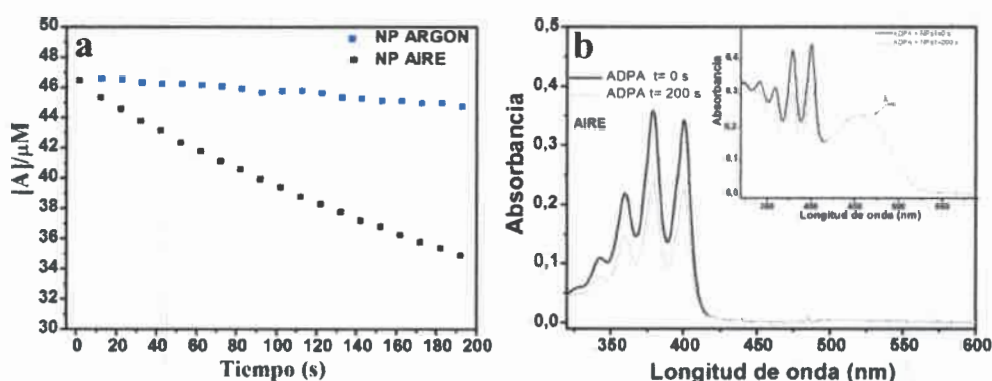
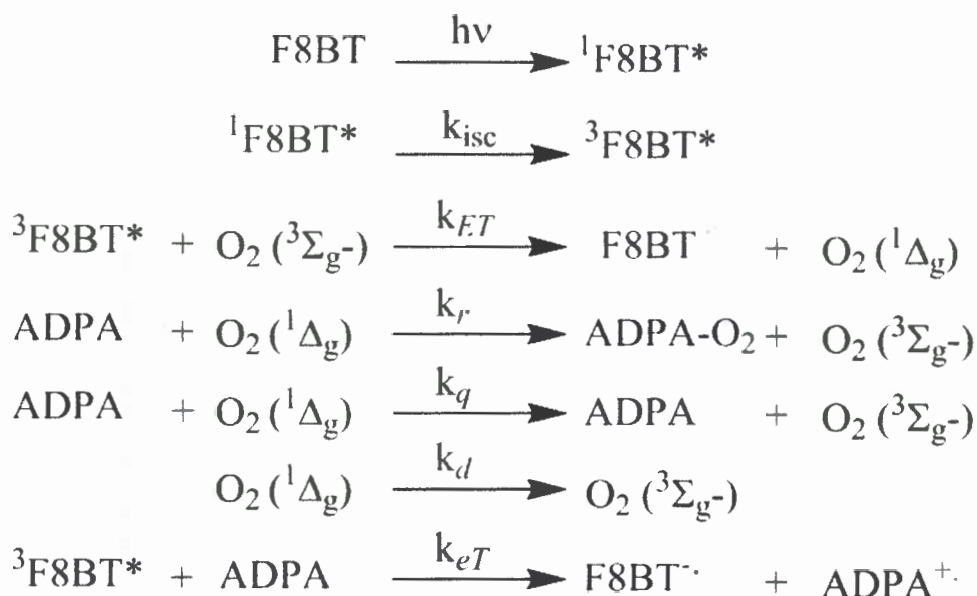


FIGURA 52: a) Gráficos de consumo de ADPA en función del tiempo de fotólisis en presencia de las NPs poliméricas en atmosfera de argón (azul) y en aire (negro). b) Espectro de absorción de ADPA en aire en presencia de las NPs de F8BT a $t= 0$ s (línea negra) y $t= 200$ s de fotólisis (línea gris). **Inserto:** Espectro de absorción de las NPs F8BT a $t=0$ s (línea naranja) y $t= 200$ s (línea negra). $[NPs]_{F8BT} = 6$ mg/L. Solvente = Agua. $\lambda_{exc} = 470$ nm.

Por otro lado, el inserto en el panel **b**, muestra los espectros de absorción de ADPA en presencia de las NPs antes y después de 200 s de irradiación. La comparación de ambos espectros muestra que el espectro de las NPs permanece inalterado, resultado interesante ya que sugieren que las NPs de F8BT son fotosensibilizadores moderadamente resistentes a los procesos de oxidación/degradación asociados con $O_2 (^1\Delta_g)$.



ESQUEMA 29: Mecanismo de fotooxidación de ADPA bajo fotoirradiación de NPs de F8BT.

✓ Análisis de fotoproductos a través de HPLC

Las medidas de emisión de fosforescencia de $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$ en las NPs poliméricas muestran gran evidencia de que uno de los mecanismos involucrados en la fotooxidación de ADPA es vía oxígeno singlete $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$.

Si bien se logró sintetizar NPs poliméricas en ACN y se logró estudiar y caracterizar los procesos de fotooxidación en presencia de DMA (análogo de ADPA, solo que posee dos grupos metilos en lugar de los sustituyentes isopropanoatos), el interés estaba radicado en estudiar estos sistemas en agua. Sin embargo la caracterización de los fotoproductos no se pudo llevar a cabo en este solvente y con ADPA como sustrato por ser éste un sustrato iónico que podría quedar retenido en la columna cromatográfica. De esta manera, para facilitar el proceso de separación, identificación y cuantificación de los productos se llevó a cabo en ACN y se asumió que el mecanismo de fotooxidación sería similar. De esta manera se llevó a cabo la caracterización y cuantificación de el o los productos de oxidación utilizando la técnica HPLC con detector UV-Visible²⁵⁶. Adicionalmente se conoce que DMA reacciona con $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$ a través de una cicloadición²⁵⁷⁻²⁶¹ [4+2] (en forma análoga a ADPA) para dar el correspondiente endoperóxido¹⁸⁴ (DMA-O₂) como se muestra en la FIGURA 53. Si bien es una suposición, el hecho que las constantes de reacción (k_r) de $\text{O}_2 ({}^1\Delta_g)$ con los

sustratos sean $1.7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $1.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para DMA y ADPA respectivamente^{184,185} permiten comparar los mismos. En base a esto y teniendo en cuenta que las velocidades de consumo de DMA y ADPA en presencia de las NPs en ACN son prácticamente similares, podemos suponer que los mecanismos de consumo de ambos sustratos, durante fotoexcitación de las NPs en ACN, son similares.

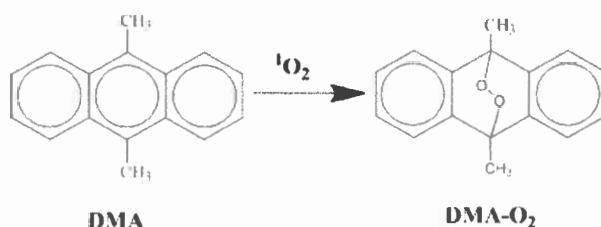


FIGURA 53: *Reacción de oxidación de DMA en presencia de O₂ (¹Δ_g).*

Para llevar a cabo la identificación y cuantificación de productos se prepararon patrones de DMA y DMA-O₂ y luego de ajustar las condiciones experimentales para su apropiada separación se realizaron las correspondientes curvas de calibración. El patrón de endoperóxido se sintetizó a partir de DMA mediante un método previamente descrito en la literatura²⁶². Posteriormente se analizaron mediante la misma técnica dos tipos de muestras para evaluar la presencia de DMA y/o el correspondiente endoperóxido: a) solución no irradiada de NPs de F8BT y DMA en ACN y b) la misma solución luego de fotoirradiación selectiva (470 nm) de F8BT durante 30 min con agitación constante utilizando el mismo dispositivo descrito en la **SECCIÓN IV.2.5**. Antes de ser inyectadas en la columna ambas soluciones fueron filtradas con una membrana hidrofóbica con tamaño de poro de 20 nm para retener las NPs. La membrana fue enjuagada repetidamente con ACN para asegurar la elución de DMA y sus productos.

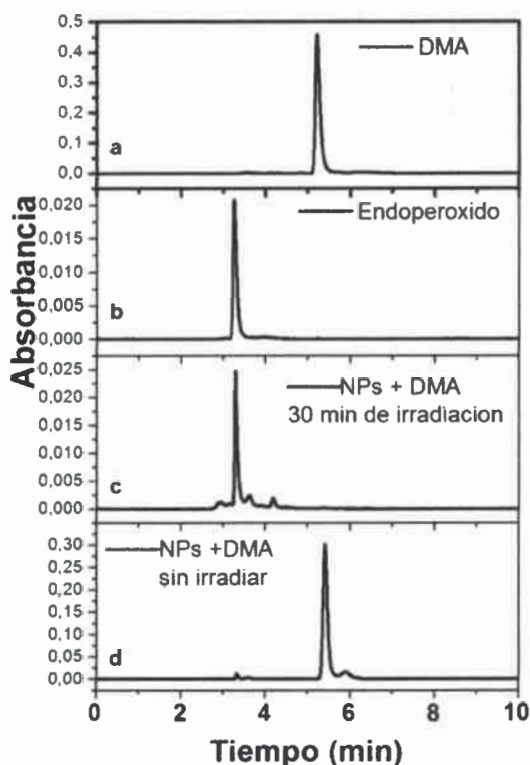


FIGURA 54: Cromatogramas de los patrones de DMA (a) y su correspondiente endoperoxido (b). DMA en presencia de las NPs de F8BT irradiada durante 30 minutos (c) y sin irradiar (d) respectivamente. $[NPs]_{F8BT} = 6 \text{ mg/L}$. $[DMA] = 50 \text{ }\mu\text{M}$. Solvente: acetonitrilo.

En el panel a y b de la FIGURA 54 se muestran los cromatogramas de los patrones de DMA y DMA-O₂ respectivamente, monitoreando la absorción a 260 nm donde ambos compuestos absorben apreciablemente^{186;Error! Marcador no definido.}. Se puede apreciar una señal clara para cada patrón con un tiempo de elución para cada compuesto lo suficientemente distinto que permite lograr una buena separación e identificación. En los paneles c y d se muestran los cromatogramas correspondientes a DMA en presencia de las NPs poliméricas irradiadas y sin irradiar, respectivamente. Analizando los cuatro paneles se puede concluir que el principal producto detectado luego de la fotosensibilización es DMA-O₂ y que la conversión de DMA es total para el tiempo de irradiación utilizado (30 min). Un análisis cuantitativo a partir de las curvas de calibración construidas para DMA y su correspondiente endoperoxido indicó que la concentración de DMA en la muestra sin fotosensibilizar es $4.29 \pm 0.5 (\times 10^{-6}) \text{ M}$ y que la concentración de endoperoxido en la muestra fotosensibilizada es $3.83 \pm 0.5 \times 10^{-6} \text{ M}$. A partir de estos resultados se concluye que el rendimiento de conversión DMA →

DMA-O₂ es del orden del 95 %. Bajo estas condiciones, estas evidencias muestran que el mecanismo de fotooxidación de DMA en ACN bajo fotoirradiación de las NPs de F8BT ocurre mayoritariamente vía O₂ (¹Δ_g) y sugiere una vía similar para ADPA en agua.

✓ *Efecto isotópico sobre la velocidad de fotooxidación.*

Para confirmar la participación de O₂ (¹Δ_g) en la oxidación de ADPA por NPs de F8BT se monitorearon y compararon las cinéticas de dicho proceso en H₂O y D₂O usando el método de consumo de sustrato descrito en la SECCIÓN IV.2.5. En ambos solventes utilizados la intensidad de luz absorbida por las NPs (I_a) fue la misma. Los resultados de dichos experimentos se muestran en la FIGURA 55.

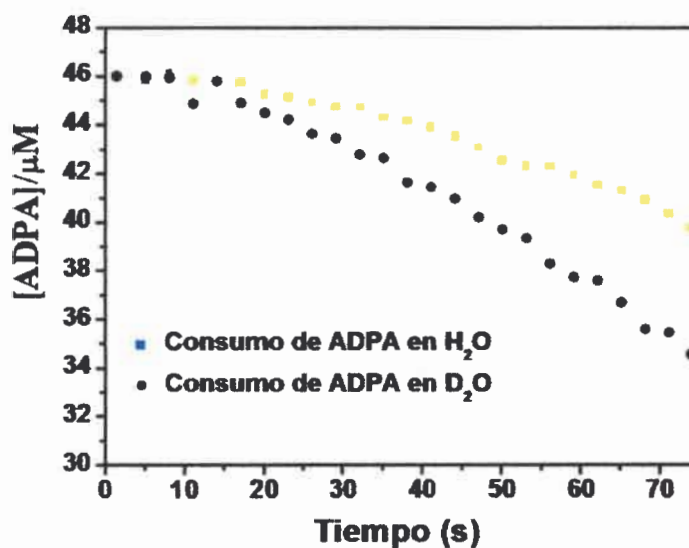


FIGURA 55: Gráficos de consumo de ADPA en función del tiempo de fotólisis en presencia de las NPs poliméricas en D₂O (círculos negros) y H₂O (cuadrados azules). [NPs]_{F8BT} = 6 mg/L. λ_{exit} = 470 nm.

Considerando la ley de velocidad de fotooxidación del sustrato, asumiendo que la formación del endoperóxido es la única vía de desaparición de reactivo tal como se mostró en la página 147 por los estudios de análisis de productos de fotooxidación y planteando estado estacionario para la concentración de O₂ (¹Δ_g), se obtienen las siguientes expresiones²⁶³:

$$\partial[A]/\partial t = -k_r[O_2(^1\Delta_g)]_{ss}[A] \quad \text{ECUACIÓN 36}$$

Con

$$[O_2(^1\Delta_g)]_{ss} = I_a\phi_\Delta / [k_d + (k_r + k_q)[A]] \quad \text{ECUACIÓN 347}$$

Se obtiene

$$\partial[A]/\partial t = -k_r I_a \phi_\Delta / [(k_d/[A]) + k_r] \quad \text{ECUACIÓN 3835}$$

donde [A] es la concentración de sustrato a un dado tiempo (t), k_r es la constante de desactivación reactiva de $O_2(^1\Delta_g)$ (asociada exclusivamente a la formación del endoperoxido del sustrato en este caso), $[^1O_2]_{ss}$ es la concentración de $O_2(^1\Delta_g)$ en estado estacionario, ϕ_Δ es el rendimiento cuántico de generación fotosensibilizada de $O_2(^1\Delta_g)$, k_d es la constante que involucra los procesos de desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$ en ausencia del sustrato, k_q es la constante que de desactivación física de $O_2(^1\Delta_g)$ por el sustrato y $k_t = k_r + k_q$.

Considerando las ECUACIONES 36 y 37 y asumiendo que k_r , k_q y ϕ_Δ son similares para D_2O , y H_2O , se concluye que la diferencia en pendientes observadas en gráficos de la FIGURA 55, que siguen la tendencia $H_2O < D_2O$, puede deberse principalmente a las diferencias en k_d para los distintos solventes^{264,265} ($2.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ para H_2O , y $2.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ para D_2O). Esta dependencia isotópica sugiere la participación de $O_2(^1\Delta_g)$ en el proceso de oxidación fotosensibilizado y son consistentes con el mecanismo propuesto en el ESQUEMA 29.

f) Comparación de la eficiencia de fotooxidación de las NPs con un sensibilizador conocido.

A fin de evaluar de manera comparativa la capacidad fotooxidativa de las NPs de F8BT se realizó la experiencia de fotooxidación de ADPA utilizando dos sensibilizadores en experiencias independientes. Por un lado, como referencia se utilizó el sensibilizador Rosa de Bengala (RB), que ha sido estudiado ampliamente en la bibliografía y posee $\phi_\Delta = 0.75$ en agua²⁶⁶. Por otro lado se utilizaron las NPs de F8BT

como sensibilizador. En ambos casos se procedió a irradiarlos con luz monocromática a 495 nm y se ajustó la concentración de sus soluciones para lograr una intensidad de luz absorbida idéntica para ambos sensibilizadores a dicha longitud de onda. Si bien la absorbancia de RB al máximo de la banda del espectro de absorción es alta (~ 1.5), se puede descartar la formación de dímeros u otras especies agregadas debido a que el espectro de absorción obtenido coincide con el reportado para el monómero²⁶⁷⁻²⁶⁹ (totalmente diferente al dímero). Adicionalmente, también puede descartarse la asociación de este sensibilizador con el sustrato en estado fundamental ya que los espectros de absorción de ambos es una combinación lineal de los espectros individuales. Por otro lado se ha reportado²⁷⁰ que para el mismo sustrato fotooxidable (ADPA) en presencia de RB bajo similares condiciones, incluso con absorbancias superiores de RB al máximo de absorción, sugieren que tanto la interacción entre el estado triplete de RB y ADPA, como la asociación RB y ADPA en estado fundamental en esas condiciones de trabajo no son significativas. Adicionalmente puede descartarse la interacción entre el estado triplete excitado del sensibilizador ($^3\text{RB}^*$) con el sustrato ya que son termodinámicamente desfavorables

En las **FIGURA 56 b y c** se pueden observar los espectros de absorción de ADPA en presencia tanto de RB (**b**) como de las NPs de F8BT (**c**) en solución acuosa antes (línea continua) y después (línea punteada) de la irradiación con luz monocromática a 495 nm durante 1300 segundos. La concentración de ADPA en función del tiempo de irradiación en presencia de cada uno de los fotosensibilizadores se muestran en el panel **a**.

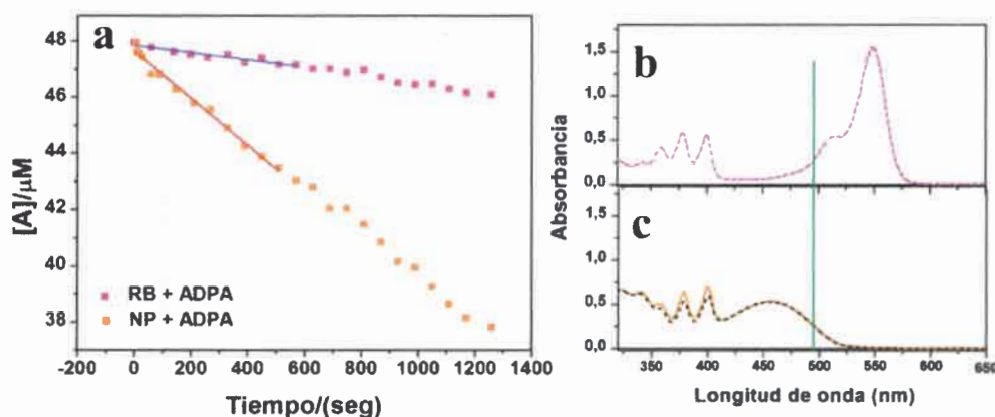


FIGURA 56: a) Gráficos de consumo de ADPA en función del tiempo de fotólisis en presencia de *NPs* poliméricas en H_2O (cuadrados naranja) y en presencia de RB en H_2O (cuadrados rosa). Las líneas indican el ajuste de los datos experimentales. b) Espectros de absorción de ADPA en presencia de RB a $t=0$ s (línea continua) y $t=1200$ s de fotólisis (línea discontinua). c) Similar a b) pero en presencia de *NPs* de F8BT. $[\text{NPs}]_{\text{F8BT}} = 6 \text{ mg/L}$. $[\text{RB}] = 19 \mu\text{M}$. $\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$.

Como puede observarse, la velocidad inicial del proceso de fotooxidación de ADPA es mayor en presencia de las *NPs* de F8BT respecto a RB. Teniendo en cuenta que ADPA y sus derivados reaccionan específicamente con $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ para dar su correspondiente endoperoxido²⁷⁰ y teniendo evidencia directa que las *NPs* de F8BT generan esta especie (determinado por la emisión de fosforescencia de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$), es razonable suponer que la principal vía de consumo de ADPA sea a través de la reacción $\text{ADPA} + \text{O}_2 (^1\Delta_g) \rightarrow \text{ADPA-O}_2$ considerando que k_r , k_d , k_t son iguales en ambos experimentos. Por otro lado considerando la ECUACIÓN 38 y teniendo en cuenta que I_a es igual en ambos experimentos, se deduce que la principal diferencia en velocidades de desaparición de sustrato en ambos experimentos debería estar dada (*a priori*) por diferencias en ϕ_A de ambos sensibilizadores. Sin embargo la comparación de pendientes indica que la velocidad de fotooxidación es 4.9 ± 1.1 veces más rápida para *NPs* de F8BT respecto a RB (resultados informados como promedio y desviación estándar de 4 experimentos independientes). Esta sustancial diferencia no puede ser racionalizada simplemente como consecuencia de diferencias en ϕ_A de los sensibilizadores, evidentemente este valor tan alto sugiere diferencias mecanísticas en el proceso de oxidación fotosensibilizado.

Estos resultados podrían involucrar la adsorción del sustrato fotooxidable a la superficie de las nanopartículas, para lo cual es necesario realizar otra serie de experimentos. Si ADPA está adsorbido en las NPs, podría existir, además de la fotooxidación, la posibilidad de transferencia de energía. Para testear dicha hipótesis se realizaron estudios de *TE* desde ADPA a las NPs de F8BT.

✓ a) Estudios de *TE* desde ADPA a las NPs de F8BT

Para evaluar si ADPA está adsorbido a la superficie de las NPs poliméricas durante el proceso de oxidación fotosensibilizada se procedió a estudiar el proceso de *TE* desde ADPA a las NPs poliméricas. Para ello, se tomaron los espectros de absorción de las NPs poliméricas en presencia del sustrato fotooxidable (ADPA). Luego, se registraron espectros de excitación monitoreando exclusivamente la emisión de las NPs poliméricas. Los resultados se muestran en la **FIGURA 57**, donde se puede observar que hay una pequeña contribución a la emisión de fluorescencia del sustrato fotooxidable (ADPA). Esta contribución puede ser atribuida a la existencia de un proceso de *TE* desde ADPA hacia las NPs poliméricas.

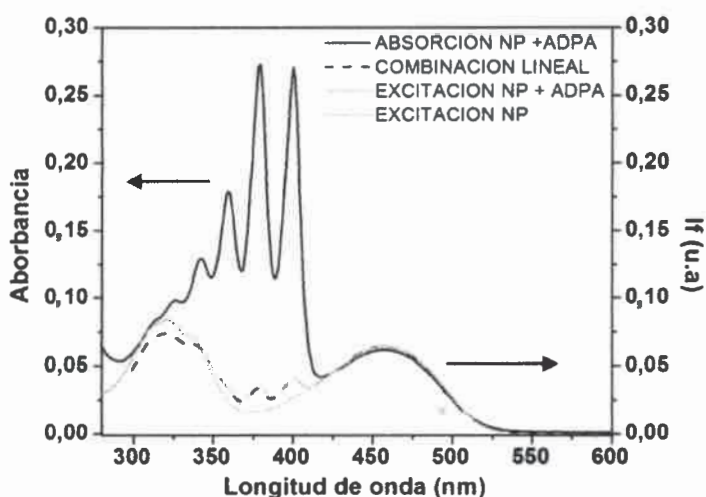


FIGURA 57: Espectro de absorción (línea negra continua) y excitación de fluorescencia (línea negra discontinua) de las NPs de F8BT en presencia de ADPA. Espectro de excitación de las NPs (línea gris de puntos) y espectro formado por una combinación lineal del espectro de absorción de NPs de F8BT y absorción de ADPA (línea gris continua) y $[NP]_{F8BT} = 1.2 \text{ mg/L}$. $[ADPA] = 50 \mu\text{M}$. Solvente: agua. $\lambda_{em} = 542 \text{ nm}$.

Para cuantificar dicha *TE* se realizó una combinación lineal de los espectros de absorción de las NPs de F8BT y del sustrato de manera tal que la absorbancia obtenida mediante combinación lineal ajuste lo mejor posible al espectro de excitación normalizado al máximo del espectro de absorción de las NPs + ADPA. A partir del ajuste de los datos experimentales se deduce que la *TE* es $\sim 8\%$. Este proceso de *TE* puede ocurrir debido a interacciones coulombicas (mecanismo Förster o *RET*) y/o debido al solapamiento de los orbitales moleculares (mecanismo Dexter). Para que la *TE* tipo Dexter tenga lugar es imprescindible que APDA y las NPs estén esencialmente en contacto. Por otro lado, si la *TE* es de tipo Förster, ADPA y las NPs tienen que estar (en promedio) a una distancia cercana o menor al radio de Förster (R_0). En función de esto es posible definir una concentración de aceptor crítica ($[A]_c$) por debajo de la cual la *TE* tipo Förster entre moléculas independientes en solución es prácticamente despreciable. La ECUACIÓN 39 describe la relación entre $[A]_c$ y R_0 .

$$A_c = \frac{3000}{2\pi^{3/2}NR_0^3} \quad \text{ECUACIÓN 3936}$$

Utilizando dicha ecuación y asumiendo que R_0 para nuestro sistema es $\leq 100 \text{ \AA}$ (R_0 típicos para pares Donor/Aceptor donde la *TE* es altamente eficiente son $\leq 100 \text{ \AA}$)¹⁰⁵ se puede estimar que $[A]_c$ para nuestro sistema es $\geq 0.45 \text{ mM}$. Por otro lado considerando que la concentración de NPs estimada es de $[NPs] = 47 \text{ pM}$ (ver SECCION IV.3.3. b) es siete órdenes de magnitud más diluida que la $[A]_c$ estimada usando la ECUACIÓN 39, se concluye que el donador (ADPA) y el aceptor (NPs F8BT) en estos experimentos no están separados y difundiendo independientemente en solución, sino que una fracción del sustrato debe estar adsorbido a las NPs para poder dar lugar a la *TE* observada. Estos resultados son consistentes con la hipótesis previamente planteada.

g) Consumo de oxígeno en presencia de un atrapador químico de O_2 ($^1\Delta_g$)

A fin de evaluar la capacidad fotosensibilizadora de las NPs de F8BT frente a otro sustrato orgánico utilizado como estandar^{271,272,273} para reacciones que involucran $O_2 (^1\Delta_g)$ como especie reactiva en el proceso de fotooxidación y adicionalmente con el fin de evaluar la estabilidad fotoquímica de las NPs poliméricas frente al $O_2 (^1\Delta_g)$ generado durante su fotoirradiación, se estudió la cinética de oxidación fotosensibilizada de furfural alcohol midiendo el consumo de oxígeno en estado fundamental ($O_2 (^3\Sigma_g^-)$) disuelto en solución durante fotoirradiación selectiva de las NPs poliméricas. Furfural alcohol (FFA) reacciona con $O_2 (^1\Delta_g)$ como se muestra en la **FIGURA 58** consumiendo $O_2 (^3\Sigma_g^-)$ en el proceso²⁷². La concentración de $O_2 (^3\Sigma_g^-)$ fue medida potenciométricamente en función del tiempo de irradiación, utilizando un microelectrodo específico.

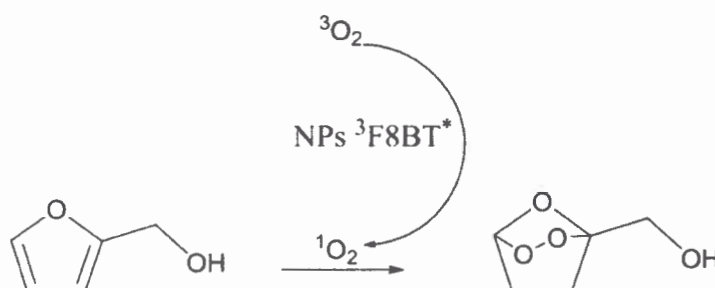


FIGURA 58: *Reacción de oxidación de FFA en presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$*

Los resultados obtenidos se muestran en la **FIGURA 59**. En dicha figura se observa un consumo considerable de oxígeno (traza roja) en un periodo corto de tiempo el cual puede ser atribuido a la generación de $O_2 (^1\Delta_g)$ por parte del sensibilizador y la consecuente reacción con el FFA ya que se conoce que la principal vía de consumo de furfural alcohol en presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$ es a través de la cicloadición [4+2]²⁷⁴.

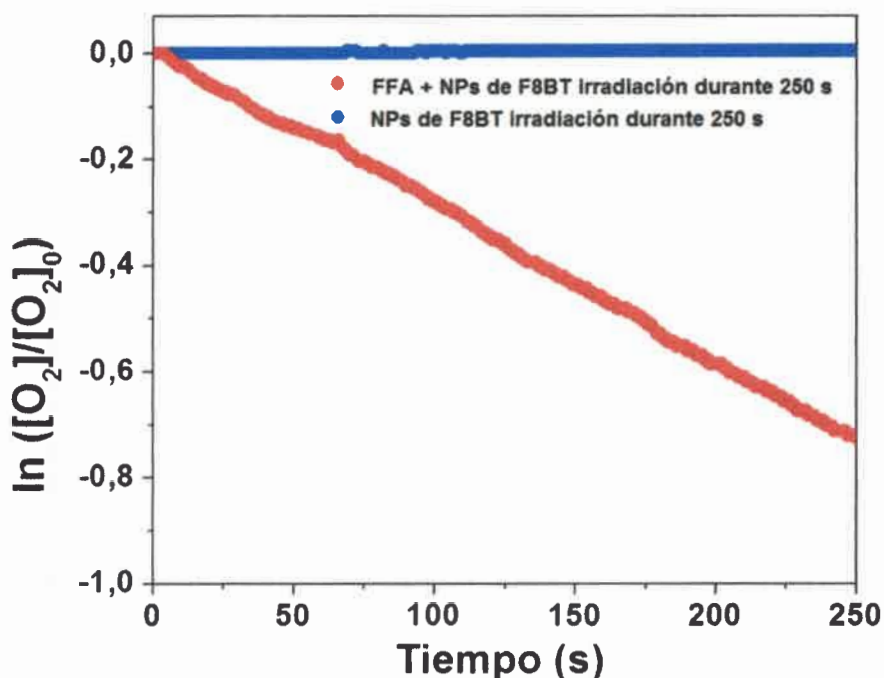


FIGURA 59: Consumo de oxígeno de NPs de F8BT (azul) y FFA-NPs de F8BT (rojo) en función del tiempo de fotólisis. $[NPs]_{F8BT} = 6 \text{ mg/L}$. $[FFA] = 50 \text{ }\mu\text{M}$

Adicionalmente para evaluar la estabilidad fotoquímica de las NPs poliméricas frente a $O_2 (^1\Delta_g)$ se realizó una experiencia similar de consumo de oxígeno en una muestra de NPs sin la adición de FFA, los resultados de este experimento (traza azul) demuestran que en dichas condiciones la concentración de oxígeno no varía. Estas observaciones sugieren que el $O_2 (^1\Delta_g)$ generado durante la fotoirradiación de las NPs no reacciona químicamente con ellas para dar un producto oxidado.

h) Estudio del efecto de adición de sustratos iónicos a NPs de F8BT

Como se discutió en la SECCION V.3.1.f), los estudios comparativos de eficiencia de fotooxidación de ADPA utilizando NPs poliméricas y RB como fotosensibilizadores mostraron que la velocidad de fotooxidación de ADPA es apreciablemente mayor en presencia de NPs. Esta apreciable eficiencia de oxidación fotosensibilizada puede ser atribuida a la adsorción del sustrato a la superficie de las NPs. Como en las condiciones de trabajo, ADPA estaría parcialmente ionizado, desde ese punto de vista resulta interesante estudiar el efecto de las interacciones entre las NPs

poliméricas y otros sustratos con cargas positivas y negativas y cómo afecta esto a las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las NPs poliméricas. Para ello se estudió la interacción de las NPs de F8BT con dos colorantes orgánicos: Rosa de Bengala (RB) y Azul de metileno (MB) de origen aniónico y catiónico respectivamente. Para evaluar la interacción entre las NPs poliméricas y los colorantes anteriormente mencionados se estudió la desactivación del estado singlete excitado de las NPs poliméricas en presencia de los colorantes a través de medidas de emisión de fluorescencia estática y resuelta en el tiempo. Estas determinaciones fueron llevadas a cabo bajo excitación selectiva de las NPs poliméricas a longitudes de onda donde los colorantes no absorben. Adicionalmente las intensidades de fluorescencia de las NPs poliméricas en presencia de los colorantes (I) fueron corregidas por la contribución de la emisión del colorante a la longitud de onda monitoreada (543 nm). Esto solo se realizó para RB ya que es el único en el que interviene su emisión de fluorescencia.

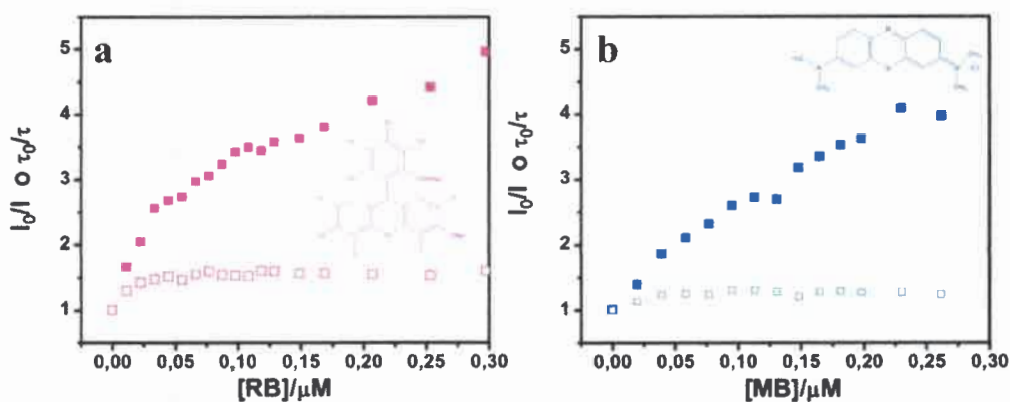


FIGURA 60: Desactivación de la emisión de NPs F8BT por RB (a) y MB (b). Gráficos de Stern-Volmer para los estudios en estado estacionario (Cuadrados llenos) y resuelto en el tiempo (cuadrados vacíos). $[NPs]_{F8BT} = 6 \text{ mg/L}$. Solvente: Agua $\lambda_{\text{exit}}(\text{a}) = 455 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{exit}}(\text{b}) = 447 \text{ nm}$.

La FIGURA 60 muestra los estudios de desactivación en estado estacionario del estado singlete de las NPs de F8BT en presencia de colorantes aniónico (a) y catiónico (b) respectivamente. Considerando la ECUACIÓN 41 y las bajas concentraciones de NPs ($[NP] = 47 \text{ pM}$, ver estimaciones en SECCIÓN IV.3.3.b) y colorante-desactivante (*quencher*, $[Q] \leq 0,3 \text{ } \mu\text{M}$) utilizadas en estos experimentos se deduce que la significativa desactivación mostrada en la FIGURA 60 se debe al menos en parte a la adsorción de

moléculas de desactivante (Q) a la superficie de las NPs. Para discutir en más detalle el mecanismo de *quenching* en estos sistemas de NPs de polímero conjugado en presencia de *quencher* es necesario hacer revisión de la bibliografía relacionada al tema.

Se sabe que NPs de polímero conjugado análogas a las utilizadas en esta experiencia poseen carga neta negativa. Dicha carga fue determinada a través de mediciones de potencial Z (-40mV a pH=7) y fue explicada invocando la creación de especies superficiales oxidadas durante el proceso de nano-precipitación (SECCIÓN IV.3.3.a)²⁷⁵. Así mismo la desactivación de fluorescencia de NPs de polímero conjugado (análogas a las usadas en esta tesis) en solución mediante el agregado de un desactivante con carga neta positiva (en concentraciones del orden μM) ha sido reportada previamente en la literatura. En estos experimentos los gráficos de Stern-Volmer (SV) presentan desviaciones de la linealidad (curvatura negativa) a altas concentraciones similares a las observadas en la FIGURA 60. La alta eficiencia de desactivación de fluorescencia de NPs a bajas [Q] y [NPs] y la curvatura negativa en el análisis SV fueron interpretados en este caso considerando la adsorción del *quencher* a las NPs inducida por interacciones electrostáticas (*quencher* cargado positivamente y NPs cargadas negativamente) y el efecto de difusión²⁷⁶ de especies excitadas (excitones) del polímero conjugado dentro de la NP. Estos efectos de difusión de excitones dentro de NPs de polímero conjugado son típicos de estos materiales y han sido mencionados anteriormente en las SECCIONES V.1.3 y V.3.1. En particular en estos experimentos las NPs de polímero conjugado funcionan como una colección de muchos fluoróforos entre los que ocurre eficiente *TE* intra-partícula (difusión de excitón) y a su vez los colorantes adicionados a la solución, que se adhieren a la superficie de las NPs y actúan como aceptores finales de energía. En ambos casos de *TE*, fluoróforo-fluoróforo y fluoróforo-*quencher*, hemos propuesto un mecanismo tipo Förster. Cabe consignar, que si bien no se pueden descartar a priori mecanismos de *TE* tipo Dexter y *Te-* (fluoróforo-*quencher*) es esperable que su contribución al proceso de desactivación de fluorescencia observado sea baja. Por otro lado, un ajuste de datos experimentales con simulaciones computacionales ha sido utilizado previamente en la bibliografía para la evaluación de un mecanismo detallado que describe la desactivación de excitones en NPs de polímero conjugado mediante *TE* hacia colorantes (*quenchers*) incorporados dentro de las NPs. Dicho mecanismo también involucra procesos de *TE* tipo Förster entre excitones y el

desactivante (*quenching*) y la difusión de excitones (*TE* fluoroforo-fluoroforo) dentro de la NP^{276,277}.

Un tratamiento simple de Stern-Volmer de los datos experimentales mostrados en la FIGURA 60 a concentraciones que no superen los 40 nM y 70 nM para RB y MB respectivamente (zona lineal), indican un efecto de “superdesactivación” produciendo constantes aparentes de Stern-Volmer de $K_{SV-RB}=4,46 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ y $K_{SV-MB}=1,73 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ para RB y MB respectivamente. Considerando los antecedentes bibliográficos mencionados en el párrafo anterior, estos resultados indican que tanto RB como MB se adsorben a las NPs de F8BT. El resultado para RB es particularmente interesante ya que *a priori* se espera que las fuerzas electrostáticas repulsivas entre RB y las NPs impidan la adsorción. Sin embargo estos resultados podrían ser explicados considerando los siguientes factores:

- I) La alta constante dieléctrica del solvente (H_2O) posiblemente produzca una fuerte reducción del efecto repulsivo electrostático entre RB y las NPs debido al eficiente apantallamiento de cargas.

- II) Una potencial distribución no-homogénea de cargas presentes en las NPs puede dar lugar a la presencia de regiones sin carga y altamente hidrofóbicas en la superficie de las NPs, dichas regiones interaccionarían fuertemente (mediante fuerzas de tipo Van der Waals) con RB facilitando su adsorción.

Considerando las interacciones electrostáticas discutidas más arriba es sorprendente *a priori* que $K_{SV-RB} > K_{SV-MB}$. Sin embargo dicha relación puede ser entendida teniendo en cuenta que en estos sistemas el principal proceso de desactivación es *TE* de tipo Förster (tal como se mencionó anteriormente) y considerando que el solapamiento espectral entre la emisión del donador (F8BT) y la absorción del desactivante es mejor para RB que para MB como se demuestra en la FIGURA 61.

El efecto de desviación negativa de la linealidad observado en los gráficos SV en estado estacionario (I_0/I) a altas concentraciones de *quencher* indica que en estos sistemas existe una fracción de los excitones en las NPs que no pueden ser desactivados efectivamente¹⁰⁵ por RB y MB. Esta fracción no-desactivada corresponde a excitones que se encuentran cerca del centro de la NP y que no llegan a difundir/migrar (mediante

TE fluoróforo-fluoróforo) lo suficientemente cerca de la superficie como para ser desactivados por los *quenchers*.

Adicionalmente, en la FIGURA 60, pueden observarse las determinaciones resultas en el tiempo (τ_0/τ) para la desactivación del estado singlete excitado de las NPs en función de la adición de los respectivos colorantes. En ambos casos los gráficos de SV muestran una desviación negativa de la linealidad. La reducción de τ con el aumento de concentración del aceptor no es consistente con la noción típica de *quenching* estático debido a que el tiempo de vida de los fluoróforos debería ser independiente de la presencia del *quencher*. Sin embargo en las NPs de F8BT al ser sistemas multicromofóricos los excitones (fluoróforos excitados) con tiempos de vida más largos tienen mayor probabilidad de difundir cerca de la superficie (donde se encuentran los aceptores) y por lo tanto tienen una mayor probabilidad de ser desactivados antes de decaer radiativamente al estado fundamental. En otras palabras, la naturaleza dinámica de la migración de la energía dentro de las NPs es la causante de la reducción del τ observada cuando los *quenchers* se adsorben²⁷⁸ en la superficie de las NPs.

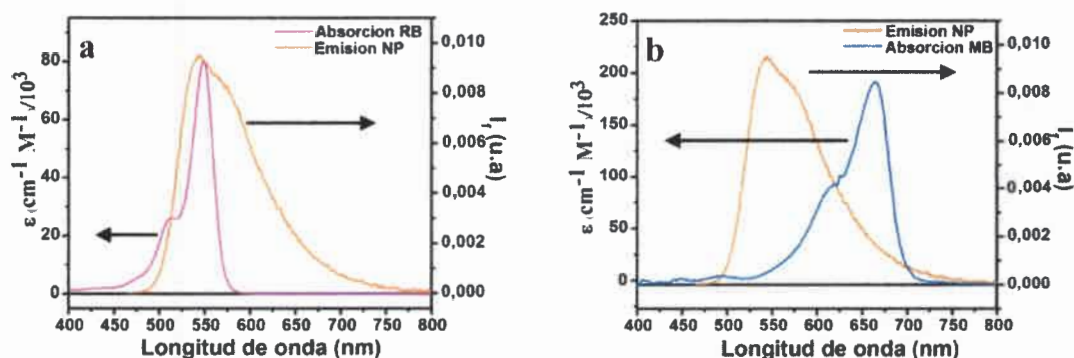


FIGURA 61: Espectros de absorción para RB (a), MB (b) y de emisión para NPs de F8BT excitando a 470 nm.

En resumen, diversos factores contribuyen al marcado efecto de desactivación de fluorescencia observado en los sistemas NPs-*quencher*, podemos mencionar: la rápida *TE* dentro de las NPs (entre los fluoróforos que las componen), la eficiente desactivación del estado singlete excitado de las NPs a través de *TE* hacia los colorantes/*quenchers* y la adsorción de estos últimos a la superficie de las NPs. Los resultados discutidos en esta sección ponen de manifiesto cualidades de las NPs de

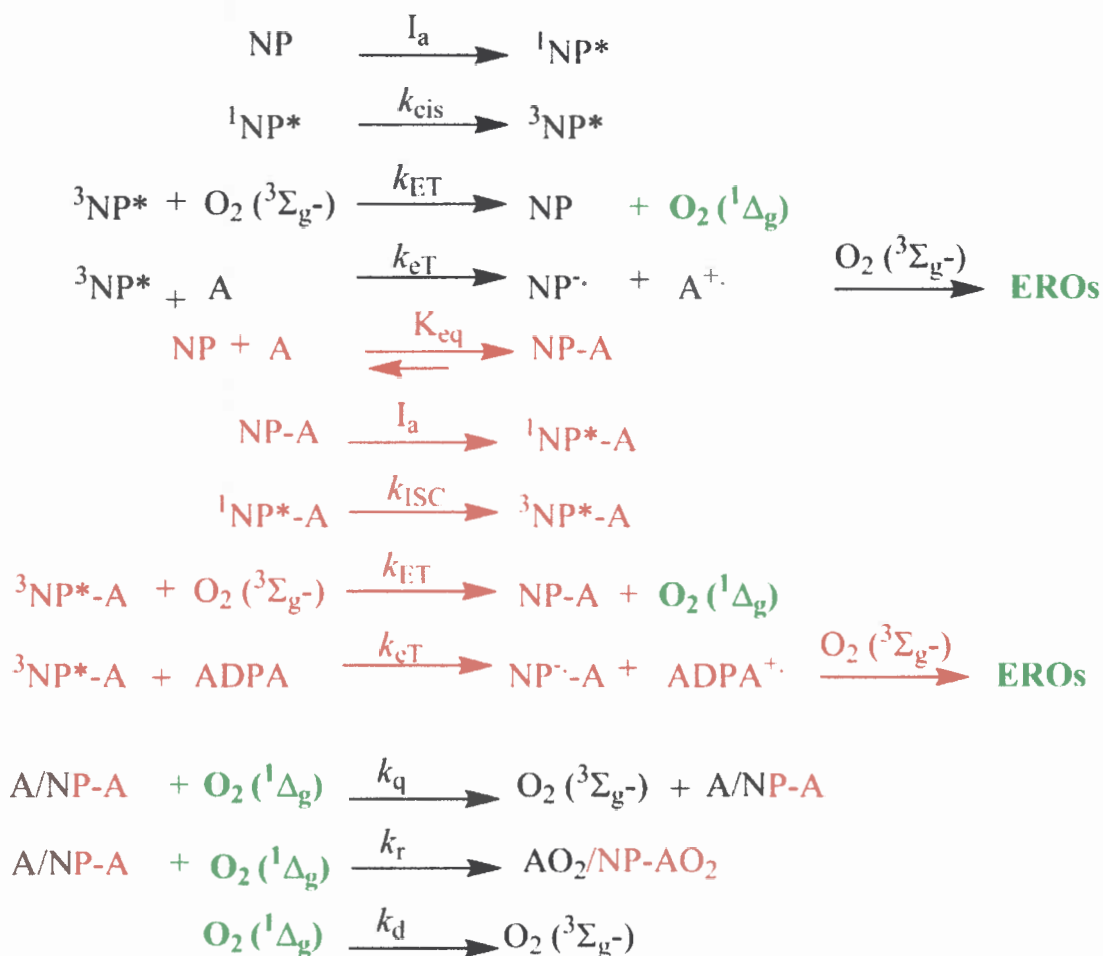
polímero conjugado que resultan atractivas para aplicaciones en oxidación fotosensibilizada de sustratos orgánicos en medios acuosos.

i) Determinación del mecanismo de fotosensibilización

Las evidencias experimentales descritas anteriormente muestran que las NPs de F8BT son capaces de fotosensibilizar la formación de $O_2 (^1\Delta_g)$ bajo fotoirradiación selectiva. Dicha capacidad fue demostrada en una primera instancia mediante la detección de la emisión de fosforescencia de $O_2 (^1\Delta_g)$ a 1270 nm. Adicionalmente se descubrió que las partículas son sensibilizadores altamente eficientes y fotoestables para la oxidación de compuestos orgánicos aromáticos en distintos solventes (H_2O , D_2O y ACN) y se propuso un mecanismo mediado mayoritariamente por $O_2 (^1\Delta_g)$ para dicho proceso. El mecanismo propuesto involucra la adsorción de al menos una fracción del total (α) de moléculas del sustrato orgánico aromático a la superficie de las NPs de F8BT. La adsorción de sustratos a la superficie de las NPs se comprobó a través de experimentos de excitación de fluorescencia en soluciones conteniendo ADPA y NPs de F8BT que demuestran apreciable *TE* desde el sustrato hacia las NPs. Por otro lado también se demostró la capacidad de adsorción de diversas moléculas orgánicas (con cargas de distinto signo) a la superficie de NPs de F8BT a partir de experimentos de *TE* desde las NPs poliméricas a los colorantes en solución.

El **ESQUEMA 30** resume los principales procesos fotoquímicos que pueden ocurrir cuando una solución que contiene NPs de F8BT y un sustrato orgánico aromático fotooxidable (ADPA, DMA, FFA) es irradiada en presencia de oxígeno disuelto. El mecanismo propuesto para la foto-oxidación es una variación del denominado "mecanismo Tipo II"^{279,280}, en el cual el sensibilizador, luego de la absorción de luz en su estado fundamental produce su estado singlete excitado ($^1F8BT^*$) y subsecuentemente mediante cruce entre sistemas genera su estado triplete excitado ($^3F8BT^*$) el cual transfiere energía al oxígeno molecular en su estado fundamental ($O_2 (^3\Sigma_g^-)$) para generar oxígeno singlete ($O_2 (^1\Delta_g)$). Esta es la especie que reacciona mayoritariamente con el sustrato orgánico generando productos oxidados. En el caso particular del derivado del antraceno se pudo determinar que el producto oxidado es mayoritariamente su correspondiente endoperóxido. A diferencia de un

mecanismo de Tipo II convencional, las NPs fotosensibilizadoras adsorben en su superficie al menos parte de las moléculas de sustrato a oxidar y podría resultar en un incremento significativo de la velocidad de fotooxidación del mismo. Si bien los sustratos seleccionados reaccionan específicamente con $O_2 (^1\Delta_g)$ no se descarta la posibilidad de la obtención de productos fotooxidados a través de otra vía de desactivación del estado triplete excitado de las NPs poliméricas vía radicalaria.



ESQUEMA 30: Mecanismo propuesto para la fotosensibilización de las NPs de F8BT. Donde NP: NPs de F8BT, A: sustrato orgánico fotooxidable. La primera reacción solo supone que al menos una molécula de A se adsorbe a la superficie de la NP. I_a : Intensidad de luz absorbida. k_{ISC} : constante de cruzamiento intersistema, k_{ET} : constante de transferencia de energía triplete triplete, k_{eT} : constante de transferencia de electrones, k_r : constante de desactivación química de $O_2 (^1\Delta_g)$ por el sustrato, k_q : constante de desactivación física de $O_2 (^1\Delta_g)$ por el sustrato, k_d : constante de desactivación natural de $O_2 (^1\Delta_g)$ por el solvente.

V.3.2. Estudio del sistema modelo III-A (SM-III-A). NPs de F8BT-PCBM.

Como ya se ha mencionado, el SM-III-A está constituido por NPs del polímero conjugado F8BT dopadas con un derivado de fullereno; 1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ (PCBM) (NPs F8BT-PCBM).

Estos sistemas fueron diseñados para aumentar la capacidad de producción fotosensibilizada de O₂ (¹Δ_g) respecto a las NPs de F8BT sin dopante. La elección de PCBM como dopante se basó en su alta fotoestabilidad, alto rendimiento cuántico de generación de O₂ (¹Δ_g), y nula solubilidad en agua. De esta manera, el SM-III-A conjuga *a priori* las capacidades de las NPs de F8BT de: alta capacidad de absorción de luz visible, alta fotoestabilidad, baja citotoxicidad y solubilidad en agua con alta capacidad de generar O₂ (¹Δ_g) del dopante (PCBM).

Las NPs poliméricas dopadas fueron preparadas usando el método de precipitación (nano-agregación) controlada descrito en la SECCIÓN IV.3.3 a). La fotofísica de dichas NPs y su capacidad de generación de O₂ (¹Δ_g) fueron caracterizadas utilizando los mismos métodos descritos en la SECCIÓN IV.3.3. Por otro lado se compararon los resultados de este sistema con aquellos correspondientes a las NPs sin dopar.

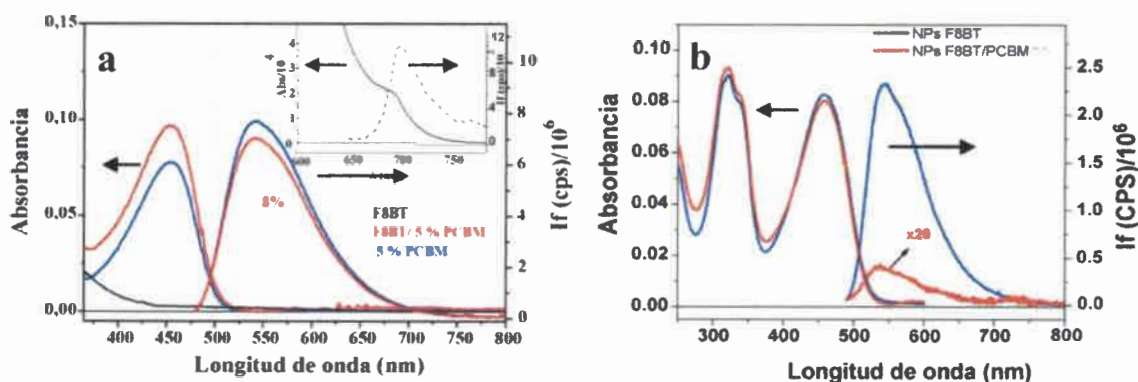
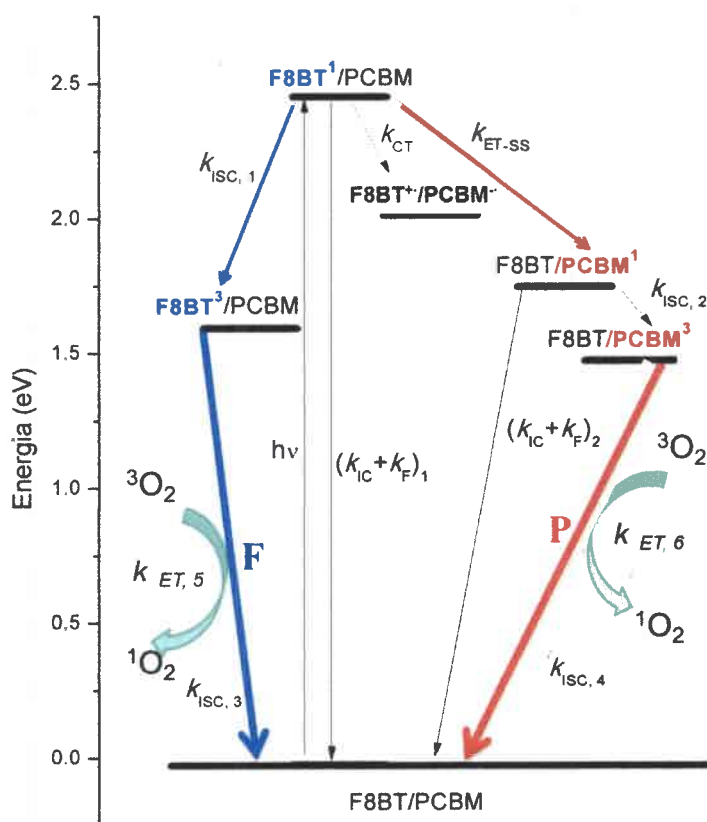


FIGURA 62: a). Espectros de absorción y emisión de F8BT en solución de THF en presencia (rojo) y ausencia de PCBM (azul). Inserto: Absorción y emisión de PCBM en THF (negro). b). Espectros de absorción y emisión de NPs de F8BT en H₂O en presencia (rojo) y ausencia de PCBM (azul) en su interior. $\lambda_{exc} = 470$ nm. [F8BT] = 1.2 mg/L. Solvente: a) THF, b) Agua.

En la **FIGURA 62** se muestran espectros de absorción y emisión para soluciones de F8BT y PCBM en THF y suspensiones acuosas de NPs F8BT y de NPs F8BT/PCBM. En el panel **b** se puede observar que las NPs F8BT/PCBM presentan absorción característica a ambas especies, en particular la contribución de PCBM se hace evidente en la región UV donde presenta fuertes bandas de absorción.

El diagrama energético del sistema SM-III-A se muestra en el **ESQUEMA 31**. Las energías de los estados excitados y de carga separada fueron estimadas a partir de medidas espectroscópicas (**FIGURA 62**), electroquímicas y/o datos de bibliografía de forma análoga a lo descrita en la **SECCIÓN V.2.2**. En particular la energía del estado de separado de cargas fue estimada a partir del modelo de Rehm-Weller de acuerdo a lo descrito en la **SECCIÓN V.3.1.h**). El potencial de reducción de PCBM fue tomado de bibliografía (-0,65 V vs. SCE en solución)²⁸¹, el potencial de oxidación de F8BT fue medido (1,46 eV vs SCE por voltametría cíclica, en película delgada **SECCIÓN V.3.1.b**) y la energía de $^1\text{F8BT}^*$ fue obtenida a partir de datos espectroscópicos (**FIGURA 62**). El diagrama muestra algunos de los procesos fotofísicos más relevantes que ocurren luego de la generación de ($^1\text{F8BT}^*$) por excitación óptica. En particular $^1\text{F8BT}^*$ puede desactivarse por T_e^- , TE , y cruzamiento entre sistemas (ISC) dando lugar a la formación de los estados $\text{F8BT}^{+\cdot}/\text{PCBM}^{-\cdot}$, $^1\text{PCBM}^*$ y $^3\text{F8BT}^*$, respectivamente. A su vez, $^1\text{PCBM}^*$ decae eficientemente por cruzamiento inter-sistema para generar $^3\text{PCBM}^*$ con un rendimiento considerable²⁸² ($\phi_T=0.54$). Dicho triplete excitado es capaz de reaccionar con oxígeno molecular O_2 ($^3\Sigma_g$) vía TE triplete-triplete (ET) para producir O_2 ($^1\Delta_g$) eficientemente²⁸³ ($\phi_\Delta=0,48$). Por otro lado, y como ya se mencionó anteriormente, O_2 ($^1\Delta_g$) también puede ser generado a través de ET con $^3\text{F8BT}^*$. Además de los procesos previamente mencionados el diagrama muestra los procesos de relajación de todos los estados excitados hacia el estado fundamental.



ESQUEMA 31: Diagrama esquemático de los posibles procesos foto físicos involucrados en el SM-III-A.

Para investigar la formación de los distintos estados mostrados en el diagrama se realizaron medidas espectroscópicas. Se usó la técnica de flash-fotólisis en suspensiones de NPs F8BT/PCBM en H₂O para determinar la formación/decaimiento de las especies, F8BT⁺, PCBM⁻, ³F8BT* y ³PCBM* que poseen absorción característica en la región visible²⁸⁴. Sin embargo en estos experimentos no se observaron señales posiblemente debido a una combinación de dos factores: I) baja concentración de NPs en las suspensiones usadas y II) rápidos ($\tau < 50$ ns) procesos de aniquilación de especies intrapartícula (debido a los altos flujos de excitación) análogos a los descritos en la página 150. La formación de F8BT⁺/PCBM* fue explorada monitoreando la emisión en estado estacionario²⁸² de una suspensión de NPs F8BT/PCBM en H₂O en la región de 600 a 900 nm ($\lambda_{\text{max-em}}^{\text{PCBM}} = 700$ nm, $\phi_{\text{em}}^{\text{PCBM}} = 0.00083$ con excitación al 456 nm (máximo de absorción de F8BT). Bajo estas condiciones no se observó emisión de PCBM. La baja concentración de NPs y el bajo $\phi_{\text{em}}^{\text{PCBM}}$ son los principales factores a los que se atribuye la ausencia de dicha señal. En resumen los métodos espectroscópicos utilizados no

permitieron comprobar o descartar la formación de especies transitorias y por ende tampoco los procesos mostrados en el **ESQUEMA 31**.

a) Detección de la fosforescencia de $O_2 (^1\Delta_g)$ en el SM III-A

Para estudiar la formación fotosensibilizada de $O_2 (^1\Delta_g)$ por NPs de F8BT dopadas se realizaron medidas de espectroscopia de emisión estacionaria en el infrarrojo cercano de manera análoga a la realizada en la **SECCIÓN V.3.1.d**, permitiendo determinar la presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$ mediante la observación de su espectro característico de fosforescencia.

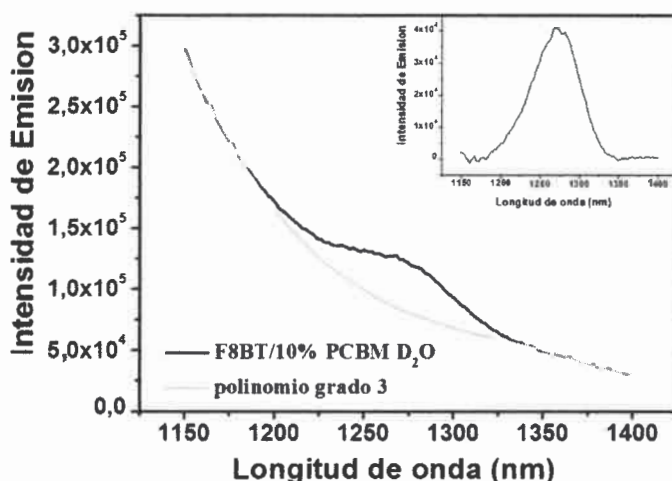


FIGURA 63: Espectro de emisión de fosforescencia de oxígeno singlete de NPs de F8BT dopadas con un 10% de PCBM. Solvente: D_2O . $[NP]_{F8BT} = 12 \text{ mg/L}$.

La **FIGURA 63** muestra el espectro de emisión de $O_2 (^1\Delta_g)$ en el infrarrojo cercano para una suspensión en D_2O de NPs de F8BT dopadas con un 10% de PCBM. En dichos espectros se puede observar claramente la emisión del $O_2 (^1\Delta_g)$ con su banda característica a 1270 nm superpuesta sobre la cola de la fluorescencia de las NPs. Las posibles vías de generación de $O_2 (^1\Delta_g)$ se muestran en el **ESQUEMA 31** descrito anteriormente y se definen como rutas F y P para sensibilización a través de $^3F8BT^*$ y $^3PCBM^*$, respectivamente.

b) Desactivación de la fluorescencia en SM III-A.

Los roles concebidos para F8BT en el diseño de los SM III-A fueron los siguientes: I) eficiente recolector de energía fotónica (en la zona visible del espectro),

II) eficiente donador de energía hacia PCBM (para aumentar su velocidad de sensibilización de O_2 ($^1\Delta_g$)), y III) matriz nanoestructurada para vehiculizar PCBM en suspensiones acuosas. Para explorar el rol II de forma indirecta se realizó un estudio de desactivación de la emisión de fluorescencia de las NPs de F8BT en presencia de diferentes porcentajes de PCBM. Dicha experiencia se llevó a cabo evaluando la intensidad de emisión de las NPs poliméricas en ausencia (I_0) y en presencia del dopante (I) bajo idéntica cantidad de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación.

✓ Dependencia con la concentración de quencher

Las NPs de polímero conjugado exhiben una intensa emisión de fluorescencia en solución acuosa equilibrada con aire, centrada aproximadamente a 537 nm, con un rendimiento cuántico de 0,31 como se determinó en la SECCIÓN V.3.1.d).

La FIGURA 64 muestra los resultados experimentales para la desactivación del estado singlete excitado del polímero en función de diferentes porcentajes de dopado con PCBM. En presencia de un 5 y 10% de PCBM la desactivación de la fluorescencia estática de las NPs es sustancial y con una disminución en I_0 de ~ 99 y 99.5 % respectivamente.

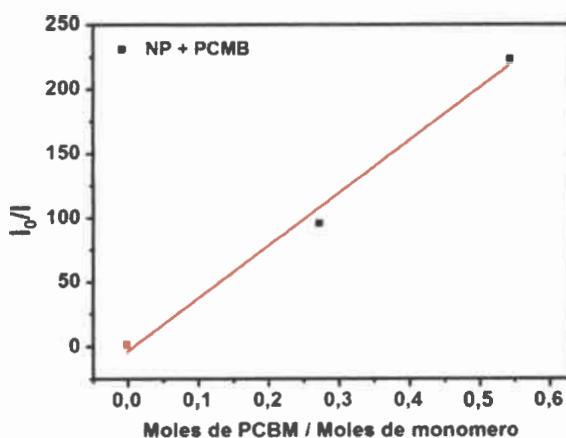


FIGURA 64: Desactivación de la emisión de NPs F8BT en presencia de diferentes porcentajes de PCBM. $[NPs]_{F8BT} = 9 \text{ mg/L}$. Solvente: Agua $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$.

El análisis de SV para sistemas multicromofóricos (descritos en la página 22) permitió determinar a partir de la pendiente el valor de K_{SV} expresado en cantidad de monómeros que pueden ser desactivados por cada molécula de *quencher*. El valor obtenido fue de 265 monómeros por cada molécula de PCMB. Este resultado puede ser

racionalizado considerando los procesos *TE* intrapartícula previamente discutidos en la página 22 y demuestra que las moléculas de PCBM se encuentran dentro de la matriz polimérica.

De acuerdo al **ESQUEMA 31** tanto *TE* singlete-singlete (para formar $^1\text{PCBM}^*$) como *Te-* (para formar $\text{F8BT}^{*+}/\text{PCBM}^-$) son procesos termodinámicamente posibles de desactivación de $^1\text{F8BT}^*$ en las NPs F8BT/PCBM. Considerando el buen solapamiento espectral entre la emisión de F8BT y la absorción de PCBM (ver **FIGURA 65**) y los argumentos esgrimidos en la **SECCIÓN V.3.1.h**) (donde se discutió el proceso de *TE* entre NPs F8BT y desactivantes superficiales) es razonable plantear que la *TE* tipo Förster sea la principal vía de desactivación de $^1\text{F8BT}^*$.

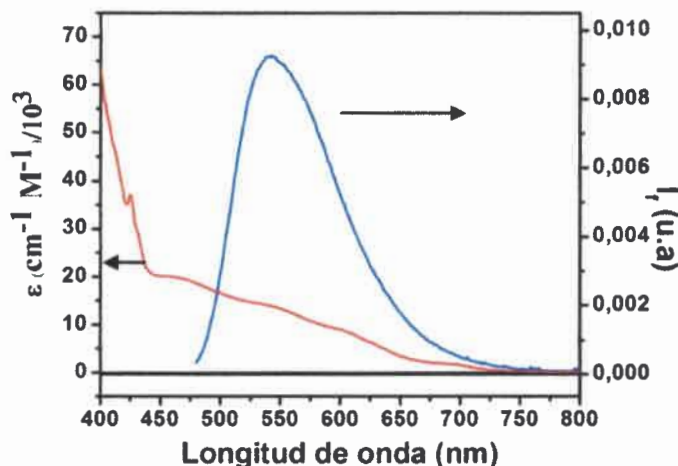


FIGURA 65: Espectros de absorción para PCBM y de emisión para F8BT excitando a 470 nm. Solvente: THF.

c) **Evaluación del consumo de sustrato (ADPA) para el SM III-A**

A fin de evaluar la capacidad fotooxidativa de las NPs poliméricas dopadas y comparar estas con las NPs de F8BT en ausencia del dopante se utilizó el método de consumo de sustrato descrito en la **SECCIÓN IV.2.5**. En ambos casos, la intensidad de luz absorbida por las NPs (I_a) fue la misma. Los resultados obtenidos se muestran en la **FIGURA 66**.

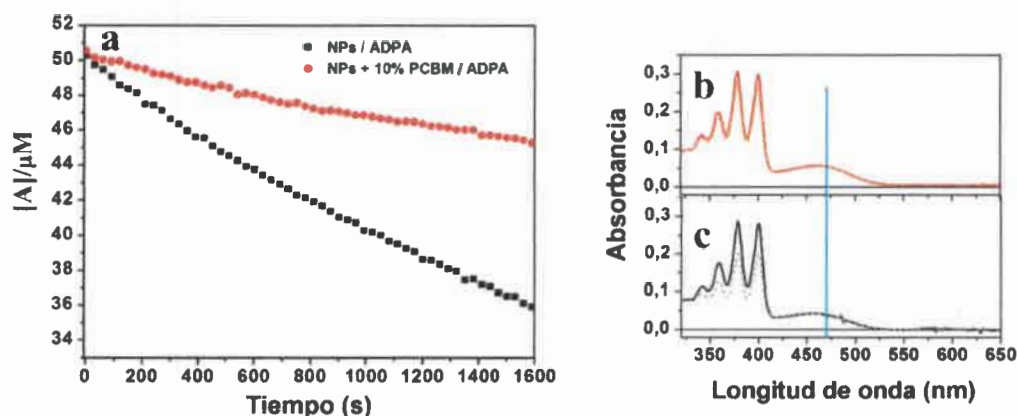
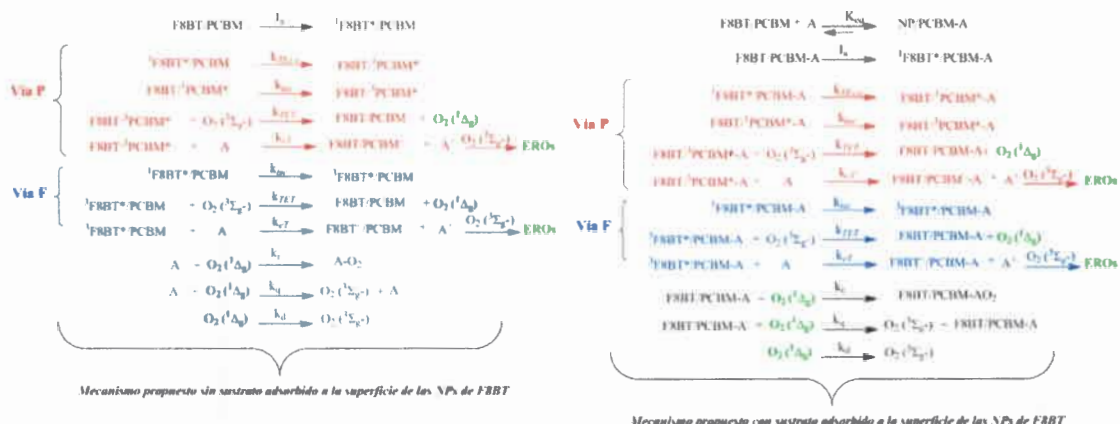


FIGURA 66: **a)** Gráficos de consumo de ADPA en función del tiempo de fotólisis en presencia de *NPs F8BT* en H_2O (cuadrados negro) y en presencia de *NPs dopadas con 10% PCBM* (cuadrados rojos). **b)** Espectros de absorción de *NPs F8BT* en presencia de ADPA a $t = 0$ s (línea continua) y $t = 1600$ s de fotólisis (línea discontinua). **c)** Similar a **b)** pero en presencia de *NPs dopadas con 10% PCBM*. $[NPs]_{F8BT} = 6$ mg/L. $\lambda_{exc} = 470$ nm.

Las cinéticas de oxidación fotosensibilizada de ADPA en función del tiempo de irradiación son mostradas en la **FIGURA 66** para las *NPs* dopadas con un 10% de PCBM y sin dopar. Como puede observarse en dicha figura la velocidad de consumo de ADPA para las *NPs F8BT-PCBM* ($v_{-A, F8BT-PCBM}$) es menor que la correspondiente para las *NPs F8BT* ($v_{-A, F8BT}$) lo cual puede ser atribuido a un mecanismo de foto-oxidación diferente para ambos casos. Si bien el mecanismo de fotooxidación en estos sistemas no ha podido ser elucidado, el **ESQUEMA 32** muestra dos potenciales rutas que resultan en la fotooxidación de ADPA. A *priori* se pueden proponer dos factores para explicar la relación $v_{-A, F8BT} > v_{-A, F8BT-PCBM}$: I) Asumiendo que la distribución de PCBM es homogénea en el volumen de la NP, la mayor cantidad de PCBM se encuentra en el interior de la matriz polimérica haciendo más lenta la difusión de O_2 desde la solución hacia PCBM y de $O_2 (^1\Delta_g)$ desde PCBM hacia la superficie de la NP donde se encuentra el sustrato oxidable. Este efecto de disminución de velocidad de difusión posiblemente no contrarreste el potencial aumento en la producción de $O_2 (^1\Delta_g)$ a través de la ruta P esperado en función del alto ϕ_Δ de PCBM. II) la desactivación de $^1F8BT^*$ a su estado fundamental a través del estado $F8BT^{*+}/PCBM^{*-}$ es una potencial vía de desactivación que de ocurrir disminuye el ϕ_Δ de las *NPs F8BT-PCBM*.



ESQUEMA 32: Mecanismos propuestos para la fotosensibilización de las NPs dopadas con PCBM. Donde **F8BT**: NPs de F8BT, **PCBM**: dopante, **A**: sustrato orgánico fotooxidable. La primera reacción solo supone que al menos una molécula de A se adsorbe a la superficie de la NP. **I_a**: Intensidad de luz absorbida. **k_{ISC}**: constante de cruzamiento intersistema, **k_{ET}**: constante de transferencia de energía triplete triplete, **k_{eT}**: constante de transferencia de electrones, **k_r**: constante de desactivación química de O₂ (¹Δ_g) por el sustrato, **k_q**: constante de desactivación física de O₂ (¹Δ_g) por el sustrato, **k_d**: constante de desactivación natural de O₂ (¹Δ_g) por el solvente.

V.3.3. Estudio del sistema modelo III-B. NPs de F8BT-AMA

Como ya se ha mencionado, el SM-III-B está constituido por NPs del polímero conjugado F8BT dopadas con un derivado de antraceno: 1-Aminoantraceno (1-AMA) (**NPs F8BT-AMA**).

Estos sistemas fueron diseñados para ser utilizados como sensores fluorescentes de O₂ (¹Δ_g). Si bien como ya se demostró anteriormente las NPs F8BT son capaces de generar O₂ (¹Δ_g), el SM III-B se preparó y estudió antes de descubrir dicha capacidad. La elección de 1-AMA como dopante se basó en su bajo potencial de oxidación que permite la reducción del polímero; este proceso da lugar a que la emisión de fluorescencia del polímero se vea desactivada en presencia de dopante. Por otro lado, como se ha determinado en las secciones anteriores, antracenos y sus derivados son capaces de ser fotooxidados en presencia de O₂ (¹Δ_g). Este estado oxidado genera un producto con menor potencial de oxidación lo que produce que el proceso de Te- que desactiva ¹F8BT* ya no sea termodinámicamente favorable resultando en un aumento

de emisión de fluorescencia por parte del polímero. Esta propiedad y las características que reúnen las NPs poliméricas permiten que el SM-III-B actué como sensor de O_2 ($^1\Delta_g$).

El SM-III-B fue preparado usando el método de precipitación (nano-agregación) controlada descrito en la **SECCIÓN IV.3.3 a)**. La fotofísica de dichas NPs y su capacidad de sensar O_2 ($^1\Delta_g$) bajo irradiación fueron caracterizadas a través de técnicas espectroscópicas convencionales y a nivel de molécula individual.

a) Caracterización del SM-III-B

En la **FIGURA 67** se muestran los espectros de absorción y emisión para soluciones de F8BT en presencia y ausencia de 1-AMA en THF y suspensiones acuosas de NPs F8BT, NPs F8BT/1-AMA. En el panel b se puede observar que la fluorescencia de las NPs F8BT en presencia de 1-AMA está altamente desactivada. En contraste con esto, el panel a, muestra que la fluorescencia de F8BT no está desactivada en presencia de 1-AMA cuando ambos compuestos están disueltos en una solución de THF.

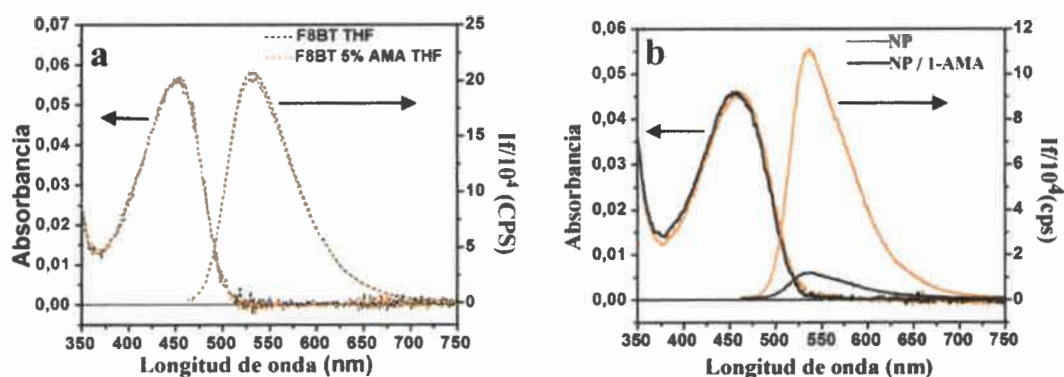


FIGURA 67: Espectros de absorción y emisión de F8BT en solución de THF en presencia (naranja) y ausencia (negro) de 1-AMA. b) Espectros de absorción y emisión de NPs de F8BT en H_2O en presencia (naranja) y ausencia de 1-AMA (negro) en su interior. $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$. $[F8BT] = 1.2 \text{ mg/L}$. Solvente: a) THF, b) Agua.

La **FIGURA 68** muestra el voltagrama cíclico para 1-AMA en ACN. El valor del potencial de oxidación obtenido es de 0.67 V vs. el electrodo de cuasireferencia de plata ó bien puede ser expresado como 0.43 V vs. SCE (**SECCIÓN IV.2.12**).

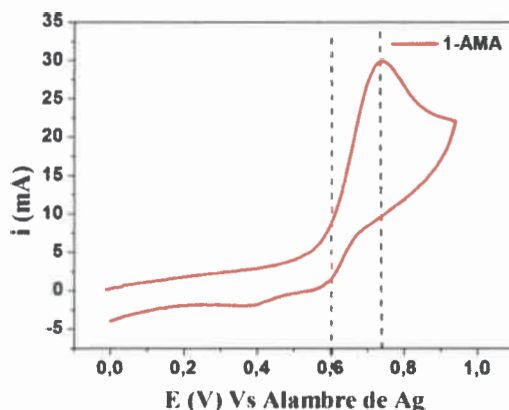
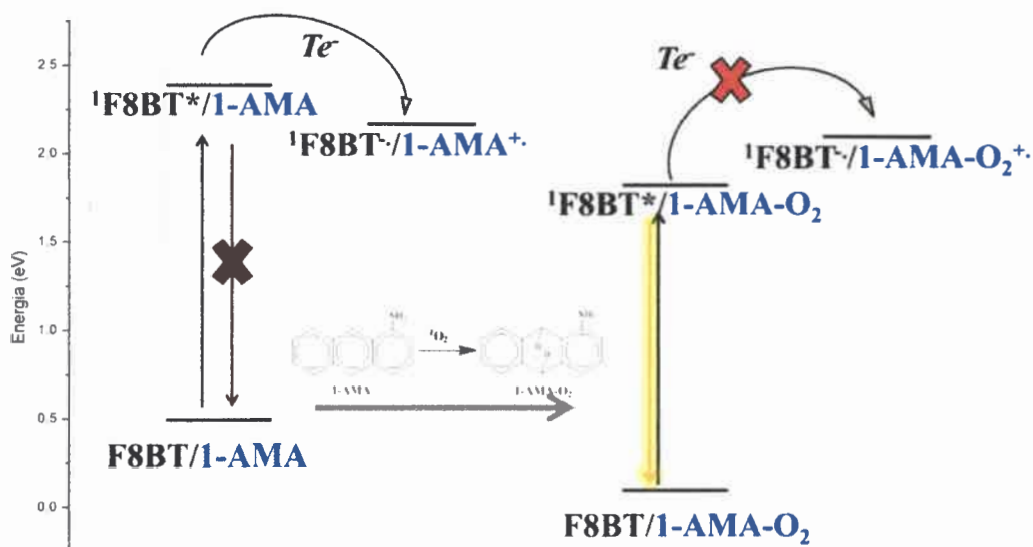


FIGURA 68: Voltametría cíclica de 1-AMA. $[1\text{-AMA}] = 1 \text{ mM}$. Solvente: ACN. Velocidad de barrido: 0.2 V/s .



ESQUEMA 33: Diagrama esquemático de los procesos involucrados en el SM-III-B

El diagrama energético del sistema SM-III-B se muestra en el **ESQUEMA 33**. Las energías de los estados excitados y de carga separada fueron estimadas a partir de medidas espectroscópicas (**FIGURA 67**) y electroquímicas. La energía del estado de cargas separadas fue estimada a partir del modelo de Rehm-Weller de acuerdo a lo descrito en la **SECCIÓN h**). El potencial de oxidación del 1-AMA fue medido en solución (0.67 V vs. SCE) como muestra la **FIGURA 68** y la energía de $^1\text{F8BT}^*$ fue obtenida a partir de datos espectroscópicos (**FIGURA 67**). El diagrama muestra el principio de funcionamiento de dicho sistema: luego de la generación de ($^1\text{F8BT}^*/1\text{-AMA}$) mediante fotoexcitación, este puede ser desactivado a través de un proceso que

involucre la T_e - desde el dopante (1-AMA) al polímero. Este proceso da lugar a la formación de los estados $F8BT^{\cdot-}/1-AMA^{\cdot+}$. Por otro lado, en presencia de O_2 ($^1\Delta_g$) el dopante reacciona eficientemente para dar el endoperóxido (1-AMA- O_2). Dicho producto no es capaz termodinámicamente de transferir un electrón al polímero, con lo cual $^1F8BT^{\cdot+}$ debe decaer emitiendo fluorescencia.

b) Desactivación de la fluorescencia en SM-III-B

Para explorar la efectividad del proceso de T_e - en el SM-III-B se realizó un estudio de desactivación de la emisión de fluorescencia de las NPs de F8BT en presencia de diferentes porcentajes de 1-AMA. Dicha experiencia se llevó a cabo evaluando la intensidad de emisión de las NPs poliméricas en ausencia (I_0) y en presencia del dopante (I) bajo idéntica cantidad de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación.

✓ Dependencia con la concentración de quencher

Para evaluar la interacción NPs-dopante 1-aminoantraceno (1-AMA) se observó la intensidad de fluorescencia para diferentes porcentajes del dopante.

En la **FIGURA 69** puede observarse como varía la intensidad de fluorescencia con el porcentaje de dopado. A partir de estos resultados y a partir del tratamiento de SV y el análisis de los resultados según el tratamiento de SV para sistemas multicromofóricos (página 22) se pudo determinar que 57 unidades de monómeros son desactivadas por cada molécula de dopante. Este resultado puede ser interpretado de manera análoga a el análisis de las **SECCIÓN V.3.1.h.**, como un efecto de superdesactivación de la emisión de fluorescencia de la misma manera que ocurría con los dopantes en la **SECCIÓN V.3.1.h.** Diversos factores contribuyen para producir este efecto entre ellos podemos mencionar:

I) la rápida velocidad de transferencia de energía (tipo Förster) dentro de las NPs (entre los cromóforos que las componen) y

II) la eficiente desactivación del estado singlete excitado de las NPs a través de transferencia de electrones desde el derivado del antraceno a las NPs poliméricas.

Es importante remitirnos a los resultados obtenidos para el SM-III-A y compararlos con este sistema. A partir del análisis de SV pudimos obtener la cantidad de monómeros que

son desactivados por cada molécula de *quencher*. En el SM-III-A son desactivados 265 monómeros por cada molécula de dopante. Sin embargo para el SM-III-B solo son desactivados 57 monómeros por cada molécula de 1-AMA. Esto nos da una idea de los procesos que están involucrados en cada uno de los sistemas. En el SM-III-B, las NPs solo pueden ser desactivadas por un proceso de *Te-*. Si bien para el SM-III-A la desactivación puede darse tanto por *TE* como por *Te-*, el valor de la K_{SV} nos indica que el proceso que da lugar a la desactivación de los fluoróforos involucra interacciones de largo alcance, es decir, que la desactivación de las NPs poliméricas en presencia de PCBM involucran un mecanismo de *TE* tipo Förster. Cabe consignar, que si bien no se pueden descartar *a priori* mecanismos de *TE* tipo Dexter y *Te-* (fluoróforo-*quencher*) en el SM-III-A, los resultados obtenidos sugieren que su contribución al proceso de desactivación de fluorescencia observado sea baja.

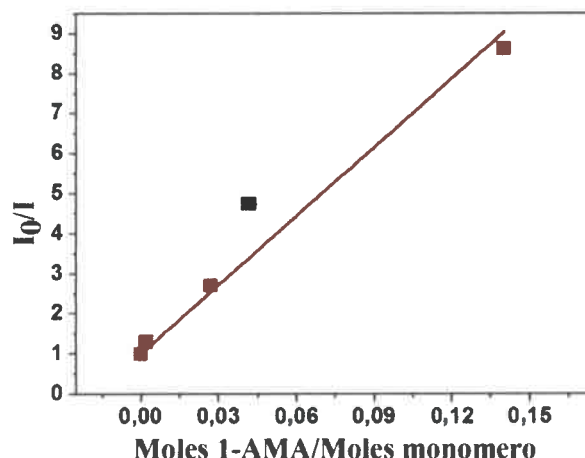


FIGURA 69: *Quenching de la emisión de NPs F8BT por 1-AMA. $\lambda_{exc} = 470$ nm. $[NP]_{F8BT} = 1.2$ mg/L. Solvente: agua.*

Adicionalmente la interacción $^1\text{NPs F8BT}^* - 1\text{-AMA}$ fue cuantificada a través de la técnica de conteo de fotón único. Se evaluaron los tiempos de vida de fluorescencia de $^1\text{NPs F8BT}^*$ en ausencia ($^1\tau_0$) y en presencia ($^1\tau$) de 1-AMA.

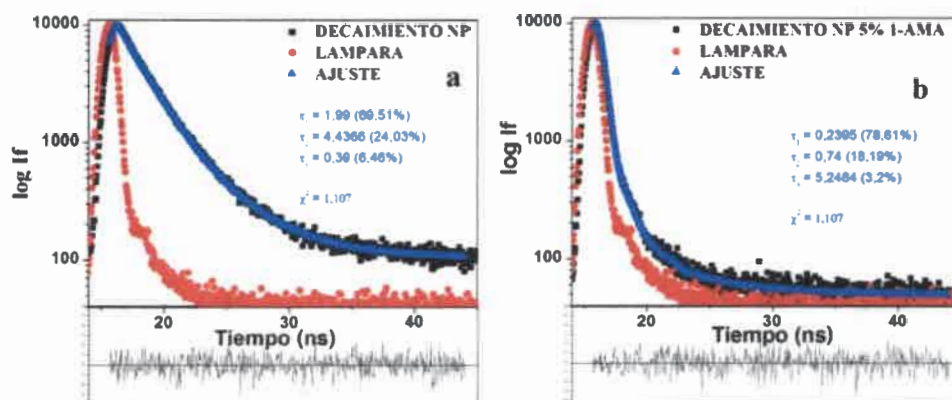
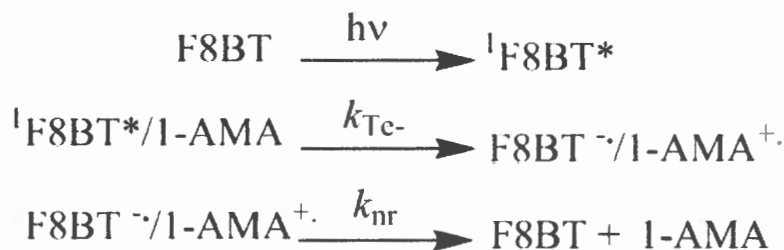


FIGURA 70: a) Perfiles de decaimientos de emisión (medidas de TCSPC) (círculos negras) y los ajustes correspondientes (líneas azules) obtenidos para NPs F8BT en H₂O b) Similar a a) pero para NPs F8BR dopadas al 5% con 1-AMA. $\lambda_{exc} = 450$ nm. $[NP]_{F8BT} = 1.2$ mg/L. Solvente: agua.

Los decaimientos de la intensidad de fluorescencia para las NPs dopadas al 5% y sin dopar se muestran en la FIGURA 70. Puede observarse que las componentes mayoritarias de dicho decaimiento se encuentran altamente desactivadas en presencia de 1-AMA.

El mecanismo por el cual este proceso podría llevarse a cabo está representado en el ESQUEMA 34; En el cual la fluorescencia de las NPs se encuentra inicialmente altamente desactivada cuando estas son excitadas a su primer estado singlete debido a un proceso de transferencia de electrones (Te^-) desde el 1-AMA hacia el F8BT para dar el estado separado de cargas (1-AMA⁺/F8BT⁻) que decae al estado fundamental en forma no radiativa.



ESQUEMA 34: Mecanismo de desactivación de la fluorescencia de las NPs dopadas con 1-AMA.

Estos resultados pueden ser discutidos en el marco de la ECUACIÓN 5, Donde en este caso el donador (D) es el 1-AMA y el aceptor (A) las NPs poliméricas.

Los valores calculados para el SM III-B con datos experimentales arrojaron valores negativos para la energía libre de Gibbs ($\Delta G = -0.03$ eV) indicando que el proceso de transferencia de electrones es termodinámicamente favorable.

✓ *Dependencia con el tiempo de irradiación.*

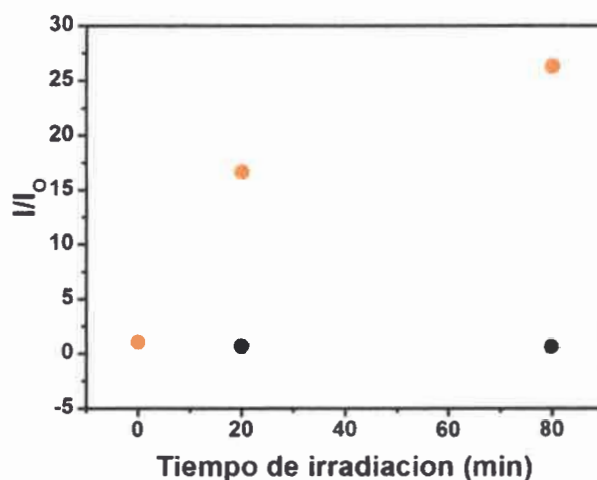


FIGURA 71: Relación de intensidad de fluorescencia (I) respecto de la fluorescencia inicial (I_0) bajo la fotoirradiación de NPs no dopadas (negro) y dopadas al 5% con 1-AMA (naranja). $\lambda_{exc} = 470$ nm. $[NP]_{F8BT} = 1.2$ mg/L. Solvente: agua.

En la FIGURA 71 se muestra un gráfico de la intensidad de fluorescencia en función del tiempo de irradiación para el SM-III-B (círculos naranjas) y, a modo de control, se realizó la misma experiencia en idénticas condiciones para las NPs sin dopar (círculos negros). La fotoirradiación se realizó con luz monocromática de relativamente baja intensidad en el mismo equipo que se realizaron las experiencias de fluorescencia.

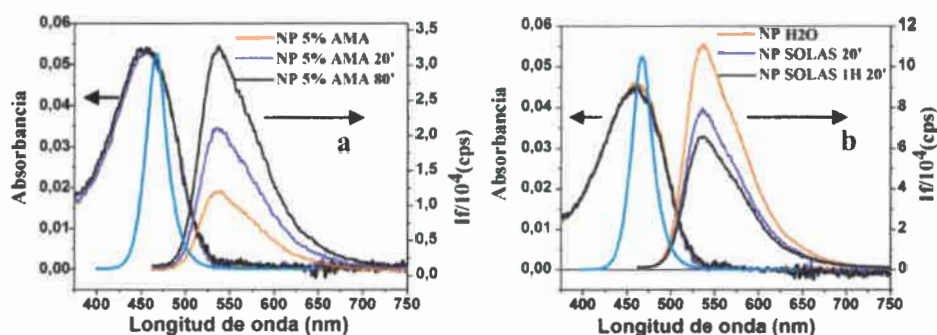


FIGURA 72: a) Espectros de absorción y fluorescencia de NPs de F8BT/5%1-AMA en función del tiempo de irradiación. b) Similar a a) pero para NPs

sin dopar. Espectro de emisión del led de excitación utilizado (Línea celeste). ($\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$). $[NP]_{F8BT} = 1.2 \text{ mg/L}$. Solvente: agua.

En la **FIGURA 71** puede observarse que si el dopante (1-AMA) está ausente hay alrededor de un 40% de inhibición de la fluorescencia cuando las NPs son irradiadas durante 80 minutos. Sin embargo, en presencia del dopante el aumento de la fluorescencia es significativo bajo las mismas condiciones de irradiación. Las variaciones de intensidad fluorescencia en función del tiempo mostradas en dichos gráficos pueden ser interpretadas considerando los procesos fotofísicos descritos anteriormente en el **ESQUEMA 33** y un proceso adicional de carácter fotoquímico. Este proceso adicional involucra la fotooxidación de cromóforos F8BT por $O_2 (^1\Delta_g)$ dando un producto no fluorescente (o débilmente fluorescente) que puede o no desactivar la fluorescencia de cromóforos cercanos. Por simplicidad llamaremos a este proceso "fotoblanqueo" de F8BT. En función de esto el aumento de I/I_0 en NPs F8BT-1-AMA en función del tiempo de irradiación puede ser explicado asumiendo que la velocidad del proceso de fotooxidación de 1-AMA (v_{ox} asociada con incremento de I) es mayor que la velocidad del proceso de "fotoblanqueo" (v_{blan} , asociada con la disminución de I). Por otro lado la disminución I/I_0 en NPs F8BT bajo las mismas condiciones de luz absorbida y tiempo de irradiación puede ser explicada considerando dos factores: a) no existe un proceso de recuperación de I en NPs de F8BT y b) el rendimiento cuántico de fotoblanqueo de NPs F8BT $\phi_{blan, F8BT}$ es mayor que aquel correspondiente a NPs F8BT-1-AMA ($\phi_{blan, F8BT-1-AMA}$).

En su conjunto estos resultados demuestran tres características de los sistemas SM-III-B: I) son capaces de detectar la formación de $O_2 (^1\Delta_g)$. II) producen $O_2 (^1\Delta_g)$ y III) el proceso de fotoblanqueo es significativo bajo condiciones de intensa fotoexcitación. Debido a estas características los sistemas SM-III-B presentan limitada aplicabilidad como sensores fluorescentes de $O_2 (^1\Delta_g)$.

V.3.4. Conclusiones Parciales

Se realizó la síntesis y caracterización de NPs de F8BT. Los resultados obtenidos mostraron que las NPs de F8BT son capaces de fotosensibilizar la producción de $O_2 (^1\Delta_g)$ mediante fotoirradiación en la zona visible del espectro electromagnético y de adherir compuestos orgánicos en su superficie. La combinación de estas

características hace que estos sistemas puedan ser utilizados como fotosensibilizadores eficientes para la oxidación de sustratos orgánicos en suspensión acuosa.

Para el SM III se pudo observar que los procesos de *Te*- (para el SM III-B) y/o *TE* (para el SM III-A) son altamente eficientes. El análisis comparativos a partir de las constantes de SV sugieren que el principal proceso de desactivación para el SM-III-A es a través de TE que involucran interacciones a largo alcance (TE tipo Förster). Dicho sistema fue diseñado para incrementar la capacidad de fotosensibilización de $O_2 (^1\Delta_g)$, esto no se logró probablemente debido a que involucre procesos más complejos en el mecanismo de fotooxidación.

Para el SM III-B si bien los resultados mostraron que las NPs poliméricas dopadas con un derivado de antraceno son capaces de sensar la presencia de $O_2 (^1\Delta_g)$, este sistema no se comporta como un sensor ideal de $O_2 (^1\Delta_g)$ debido a que bajo irradiación, las NPs poliméricas generar dicha especie.

VI. CONCLUSIONES FINALES

El objetivo general de este trabajo fue ampliar el conocimiento existente de los efectos que parámetros tales como; estructura supramolecular, dimensiones y composición química, ejercen sobre procesos de TE y Te^- en materiales nanoestructurados. Con este fin se diseñaron, prepararon y caracterizaron exitosamente tres tipos de SM nanoparticulados conteniendo colorantes orgánicos.

El SM-I (NPs de MEH-PPV/TiO₂) fue diseñado como modelo simple de sistemas complejos, compuestos por semiconductores orgánicos e inorgánicos tales como los utilizados en celdas fotovoltaicas fotosensibilizadas de tipo Graetzel y diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs). El objetivo principal de este sistema, fue el estudio detallado de procesos de TE y Te^- que son difíciles de estudiar en dispositivos macroscópicos porque en general presentan gran heterogeneidad espacial y temporal. Si bien se logró preparar SM-I con una distribución de tamaños relativamente angosta, la composición de dichos sistemas resultó ser heterogénea debido a limitaciones del método sintético utilizado (nano-precipitación). Dicha heterogeneidad complicó la caracterización del sistema usando medidas espectroscópicas convencionales pero fue resuelta usando la técnica de partícula individual, SMS-EC. Esta técnica permitió evaluar en SM-I individuales el efecto de variación controlada del nivel Fermi de TiO₂ sobre el proceso de Te^- fotoinducido desde el colorante hacia la nanopartícula semiconductor inorgánica. Los resultados muestran que dicho proceso de Te^- puede ser modulado electroquímicamente y evaluado partícula por partícula lo cual representa un significativo avance en el estudio de estos materiales. Los estudios y sistemas planteados prometen ser de gran utilidad para la evaluar la performance de materiales usados en dispositivos optoelectrónicos que involucren la Te^- fotoinducida. Por otro lado, el SM-I es un material novedoso en sí mismo que tiene el potencial de ser utilizado como capa activa en celdas solares y diodos emisores de luz. Desde este punto de vista la extensa caracterización fotofísica de los SM-I llevada a cabo en esta tesis es una contribución valiosa en dicha dirección.

A partir de la experiencia obtenida durante la preparación de los SM-I se diseñaron y prepararon los SM-II (perileno/TiO₂). Para la construcción de estos sistemas se utilizaron metodologías y materiales que a priori permiten lograr un mayor control sobre su estructura y composición. En particular se utilizaron microemulsiones micelares que permitieron la síntesis de NPs de TiO₂ con forma esférica y una distribución de tamaños extremadamente angosta ($d_{\text{medio}} = 4.5 \text{ nm}$ y $\sigma = 0.1 \text{ nm}$). Así mismo dichas emulsiones resultaron ser útiles para el ensamble de los SM-II debido a que los colorantes fotosensibilizadores se particionan preferencialmente en la fase micelar favoreciendo así su quimisorción sobre la superficie de TiO₂. En lo que respecta a los colorantes se utilizó una serie de derivados de perileno con características estructurales/electroquímicas que permitieron hacer estudios comparativos variando los siguientes parámetros: capacidad de quimisorción colorante-TiO₂, energía libre y acoplamiento electrónico para la reacción de *Te*- fotoinducida. Los resultados mostraron que los perilenos que mejor se unen a la superficie de TiO₂ son aquellos que poseen grupos anhídrido (perilenos A y B) los cuales durante el proceso de ensamblado se hidrolizan para generar un grupo di-carboxilato. Aunque el perileno C posee el grupo funcional anhídrido no se encontró evidencia de su unión a TiO₂ presuntamente debido a que su estructura voluminosa (comparada con A y B) presenta importante impedimento estérico para el proceso de quimisorción que involucra la ubicación del grupo de anclaje en la interface interna de la micela. Por otro lado los perilenos D y E que poseen grupos mono-carboxilato y mono-fosfonato tampoco mostraron evidencia de quimisorción a la superficie de TiO₂ en las condiciones exploradas. En este caso se concluyó que los grupos de anclaje mono-funcionales de estos perilenos no permiten la formación de una unión suficientemente fuerte o estable con la superficie del óxido en las condiciones estudiadas. Por otro lado en la serie de perilenos A y B se demostró que su cinética de unión a TiO₂ puede ser monitoreada en base a cambios espectrales asociados con la hidrólisis del anhídrido. La cinética de unión resultó ser sorprendentemente lenta lo cual se asignó a la baja concentración de micelas conteniendo NPs TiO₂ en su interior (la mayor parte de las micelas presentes durante la preparación de los SM-II no poseen NPs TiO₂). Solo para los SM-II conteniendo perileno A o B se pudo caracterizar la *Te*- fotoinducida desde el colorante a TiO₂ a través de un completo conjunto de estudios espectroscópicos utilizando técnicas

estacionarias y resueltas en el tiempo. Dichos estudios demostraron que los sistemas preparados resultaron ser más complicados de lo esperado mostrando evidencia de la presencia de múltiples colorantes por NP-TiO₂/micela, algunos de unidos al TiO₂ y otros no. Debido a falta de disponibilidad instrumental estos sistemas no pudieron ser estudiados con la técnica SMS-EC lo que podría haber redundado en un entendimiento más detallado del proceso de *Te-* al resolver la heterogeneidad presente de partícula a partícula. Al igual que en los SM-I, la síntesis y caracterización de SM-II representa en si un valioso aporte a los materiales que tienen el potencial de ser utilizados en dispositivos optoelectrónicos, en particular en celdas sensibilizadas por colorantes.

Los sistemas SM-III (F8BT NPs) fueron diseñados como modelos simples donde los procesos de transferencia de energía y generación de especies reactivas de oxígeno pueden ser estudiados en detalle. El principal descubrimiento en estos sistemas es que las NPs F8BT tienen la capacidad de fotosensibilizar la producción de O₂ (¹Δ_g) mediante fotoirradiación en la zona visible del espectro electromagnético y de adherir compuestos orgánicos en su superficie. La combinación de estas características hace que estos sistemas funcionen como fotosensibilizadores extremadamente eficientes para la oxidación de compuestos orgánicos aromáticos en suspensión acuosa. Adicionalmente se descubrió que los SM-III son estables en suspensiones acuosas y de ACN y en presencia de luz. Las características mencionadas previamente sumadas a su fácil preparación indican que los SM-III son excelentes candidatos para ser usados, como materiales nanoparticulados fácilmente dispersables, en la foto-degradación por oxidación de contaminantes orgánicos acuosos. Por otro lado ya que poseen la particularidad de ser altamente fluorescentes también son buenos candidatos para ser utilizados en técnicas de terapia fotodinámica combinada con marcación específica. En esta potencial aplicación las NPs de F8BT no solo actuarían como fotosensibilizadores de O₂ (¹Δ_g) sino que además permitirían mapear con alta resolución espacial y temporal la región donde dicha especie se produce. En este sentido el trabajo llevado a cabo en esta tesis fue fundamental para plantear esta potencial aplicación.

Los estudios de SM-III-A en los que se utilizó PCBM como dopante comprobaron la generación fotosensibilizada de O₂ (¹Δ_g) directamente mediante la observación de su fosforescencia e indirectamente (consumo de ADPA) . Sin embargo estos estudios indican que es un fotosensibilizador menos eficiente que las NPs de

F8BT. Aunque no se llegó a una conclusión definitiva respecto a este efecto, es posible que el mecanismo de fotooxidación en SM-III-A involucre procesos más complejos que aquellos descritos para SM-III.

Teniendo en cuenta las características fluorescentes y fotoestables que poseen las NPs poliméricas y su pequeño tamaño, se diseñó el SM-III-B (F8BT/1-AMA) como un sistema capaz de actuar como sensor fluorescente de oxígeno singlete y de este modo poder mapear espacialmente la concentración de dicha especie con alta resolución. Si bien pudimos comprobar el principio de funcionamiento de dicho sensor, el diseño del mismo no fue óptimo dado que genera, por sí mismo, $O_2(^1\Delta_g)$.

VII. REFERENCIAS

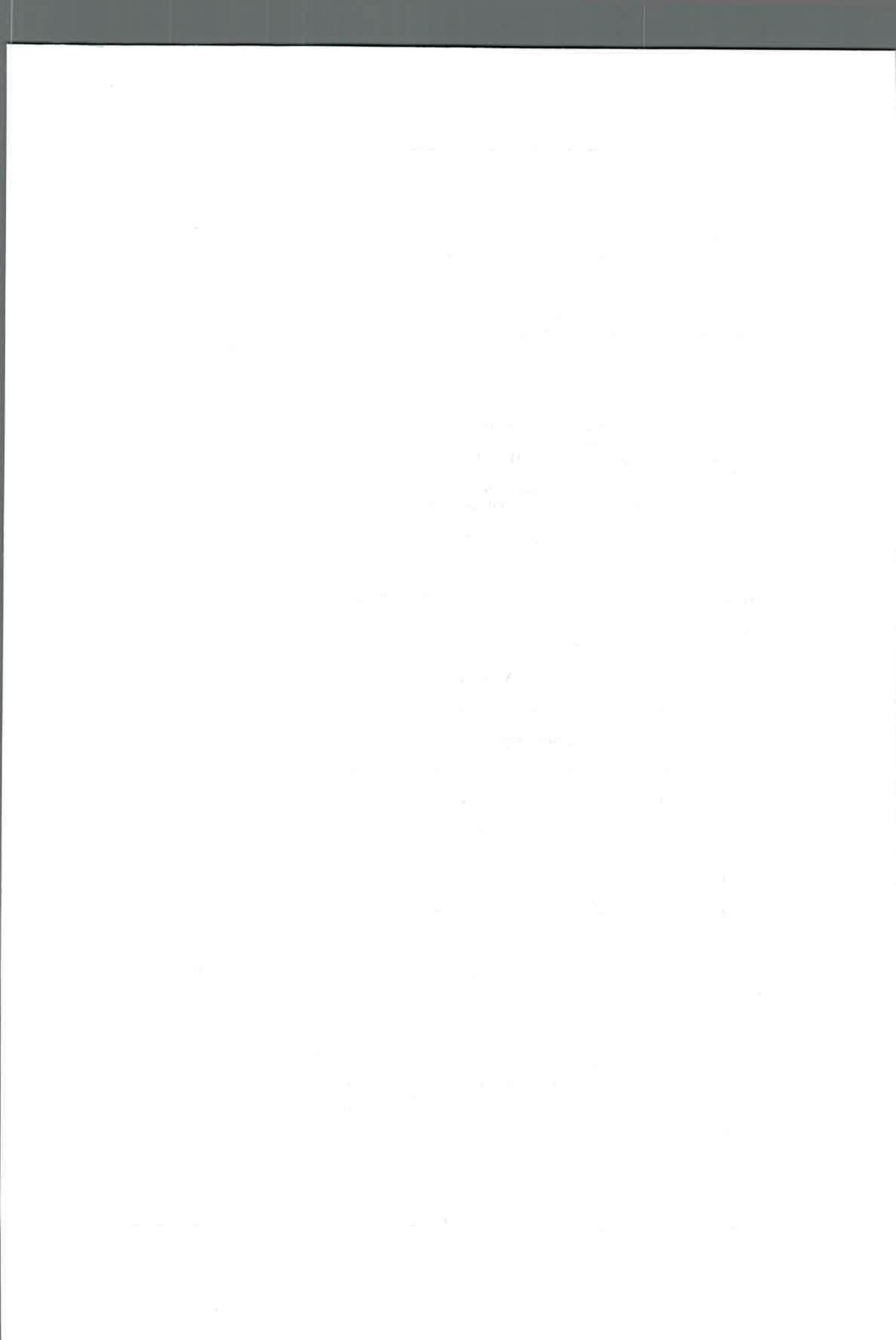
- ¹ C. N. R. Rao, A. K. Cheetham. *J. Mater. Chem.* Vol. 11, Pág. 2887, 2001
- ² **D. Shi, Zizheng Guo, N. Bedford.** *Nanomaterials and Devices.* Vol 1, Pág. 1, 2015.
- ³ M. C. Roco, R. S. Williams, A. P. Alivisatos. *National Science & Technology Council Report, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000.*
- ⁴ *Issues in Nanotechnology. Science.* Vol. 290, Pág. 1523, 2000.
- ⁵ C. Buzea, I. Pacheco, K. Robbie. *American Vacuum Society.* Vol 2, N° 4, 2007.
- ⁶ M Filella Elsevier, *Academic Press.* Vol. 1, Pág. 109, 2012.
- ⁷ C. D. Lindstrom, X. Y. Zhu. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.).* Vol. 106, Pág. 4281, 2006.
- ⁸ B. Oregan, M. Gratzel. *Nature (London, U. K.).* Vol. 353, Pág. 737, 1991.
- ⁹ M. Gratzel. *Nature (London, U. K.).* Vol. 414, Pág. 338, 2001.
- ¹⁰ U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Gratzel. *Nature.* Vol. 395, Pág. 583, 1998.
- ¹¹ J. B. Asbury, E. Hao, Y. Q. Wang, H. N. Ghosh, T. Q. Lian. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 105, Pág. 4545, 2001.
- ¹² F. Jackel, M. D. Watson, K. Mullen, J. P. Rabe. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 92, 2004.
- ¹³ G. S. Tulevski, M. B. Myers, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls. *Science (Washington, DC, U. S.).* Vol. 309, Pág. 591, 2005.
- ¹⁴ P. V. Kamat. *Prog. React. Kinet.* Vol. 19, Pág. 277, 1994.
- ¹⁵ Y. Yang, H. Zhong, C. Tian. *Res Chem Intermed.* Vol. 37, Pág. 91, 2011.
- ¹⁶ Y. Tachibana, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, D.R. Klug, J.R. Durrant. *Chem. Phys.* Vol. 285, Pág. 127, 2002.
- ¹⁷ N. A. Anderson, T. Q. Lian. *Annu. Rev. Phys. Chem.* Vol. 56, Pág. 491, 2005.
- ¹⁸ A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications,* 2001.
- ¹⁹ J. Nelson, S.A. Haque, D.R. Klug, J.R. Durrant. *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* Vol. 6320, Pág. 205, 2001.
- ²⁰ S. A. Haque, E. Palomares, B.M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 127, Pág. 3456, 2005.
- ²¹ Y. Tachibana, S. A. Haque, I. P. Mercer, J. E. Moser, D. R. Klug, J. R. Durrant. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 105, Pág. 7424, 2001.
- ²² J. R Durrant. *J. Photochem. Photobiol A.* Vol. 148, Pág. 5, 2002.
- ²³ J. Pan, G. Benko, Y. H. Xu, T. Pascher, L. C. Sun, V. Sundstrom, T. Polivka. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, Pág. 13949, 2002.
- ²⁴ E. C. Hao, N. A. Anderson, J. B. Asbury, T. Q. Lian, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 106, Pág. 10191, 2002
- ²⁵ G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, *J. Phys. Chem A.* Vol. 106, Pág. 2545, 2002.
- ²⁶ F. Willig, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, W. Storck. *Electrochim. Acta.* Vol. 45, Pág. 4565, 2000.
- ²⁷ S. Iwai, K. Hara, S. Murata, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa. *J. Chem. Phys.* Vol. 113, Pág. 3366, 2000.
- ²⁸ H. N Ghosh, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 103, Pág. 10382, 1999.
- ²⁹ H. N. Ghosh, J. B. Asbury, Y. X. Weng, T. Q. Lian. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 102, Pág. 10208, 1998.
- ³⁰ S. A. Haque, Y. Tachibana, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 102, Pág. 1745, 1998.
- ³¹ S. Y. Huang, G. Schlichthorl, A. J. Nozik, M. Gratzel, A. J. Frank. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 101, Pág. 2576, 1997.
- ³² D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P. V. Kamat. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 101, Pág. 2583, 1997.
- ³³ Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Gratzel, D. R. Klug, J. R. Durrant. *J. Phys. Chem.* Vol. 100, Pág. 20056, 1996.
- ³⁴ J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares. *Coord. Chem. Rev.* Vol. 248, Pág. 1247, 2004
- ³⁵ T. D. M. Bell, C. Pagba, M. Myahkostupov, J. Hofkens, P. Piotrowiak, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 110, Pág. 25314, 2006.
- ³⁶ W.-H. Goh, J. Guo, R. Yuan, T. Lian. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* Vol. 5929, Pág. 592906, 2005.
- ³⁷ H. P. Lu, X. S. Xie. *J. Phys. Chem. B.* Vol. 101, Pág. 2753, 1997.
- ³⁸ H. P. Lu, X. S. Xie. *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.).* Vol. 212, Pág. 59, 1999.
- ³⁹ V. Biju, M. Micic, D. H. Hu, H. P. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, Pág. 9374, 2004.
- ⁴⁰ M. W. Holman, D. M. Adams. *Chem. Phys. Chem.* Vol. 5, Pág. 1831, 2004.
- ⁴¹ M. W. Holman, R. C. Liu, D. M Adams. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 125, Pág. 12649, 2003.
- ⁴² L. Zang, R. C. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, Pág. 10640, 2002.
- ⁴³ P. V. Kamat, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, *Nanostructured Materials and Nanotechnology.* Cap 4, Pág. 130, 2002.
- ⁴⁴ M. Riede, B. Lüssem, K. Leo, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology.* Vol. 4, Pág. 449, 2011.
- ⁴⁵ J. Li, R. Zhang. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition).* Vol. 2, Pág. 379, 2013.
- ⁴⁶ J. Kiwi, M. Grätzel. *Angew. Chemie; Int. Ed. Engl.* vol 18, Pág. 624, 1979.

- ⁴⁷ G. Riegel, R. J. Bolton. *J. Phys Chem.* Vol. 280, Pág. 1716, 1995.
- ⁴⁸ A. Kay, R. Humphery-Baker, M. Grätzel. *J. Phys Chem.* Vol. 98, Pág. 952, 1994.
- ⁴⁹ N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* Vol. 103, Pág. 15729, 2006.
- ⁵⁰ M. Gratzel, K. Kalyanasundaram, R. Ugo and B.R. James eds. *Kluwer Academic Publishers*, 1993.
- ⁵¹ M. Skompska. *Synthetic Metals.* Vol. 160, Pág. 1, 2010.
- ⁵² S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* Vol. 107, Pág.1324. 2007.
- ⁵³ J. Fan, J. T Yates. *J. Phys Chem.* Vol. 98, Pág. 952. 1994
- ⁵⁴ A. M. Braun, Ed.; *Presses Polytechniques Romandes: Lausanne*, 1983.
- ⁵⁵ N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, 1989.
- ⁵⁶ D. M. Blake, *Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous*, 1999.
- ⁵⁷ J. M. Warman, M. P. de Haas, P. Pichat y N. J. Serpone, *J. Phys. Chem.* Vol. 95, Pág. 8858, 1991.
- ⁵⁸ G. P. Lepore, C. H. Langford, J. Vichová y A. Vlcek Jr., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol. 75, Pág. 67, 1993.
- ⁵⁹ D. P. Colombo y R. M. Bowman, *J. Phys. Chem.* Vol. 99, Pág. 11752, 1995.
- ⁶⁰ C. Jing, S. Liu, M. Patel, X. Meng, *Environ. Sci. Technol.* Vol.39, Pág. 5481, 2005.
- ⁶¹ H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139, Pág. 113. 1992.
- ⁶² A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates. *Chem. Rev.* Vol. 95, Pág. 735, 1995.
- ⁶³ H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 139, Pág. 113. 1992.
- ⁶⁴ A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, J. T. Yates. *Chem. Rev.* Vol. 95, Pág. 735, 1995.
- ⁶⁵ P. A. Sant, P. V. Kamat. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 4, Pág. 198, 2002.
- ⁶⁶ K. Kalyanasundaram, N. Vlachopoulos, V. Krishnan, A. Monnier, M. Gratzel. *J. Phys. Chem.* Vol. 91, Pág. 2342, 1987.
- ⁶⁷ S. Cherian, C.C. Wamser, *J. Phys. Chem. B.* vol. 104, Pág. 3624, 2000.
- ⁶⁸ V. Iliev, D. Tomova. *Catalysis Communications.* Vol. 3, Pág. 287, 2002.
- ⁶⁹ L. I. Hernández, R. Godin, J. J. Bergkamp, M. J. Llansola Portolés, B. D. Sherman, J. Tomlin, G. Kodis, D. D. Méndez-Hernández, S. Bertolotti, C. A. Chesta, E. Mariño-Ochoa, A. L. Moore, T. A. Moore, G. Cosa, R. E. Palacios, *J. Phys. Chem. B.* Vol. 117, Pág. 4568, 2013.
- ⁷⁰ A. Zafra, J. Garcia, A. Milis y X. Domenech, *J. Mol. Catal.* Vol. 70, Pág. 343, 1991.
- ⁷¹ Y. Hori, A. Nakatsu y S. Susuki. *Chem. Lett.*, Pág. 1429, 1985.
- ⁷² S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* Vol. 81, Pág. 1484, 1977.
- ⁷³ M. Bruchez, M. Moronne. P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos. *Science.* Vol. 281, Pág. 2013. 1998.
- ⁷⁴ X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss. *Science.* Vol. 307, Pág. 538. 2005.
- ⁷⁵ W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng. *Chem. Mater.* Vol. 15, Pág. 2854, 2003.
- ⁷⁶ J. Lovrić, H. S. Bazzi, Y. Cuic, G. R. A Fortin, F. M. Winnik, D. Maysinger. *Journal of Molecular Medicine.* Vol 83, Pág. 377, 2005.
- ⁷⁷ W. Liu; M. Howarth; A. B. Greytak; Y. Zheng; D. G. Nocera; A. Y.Ting; M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 130, Pág. 1274, 2008.
- ⁷⁸ Z. Tian, J. Yu, h. Wu, C. Szymanski, J. McNeill. *Nanoscale.* Vol. 2, Pág. 1999, 2010.
- ⁷⁹ C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, J. McNeill. *ACS nano* 2. Vol.11, Pág. 2415, 2008.
- ⁸⁰ L. Zang, R. C. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 124, Pág. 10640, 2002.
- ⁸¹ C. Wu, B. Bull, K. Christensen, J. McNeill, *Angew. Chem., Int. Ed.* Vol. 48, Pág. 2741. 2009
- ⁸² S. B. Brown, E. A. Brown, I. Walker. *The Lancet Oncology.* Vol. 5, Pág. 497, 2004.
- ⁸³ W. M. Sharman, C. M. Allen, J. E. Van Lier. *Drug Discovery Today.* Vol 4, Pág.507, 1999.
- ⁸⁴ H. Dougherty, C. J. Gomer, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, et al. *J. Natl. Cancer Inst.* Vol. 90, Pág. 889, 1998.
- ⁸⁵ M. E. Milanesio, M. G. Alvarez, E. I. Yslas, C. D. Borsarelli, J. J. Silver, V. Rivarola, E. N. Durantini. *Photochemistry and Photobiology.* Vol. 74, Pág.14, 2001.
- ⁸⁶ T. Theodossiou, J. S. Hothersall, E. A. Woods, K. Okkenhaug, J. Jacoson, A. Mac Robert. *J. Cancer Research.* Vol. 63, Pág. 1818, 2003.
- ⁸⁷ T. Nann. *Nano Biomed. Eng.* Vol. 3, Pág. 137, 2011
- ⁸⁸ R. W. Redmond, J. N. Gamlin. *Photochem. Photobiol.* Vol. 70, Pág. 391, 1999.
- ⁸⁹ N. A. Kuznetsova, N. S. Gretsova, V. M. Derkacheva, O. L. Kaliya, E. A. Lukyanets. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* Vol. 7, Pág. 147, 2003.
- ⁹⁰ C. Liu. *Nano Biomed. Eng. Vol. 1, Pág.1, 2009.*
- ⁹¹ Y. Zhang. *Nano Biomed. Eng. Vol. 3, Pág. 1, 2011*
- ⁹² X.H. Gao, L.L. Yang, J.A. Petros, F.F. Marshal, J.W. Simons, S.M. Nie. *Curr. Opin. Biotechnol.* Vol. 16 (1) Pág. 63, 2005.
- ⁹³ R. Cai, Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Cancer Research.* Vol. 52, Pág. 2346, 1992.
- ⁹⁴ S. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Narita, K. Kanchira, S. Sonezaki, Y. Kubota, et al. *Photo-chem. Photobiol.* Vol. 86, Pág. 964, 2010.
- ⁹⁵ J. Li, D. Guo, X. Wang, H. Wang, H. Jiang, B. Chen. *Nanoscale Research Letters.* Vol. 5, Pág. 1063, 2010.

- ⁹⁶ S. J. Rosenthal, J. C. Chang, O. Kovtun, J. R. McBride, I.D Tomlinson. *Chemistry & Biology*. Vol. 18, Pág. 10, 2011.
- ⁹⁷ V. Matović, A. Buha, Z. Bulat, D. Đukić-Čosić. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. Vol. 61, Pág. 65, 2011.
- ⁹⁸ B. Zhao, J. J. Yin, P. J. Bilski, C. F Chignell, J. E. Roberts, Y. Y He. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* Vol. 241, Pág. 163, 2009.
- ⁹⁹ S. Kim, T.Y. Ohulchanskyy, D. Bharali, Y. Chen, R. K. Pandey, P. N. Prasad. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 113, Pág. 12641, 2009.
- ¹⁰⁰ L. Feng, Ch. Zhu, H. Yuan, L. Liu F. LV, S. Wang. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 42, Pág. 6620, 2013.
- ¹⁰¹ H. Chong, C. Y. Nie, C. L. Zhu, Q. Yang, L. B. Liu, F. T. Lv, S. Wang. *Langmuir*. Vol. 28, Pág. 2091, 2012.
- ¹⁰² C. F. Xing, Q. L. Xu, H. W. Tang, L. B. Liu and S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, Pág. 13117, 2009.
- ¹⁰³ N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Principles of molecular photochemistry: an introduction*, University science books, 2009.
- ¹⁰⁴ B. Valeur. *Molecular fluorescence: principles and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- ¹⁰⁵ J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition, 2006.
- ¹⁰⁶ H. Kautsky. *Trans Faraday Soc.* Vol. 35, Pág. 216, 1939.
- ¹⁰⁷ M. Kasha. *J Chem Phys.* Vol. 20, Pág. 71, 1952
- ¹⁰⁸ S. N. Clifton, D. A. Beattie, A. Mierczynska-Vasilev, R. G. Acres, A. C. Morgan, T. W. Kee. *Langmuir*. Vol. 26 (23). Pág. 17785, 2010.
- ¹⁰⁹ S. N. Clifton, D. A. Beattie, A. Mierczynska-Vasilev, R. G. Acres, A. C. Morgan, T. W. Kee. *Langmuir*. Vol. 26 (23). Pág. 17785, 2010.
- ¹¹⁰ J. A. Bjorgaard, M. E. Köse. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*. Vol. 113, Pág. 203707, 2013.
- ¹¹¹ C. Fan, S. Wang, J. W. Hong, G. C. Bazan, K. W. Plaxco, A. J. Heeger. *Proc. Natl. Acad. Sci.* Vol. 100 (11), Pág. 6297, 2003.
- ¹¹² B. O'regan and M. Gratzel. *Nature*. Vol. 353, Pág. 737, 1991.
- ¹¹³ A. Ito, D. J. Stewart, Z. Fang, M. K. M. K. Brennaman and T. J. Meyer. *Proc. Natl. Acad. Sci.* Vol. 109, Pág. 15132, 2012.
- ¹¹⁴ G. J. Kavarnos and N. J. Turro. *Chem. Rev.* Vol. 86, Pág. 401, 1986.
- ¹¹⁵ J. B. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, John Wiley & Sons, New York, 1970.
- ¹¹⁶ P. Klán and J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: From concepts to practice*, John Wiley & Sons, New York, 2009.
- ¹¹⁷ L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 122, Pág. 12700, 2000.
- ¹¹⁸ A. A. Guzelian, U. Banin, J. C. Lee, J. C, A. P. Alivisatos. *Advances in Metal and Semiconductor Clusters*; Duncan, M. A., Ed. Vol. 4, pag. 1, 1998.
- ¹¹⁹ S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi. *Adv. Mater.* Vol. 11, Pág. 1243, 1999.
- ¹²⁰ C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi. *Annu. Rev. Mater. Sci.* Vol. 30, Pág. 545, 2000.
- ¹²¹ M. Nirmal, L. Brus. *Acc. Chem. Res.* Vol. 32, Pág. 407, 1998.
- ¹²² P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Nature*. Vol. 396, Pág. 152, 1998.
- ¹²³ A. Zaban, S. T. Aruna, B. A. Tirosh, B. A. Gregg, Y. Mastai. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 104, Pág. 4130, 2000.
- ¹²⁴ Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 102, Pág. 10871, 1998.
- ¹²⁵ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Prog. Solid State Chem.* Vol. 18, Pág. 259, 1988.
- ¹²⁶ T. Sugimoto. *Adv. Colloid Interface Sci.* Vol. 28, Pág. 65, 1987.
- ¹²⁷ M. A. Anderson, M. J. Gieselmann, Q. Xu. *J. Membr. Sci.* Vol. 39, Pág. 243, 1988.
- ¹²⁸ C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann. *J. Phys. Chem.* Vol. 92, Pág. 5196, 1988.
- ¹²⁹ (a) E. A. Barringer, H. K. Bowen. *Langmuir*. Vol. 1, Pág. 414, 1985. (b) E. A. Barringer, H. K. Bowen. *Langmuir*. Vol. 1, Pág. 420, 1985.
- ¹³⁰ J. H. Jean, T. A. Ring. *Langmuir*. Vol. 2, Pág. 251, 1986
- ¹³¹ (a) J.L. Look, C. F. Zukoski. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 75, Pág. 1587, 1992 (b) J. L. Look, C. F. Zukoski. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 78, Pág. 21, 1995.
- ¹³² D. Vorkapic, T. Matsoukas. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 81, Pág. 2815, 1998.
- ¹³³ D. Vorkapic, T Matsoukas. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 214, Pág. 283, 1999.
- ¹³⁴ R. L. Penn, J. F. Banfield. *Geochim. Cosmochim.* Vol. 63, Pág. 1549, 1999.
- ¹³⁵ C. J. Barbe', F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 80, Pág. 3157, 1997.
- ¹³⁶ S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 189, Pág. 296, 2007.
- ¹³⁷ X. Z. Ding, Z. Z. Qi, Y. Z. He. *J. Mater. Sci. Lett.* Vol. 14, Pág. 21, 1995.
- ¹³⁸ T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 259, Pág. 43, 2003.
- ¹³⁹ S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari. *J. Materials Processing Technology*. Vol. 189, Pág. 296, 2007.
- ¹⁴⁰ A. Hu, Z. Yao, X. Yu. *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 113, Pág. 2202, 2009.
- ¹⁴¹ M. P. Pileni. *C.R. Chimie*. Vol. 6, Pág. 965, 2003.
- ¹⁴² S. Y. Chang, L. Liu, S. A. Asher. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 116, Pág. 6739, 1994.

- ¹⁴³ J. Esquena, T. F. Tadros, K. Kostareios, C. Solans. *Langmuir*. Vol. 13, Pág. 6400, 1997.
- ¹⁴⁴ J. A. Lopez-Perez, M. A. Lopez-Quintela, J. Mira, S. W. Rivas, J., Charles. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 101, Pág. 8045, 1997.
- ¹⁴⁵ M. Chen, Y. Wu, S. Zhou, L. Wu. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 112, Pág. 6536, 2008.
- ¹⁴⁶ M. P. Pileni. *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1989.
- ¹⁴⁷ H. Sakai, H. Kawahara, M. Shimazaki, and Abe. *Langmuir*. Vol. 14, Pág. 2208, 1998.
- ¹⁴⁸ P. V. Kamat, *Chem. Rev.* Vol. 93, Pág. 267, 1993.
- ¹⁴⁹ E. Galoppini. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 248, Pág. 1283, 2004.
- ¹⁵⁰ A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 104, Pág. 1300, 2000.
- ¹⁵¹ F. Cecchet, M. Alebbi, C. A. Bignozzi, F. Paolucci. *Inorganica Chimica Acta*. Vol. 359, Pág. 3871, 2006.
- ¹⁵² A. J. Heeger. *Nobel Lecture: Rev. Mod. Phys.* Vol. 73, Pág. 681, 2001.
- ¹⁵³ U. H. F. Bunz. *Chemical Reviews*. Vol. 1000, Pág. 1605, 2000.
- ¹⁵⁴ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes. *Nature*. Vol. 347, (6293), Pág. 539, 1990.
- ¹⁵⁵ L. Kloppenburg, D. Jones, U. H. F. Bunz. *Macromolecules*. Vol. 32 (13), Pág. 4194, 1999.
- ¹⁵⁶ K. Mullen, U. Scherf. *Synthetic Metals*. Vol. 55 (2-3), Pág. 739, 1993.
- ¹⁵⁷ A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su. *Reviews of Modern Physics*. Vol. 60 (3), Pág. 781, 1988.
- ¹⁵⁸ W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger. *Physical Review Letters*. Vol. 42 (25), Pág. 1698, 1979.
- ¹⁵⁹ B. J. Schwartz. *Annu. Rev. Phys. Chem.* Vol. 54, Pág. 141, 2003.
- ¹⁶⁰ T. Q. Nguyen, R. C. Kwong, M. E. Thompson, B. J. Schwartz. *Synthetic Metals*, Vol. 119, Pág. 523, 2001.
- ¹⁶¹ U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, H. Bassler. *Chemical Physics Letters*. Vol. 240, Pág. 373, 1995.
- ¹⁶² J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L. B. Lin, T. L. Gustafson, D. K. Fu, H. L. Wang, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein. *Physical Review B*. Vol. 54, (13), Pág. 9180, 1996.
- ¹⁶³ G. H. Gelinck, E. G. J. Staring, D. H. Hwang, G. C. W. Spencer, A. B. Holmes, J. M. Warman. *Synthetic Metals*. Vol. 84, Pág. 595, 1997.
- ¹⁶⁴ P. K. H. Ho, J. S. Kim, N. Tessler, R. H. Friend, *J. Chem. Phys.* Vol. 115, Pág. 2709, 2001.
- ¹⁶⁵ Tanvi Vats, Shailesh N. Sharma, Mahesh Kumar, M. Kar, Kiran Jain, V. N. Singh, B. R. Mehta, A. K. Narula. *Thin Solid Films*. Vol. 519, Pág. 1100, 2010.
- ¹⁶⁶ J. Xu, J. Wang, M. Mitchell, P. Mukherjee, M. Jeffries-EL, J. W. Petrich, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, Pág. 12828, 2007.
- ¹⁶⁷ J. Pecher, S. Mecking. *Chemical Reviews*. Vol. 110, Pág. 6260, 2010.
- ¹⁶⁸ K. Landfester. *Angew. Chem., Int. Ed.* Vol. 48, Pág. 4488, 2009.
- ¹⁶⁹ Y. J. Chou, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff. *J. Dispersion Sci. Technol.* Vol. 1, Pág. 129, 1980.
- ¹⁷⁰ K. Landfester, A. Musyanovych, V. Mailänder. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* Vol. 48, Pág. 493, 2010.
- ¹⁷¹ D. F. Evans, H. Wennerström. *The Colloidal Domain*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1971.
- ¹⁷² D. Tuncel, H. V. Demir. *Nanoscale*. Vol. 2, Pág. 484, 2010.
- ¹⁷³ K. Y. Pu, B. Liu, *Biosens. Bioelectron.* Vol. 24, Pág. 1067, 2009.
- ¹⁷⁴ D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager. *Chem. Rev.*, vol. 100, Pág. 2537, 2000.
- ¹⁷⁵ K. Dore, S. Dubus, H. A. Ho, I. Levesque, M. Brunette, G. Corbeil, M. Boissinot, G. Boivin, M. G. Bergeron, D. Boudreau, M. Leclerc. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, Pág. 4240, 2004.
- ¹⁷⁶ B. Liu, T. T. Dan and G. C. Bazan. *Adv. Funct. Mater.* vol. 17, Pág. 2432, 2007.
- ¹⁷⁷ O. R. Miranda, C. C. You, R. Phillips, I. B. Kim, P. S. Ghosh, U. H. F. Bunz, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, Pág. 9856, 2007.
- ¹⁷⁸ M. D. Disney, J. Zheng, T. M. Swager, P. H. Seeberger. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126, Pág. 13343, 2004.
- ¹⁷⁹ X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie. *Nat. Biotechnol.* Vol. 22, Pág. 969, 2004.
- ¹⁸⁰ Alexander A. Kokhanovsky (Editor). "Light Scattering Reviews Single and Multiple Light Scattering". Springer Published in association with Praxis Publishing. Chichester, UK. 2006.
- ¹⁸¹ D. Nečas, P. K. Gwyddion. *J. Phys.* Vol. 10(1), Pág. 181, 2012.
- ¹⁸² W. S. Rasband, *ImageJ*; U. S. National Institutes of Health: Bethesda, MD, 1997–2012
- ¹⁸³ Chi Wong H., Jindong Chen, Mouche F., Rouiller I., Bern M. *Journal of Structural Biology*. Vol. 145, (1-2), Pág. 157, 2004.
- ¹⁸⁴ F. Wilkinson. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 10, pag. 4, 1981.
- ¹⁸⁵ O. Zahir, A. Haim. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Vol. 63, Pág. 167, 1992.
- ¹⁸⁶ R. Schmidt, K. Schaffner, W. Trost, and H.-D. Brauer. *J. Phys. Chem.* Vol. 88, Pág. 956, 1984.
- ¹⁸⁷ H. A. Montejano, M. Gervaldo, S. G. Bertolotti, *Dyes Pigm.*, Vol. 64, Pág. 117, 2005.
- ¹⁸⁸ a) R. Rivarola, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali. *Photochemistry and Photobiology* Vol. 82, Pág. 213, 2006. b) Martín F. Broglia, Sonia G. Bertolotti and Carlos M. Previtali. *Photochemistry and Photobiology*. Vol. 83, Pág. 535, 2007 c) M. L. Gómez, C. M. Previtali, H. A. Montejano, S. G. Bertolotti. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 188, Pág. 83, 2007.

- ¹⁸⁹ -a) Villegas, L.; Bertolotti, S.; Previtali, C.; Montejano H. *Photochemistry and Photobiology*. Vol. 81, Pág. 884, 2005. b) Broglia, M.; Bertolotti, S.; Previtali, C.; Montejano, H. *Photochemistry and Photobiology A: Chem*, Vol. 180, Pág. 143, 2006.
- ¹⁹⁰ E. R. Carraway, J. N. Demas, *Anal Chem*. Vol. 63, Pág. 332, 1991.
- ¹⁹¹ K. L. Tan, F. E. Treloar, *Chemical Physics Letters*. Vol. 73, Pág. 234, 1980.
- ¹⁹² M. J. Tiera, M. G. Neumann, J. Braz. *Chem. Soc.* Vol. 62, Pág. 191, 1995.
- ¹⁹³ www.public.asu.edu/~laserweb/asufit/asufit.html.
- ¹⁹⁴ R.E. Palacios, W.S. Chang, J.K. Grey, Y.L. Chang, W.L. Miller, C.Y. Lu, G. Henkelman, D. Zepeda, J. Ferraris, P.F. Barbara, *J. Phys. Chem. B*. Vol. 113(44), Pág. 14619–14628, 2009.
- ¹⁹⁵ W. R. Haag, J. Hoigné, E. Gassman, A.M Braun. *Chemosphere*. Vol. 13, Pág. 631, 1984.
- ¹⁹⁶ Gerko Oskam, Abhinav Nellore, R. Lee Penn, and Peter C. Scarson. *J. Phys. Chem. B*, 2003, Vol. 107, Pág. 8.
- ¹⁹⁷ C. Wu, C. Szymanski and J. McNeill, *Langmuir*. Vol. 22, Pág. 2956, 2006.
- ¹⁹⁸ C. Wu, C. Szymanski, Z. Cain and J. McNeill, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 129, Pág. 12904, 2007.
- ¹⁹⁹ C. Wu, H. Peng, Y. Jiang and J. McNeill, *J. Phys. Chem. B*. Vol. 110, Pág. 14148, 2006.
- ²⁰⁰ C. Wu, Y. Zheng, C. Szymanski and J. McNeill, *J. Phys. Chem. C*. Vol. 112, Pág. 1772, 2008.
- ²⁰¹ C. Wu and J. McNeill, *Langmuir*. Vol. 24, Pág. 5855, 2008.
- ²⁰² H. Peng, C. Wu, Y. Jiang, S. Huang and J. McNeill, *Langmuir*. Vol. 23, Pág. 1591, 2007.
- ²⁰³ C. Szymanski, C. Wu, J. Hooper, M. A. Salazar, A. Perdomo, A. Duker and J. McNeill, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, Pág. 8543, 2005.
- ²⁰⁴ N. Kurokawa, H. Yoshikawa, N. Hirota, K. Hyodo and H. Masuhara, *Chem. Phys. Chem.* Vol. 5, Pág. 1609, 2004.
- ²⁰⁵ M. C. Rath, D. K. Palit, T. Mukherjee, H. N. Ghosh. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 204, Pág. 209, 2009.
- ²⁰⁶ Hongwei Geng, YingGuo, RuixiangPeng, ShikuiHan, MingtaiWang. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. 94, Pág. 1293, 2010.
- ²⁰⁷ Huser, T.; Yan, M.; Rothberg, L. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, Vol. 97, Pág. 11187, 2000.
- ²⁰⁸ Wachsmann-Hogiu, S.; Peteanu, L. A.; Liu, L. A.; Yaron, D. J.; Wildeman, J. J. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 107, Pág. 5133, 2003.
- ²⁰⁹ Zhang, H.; Lu, X.; Li, Y.; Ai, X.; Zhang, X.; Yang, G. *J. Photochem. Photobiol. A*. Vol. 147, Pág. 15, 2002.
- ²¹⁰ Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 108, Pág. 14933, 2004.
- ²¹¹ C. Szymanski, C. Wu, J. Hooper, M. A. Salazar, A. Perdomo, A. Duker, J. McNeill. *American Chemical Society*. Vol. 109, Pág. 8543, 2005.
- ²¹² Hongwei Geng, YingGuo, RuixiangPeng, ShikuiHana, MingtaiWang. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. Vol. 94, Pág. 1293, 2010.
- ²¹³ T. Vats, S. N. Sharma, M. Kumar, M. Kar, K. Jain, V.N. Singh, B.R. Mehta, A.K. Narula. *Thin Solid Films*. Vol. 519, Pág. 1100, 2010.
- ²¹⁴ R. E. Palacios, F. R. F. Fan, J. K. Grey, J. Suk, A. J. Bard, P. F. Barbara. *Nature Materials*. Vol. 6, (9), Pág. 680, 2007.
- ²¹⁵ R. E. Palacios, F. R. F. Fan, J. K. Grey, A. J. Bard, P. F. Barbara. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 128 (28), Pág. 9028, 2006.
- ²¹⁶ G. Redmond, D. Fitzmaurice. *J. Physical Chemistry*. Vol 97, pag. 1426, 1993.
- ²¹⁷ Y. Wang, N. Herron. *J. Phys. Chem.* Vol. 95, Pág. 525, 1991.
- ²¹⁸ M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. *Annu. Rev. Phys. Chem.* Vol. 41, Pág. 477, 1990.
- ²¹⁹ S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 162, Pág. 565, 2000.
- ²²⁰ S. Kaniyankandy, H. N. Ghosh, H. N. J. Mater. Chem. Vol. 19, Pág. 3523, 2009.
- ²²¹ A. Hegazy, E. Prouzet. *Chem. Mater.* Vol. 24, Pág. 245, 2012.
- ²²² L. Vayssieres, C. Persson, J. H. Guo. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 9, 2011.
- ²²³ T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111, Pág. 15137, 2007.
- ²²⁴ S. Ferrere, B. A. Gregg. *New J. Chem.* Vol. 26, pag. 1155, 2002.
- ²²⁵ J. Fortage, M. Séverac, C. Houarner-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel. *J. Photochem. Photobiol. A*. Vol. 197, Pág. 156, 2008.
- ²²⁶ C. Li, Z. Liu, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, A. Herrmann, K. Mullen. *J. Mater. Chem.* Vol. 19, Pág. 5405, 2009.
- ²²⁷ C. Li, J. H. Yum, S. J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, et al. *ChemSusChem*. Vol. 1, Pág. 573, 2008.
- ²²⁸ T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111, Pág. 15137, 2007.
- ²²⁹ S. Ferrere, B. A. Gregg. *New J. Chem.* Vol. 26, pag. 1155, 2002.
- ²³⁰ J. Fortage, M. Séverac, C. Houarner-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel. *J. Photochem. Photobiol. A*. Vol. 197, Pág. 156, 2008.



- ²³¹ C. Li, Z. Liu, J. Schoneboom, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, A. Herrmann, K. Mullen. *J. Mater. Chem.* Vol. 19, Pág. 5405, 2009.
- ²³² C. Li, J. H. Yum, S. J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, et al. *ChemSusChem*. Vol. 1, Pág. 573, 2008.
- ²³³ Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori. *Org. Lett.* Vol. 9, Pág. 1971, 2007.
- ²³⁴ U. B. Cappel, M. H. Karlsson, N. G. Pschirer, F. Eickemeyer, J. Schöneboom, P. Erk, G. Boschloo, A. Hagfeldt. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 113, Pág. 14595, 2009.
- ²³⁵ M. Planells, F. J. Cespedes-Guirao, A. Forneli, A. Sastre-Santos, F. Fernandez-Lazaro, E. Palomares. *J. Mater. Chem.* Vol. 18, Pág. 5802, 2008.
- ²³⁶ J. M. Szarko, A. Neubauer, A. Bartelt, L. Socaciu-Siebert, F. Birkner, K. Schwarzburg, T. Hannappel, R. Eichberger. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 112, Pág. 10542, 2008.
- ²³⁷ A. Neubauer, J. M. Szarko, A. F. Bartelt, R. Eichberger, T. Hannappel. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 115, Pág. 5683, 2011
- ²³⁸ J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors; Dover Publications: Mineola, New York*, 2010.
- ²³⁹ T. Edvinsson, C. Li, N. Pschirer, J. Schöneboom, F. Eickemeyer, R. Sens, G. Boschloo, A. Herrmann, K. Müllen, A. Hagfeldt. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 111, Pág. 15137, 2007.
- ²⁴⁰ S. Ferrere, B. A. Gregg. *New J. Chem.* Vol. 26, pag. 1155, 2002.
- ²⁴¹ J. Fortage, M. Séverac, C. Houarner-Rassin, Y. Pellegrin, E. Blart, F. Odobel. *J. Photochem. Photobiol. A*. Vol. 197, Pág. 156, 2008.
- ²⁴² C. Li, Z. Liu, J. Schoneboom, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, A. Herrmann, K. Mullen. *J. Mater. Chem.* Vol. 19, Pág. 5405, 2009.
- ²⁴³ C. Li, J. H. Yum, S. J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N. G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, et al. *ChemSusChem*. Vol. 1, Pág. 573, 2008.
- ²⁴⁴ Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori. *Org. Lett.* Vol. 9, Pág. 1971, 2007.
- ²⁴⁵ S. S. Atik, J. K. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 103, Pág. 3543, 1981.
- ²⁴⁶ T. Sakata, K. Hashimoto, M. Hiramoto. *J. Phys. Chem.* Vol. 94, Pág. 3040, 1990.
- ²⁴⁷ D. Stockwell, Y. Yang, J. Huang, C. Anfusio, Z. Q. Huang, T. Q. Lian. *J. Phys. Chem. C*. Vol. 114, Pág. 6560, 2010.
- ²⁴⁸ Y. Q. Gao, Y. Georgievskii, R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.* Vol. 112, Pág. 3358, 2000.
- ²⁴⁹ X. Ai, N. A. Anderson, J. C. Guo, T. Q. Lian. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 109, Pág. 7088, 2005.
- ²⁵⁰ X. Ai, J. C. Guo, N. A. Anderson, T. Q. Lian. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 108, Pág. 12795, 2004.
- ²⁵¹ W. C. Wu, C. L. Liu, W. C. Chen. *Polymer*. Vol. 47, Pág. 527, 2006.
- ²⁵² A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, H. Antoniadis. *Appl Phys Lett*. Vol. 79, Pág. 2133, 2001.
- ²⁵³ T. Huser, M. Yan, L. J. Rothberg. *Proceeding soft he National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 97, Pág. 11187, 2000.
- ²⁵⁴ C. L. Lee, X. Yang, N. C. Greenham. *PHYSICAL REVIEW B*. Vol. 76, Pág. 245201, 2007.
- ²⁵⁵ A. J. Gesquiere, Y. J. Lee, J. Yu, P. F. Barbara. *J. Phys. Chem. B*. Vol. 109, Pág. 12366, 2005.
- ²⁵⁶ *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 5 168-5 173
- ²⁵⁷ J. D. Coyle. *Introduction of organic photochemistry*. 1989
- ²⁵⁸ G. R. Martinez, F. Garcia, L. H. Catalani, J. Cadet, M. C. B. Oliveira, G. E. Ronsein, S. Miyamoto, M. H. G. Medeiros, P. Di Mascio. *Tetrahedron*. Vol. 62, pag. 10762, 2006.
- ²⁵⁹ M. N. Alberti, M. Orfanopoulos. *Tetrahedron*. Vol. 62, pag. 10660, 2006.
- ²⁶⁰ R. Castro-Olivares, G. Günther, A. L. Zanocco, E. Lemp. *J. Photoche. and Photobio. A: Chemistry*. Vol. 207. Pág. 160, 2009
- ²⁶¹ J. M. Carney, R. J. Hammer, M. Hulce, C. M. Lomas, D. Miyashiro. *Tetrahedron*. Vol. 52, pag. 352, 2011.
- ²⁶² K. B. Eisenthal, N. J. Turro, C. G. Dupuy, D. A. Hrovat, J. Langan, T. A. Jenny, E. V. Sitzmann. *J. Phys. Chem.* Vol. 90 (5), Pág. 168, 1986.
- ²⁶³ D. O. Mártire, C. Evans, S. G. Bertolotti, S. E. Braslavsky, N. A. García. *Chemosphere*, Vol. 26, No.9. Pág. 1691, 1993.
- ²⁶⁴ Pecci L., Costa M., Antonucci A., Montefoschi G., Cavallini D. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2000, vol 270, pag 782.
- ²⁶⁵ S. L. Nonell, F. Moncayo, F. Trull, F. Amat-Guerri, E. Lissi, A. T. Soltermann. *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology*. Vol. 29, pag 157, 1995.
- ²⁶⁶ D. C. Neckers. *J. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol. 47 Pág. 1, 1989.
- ²⁶⁷ K. K. Rohatgi, A. K. Mukhopadhyay. *Photochem. and photobiol.* Vol. 14. Pág. 551. 1971.
- ²⁶⁸ Danian. Xu, D. C. Neckerst. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. Vol. 4, pag. 361. 1987.
- ²⁶⁹ D.C. Neckers. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. Vol. 47, pag. 1. 1989.
- ²⁷⁰ M. I. Gutierrez, S. Criado, N. A. García. *SCI. MAR*. Vol. 62 (3). Pag. 217. 1998.
- ²⁷¹ R. M. D alrymple, A. C arfagno, C. Sharpless. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 44, pag. 5824. 2010.
- ²⁷² W.R. Haag, J. Hoigné, E. Gassman, A. M. Braun. *Chemosphere*. Vol. 13 (5/6). Pag. 631. 1984.
- ²⁷³ J. M. Burns • W. J. Cooper • J.L. Ferry • D. W. King •B. P. DiMento • K. McNeill • C. J. Miller • W. L. Miller •B. M. Peake • S. A. Rusak • A. L. Rose • T. D. Waite. *Aquat Sci.* Vol. 74, pag. 683, 2012.

-
- ²⁷⁴ A. M. Braun, H. Dahn, E. Gassman, I. Gerothanassis, L. Jakob, N. Kateva, C. Martinez, E. Oliveros. *Photochem. Photobiol.* Vol. 70(5), pag. 868. 1999.
- ²⁷⁵ S. N. Clifton, D. A. Beattie, A. Mierczynska-Vasilev, R. G. Acres, A. C. Morgan, T. W. Kee. *Langmuir.* Vol. 26 (23). Pág. 17785, 2010.
- ²⁷⁶ J. A. Bjorgaard, M. E. Köse. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.* Vol. 113, Pág. 203707, 2013.
- ²⁷⁷ C. Wu, Y. Zheng, C. Szymanski, J. McNeill. *J. Phys. Chem. C.* Vol. 112, Pág. 1772, 2008.
- ²⁷⁸ J. A. Bjorgaard, M. E. Köse. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS.* Vol. 113, Pág. 203707, 2013.
- ²⁷⁹ C. S. Foote. Mechanisms of photooxygenation. Porphyrin Localisation and Treatment of Tumours. *Doiron D., Gomer C. (Eds), Alan R. Liss, New York, 1984.*
- ²⁸⁰ C. S. Foote. *Photochemistry and Photobiology.* Vol. 54. Pág. 659, 1991.
- ²⁸² H. Wang, Y. He, Y. Li, H. Su. *J. Phys. Chem. A.* Vol. 116, pag. 255, 2012.
- ²⁸³ T. Nagano, K. Arakane, A. Ryu, T. Masunaga, K. Shinmoto, S. Mashiko, M. Hirobe. *Chem. Pharm. Bull.* Vol. 42 (11). Pág. 2291, 1994.
- ²⁸⁴ S. Cook, H. Ohkita, Y. Kim, J. J. Benson-Smith, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant. *Chemical Physics Letters* Vol. 445, Pág. 276. 2007.