



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE CIENCIAS

**Fotoestabilidad del Colorante Láser Rodamina 6G en Películas de  
SiO<sub>2</sub> Nanoestructuradas.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A :

**ORTIZ SOTO KARLA ARLEN**

DIRECTOR DE TESIS:  
**DR. ALFREDO FRANCO PERÉZ**

2012





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos de Jurado	
Datos del Alumno	
Apellido Paterno	Ortiz
Apellido Materno	Soto
Nombre	Karla Arlen
Universidad Nacional Autónoma de México	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de Cuenta	301013422
Datos de Tutor	
Grado	Dr.
Nombre	Alfredo
Apellido Paterno	Franco
Apellido Materno	Peréz
Datos del Sinodal 1	
Grado	Dra.
Nombre	Lucía
Apellido Paterno	Medina
Apellido Materno	Gómez
Datos del Sinodal 2	
Grado	Fís.
Nombre	Lázaro
Apellido Paterno	Huerta
Apellido Materno	Arcos
Datos del Sinodal 3	
Grado	M. en C.
Nombre	José Guadalupe
Apellido Paterno	Bañuelos
Apellido Materno	Muñetón
Datos del Sinodal 4	
Grado	M. en C.
Nombre	Ricardo
Apellido Paterno	Martín
Apellido Materno	Hernández Flores
Datos del Trabajo Escrito	
Título	Fotoestabilidad del Colorante Láser Rodamina 6G en Películas de SiO <sub>2</sub> Nanoestructuradas.
Numero de Paginas	p-52
Año	2012

# ÍNDICE

Dedicatoria y Agradecimientos

**Introducción** 1

## **Capítulo1. Marco Teórico**

1.1 Difracción de rayos X (DRX). 3

1.2 Espectroscopia Absorción UV-Visible. 7

1.3 Espectroscopia Infrarroja. 11

1.4 Luminiscencia: Fluorescencia. 14

1.5 Procesos de Elaboración y Componentes del Material a Estudiar. 16

1.5.1 Proceso Sol-Gel 16

1.5.2 Matriz: Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) 18

1.5.3 Colorantes Orgánicos: Rodamina 6G 19

1.5.4 Surfactantes: CTAB Y SDS 19

1.5.5 Técnica Sping – Coating 22

## **Capítulo2. Metodología y Experimentación**

2.1 Preparación de las películas  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ ,  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$   
y  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$ . 25

2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). 27

2.3 Difracción de rayos X (DRX). 28

2.5	Infrarrojo (FT – IR).	29
2.4	Absorción Óptica (AO).	30
2.6	Luminiscencia.	31
3.7	Fotoestabilidad	32

### **Capítulo3. Presentación y Discusión de Resultados**

3.1	Difracción de rayos X (DRX).	34
3.2	Microcopia Electrónica de Barrido (MEB).	36
3.3	Espectroscopia (FT-IR).	38
3.4	Espectroscopia de Absorción óptica (AO) y Luminiscencia.	41

<b>Conclusiones</b>	<b>51</b>
---------------------	-----------

<b>Referencias</b>	<b>52</b>
--------------------	-----------

# Introducción

---

Hoy en día se están desarrollando materiales amorfos, policristalinos y nanoestructurados con propiedades luminiscentes para aplicaciones tecnológicas. El objetivo que se persigue en este trabajo es la obtención de materiales luminiscentes fotoestables que respondan a la excitación de una fuente de energía radiante con longitudes de onda útiles para aplicaciones tales como la generación de luz láser por medio del colorante Rodamina 6G o para su uso como recubrimiento que aumente la eficiencia de conversión energética de una celda solar.

El uso del colorante Rodamina 6G representa una forma alternativa de generar luz láser. Sin embargo, la fotodegradación del colorante es un problema a superar en este tipo de aplicaciones destinadas a la emisión de luz. La incorporación de la Rodamina 6G en una matriz inorgánica, transparente y nanoestructurada es un enfoque interesante para mejorar la fotoestabilidad del colorante.

Está reportado que la fotoestabilidad de los colorantes láser aumenta cuando se encuentran inmersos en un medio de estado sólido, tal como lo son los vidrios de  $\text{SiO}_2$ . Estos vidrios proveen a las moléculas de un medio local que las protege de oxidaciones.

En este trabajo se propone la síntesis de películas de  $\text{SiO}_2$  contaminadas con el colorante láser Rodamina 6G (Rh6G), elaboradas mediante proceso Sol – Gel, a partir del uso de Tetra Etil Orto Silicato (TEOS) como precursor alcóxido y del uso de los surfactantes Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) y Cetil Trimetil Amonio de Bromo (CTAB) como agentes de autoensamblado nanométrico. Las películas se depositaron por el método Spin – Coating sobre sustratos de vidrio. La estructura nanométrica de largo alcance en las películas se determinó mediante estudios de difracción de rayos X.

La fotoestabilidad de la Rodamina 6G (Rh6G) inmersa en películas de  $\text{SiO}_2$ , amorfas y nanoestructuradas se determinó mediante mediciones de espectroscopia óptica, en particular, realizando estudios de absorción óptica en la región UV – Visible del espectro y estudios de fotoluminiscencia. El máximo de absorción óptica del colorante láser Rh6G, se determinó mediante espectroscopia UV-Visible. Las muestras se estudiaron por espectroscopia Infrarroja para determinar el tipo de enlaces químicos presentes tanto en las muestras nanoestructuradas, como amorfas, con la finalidad de determinar los procesos fundamentales involucrados en el aumento de la estabilidad del colorante láser Rh6G en películas nanoestructuradas.

Mediante fotoluminiscencia se obtuvieron los espectros de emisión y de excitación de las muestras amorfas y nanoestructuradas. El cambio entre los espectros correspondientes a cada muestra se utilizó para determinar la fotodegradación de las muestras después de ser expuestas a diversos tiempos de radiación con luz UV y con luz láser de 532nm.

En el capítulo 1 de este trabajo se presenta el marco teórico necesario para comprender los fenómenos físicos relacionados directamente con el aumento de la fotoestabilidad de la molécula Rodamina 6 G cuando se encuentra inmersa en una matriz de dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  nanoestructurada y sintetizada mediante el proceso Sol – Gel. En este capítulo se presenta una explicación clara y concreta de los fundamentos de Difracción de Rayos X (DRX), Absorción Óptica (AO), Absorción infrarroja (IR), Luminiscencia, Proceso Sol-Gel, Colorantes láser (con enfoque particular a la Rodamina 6G), Surfactantes (con enfoque particular al CTAB y al SDS) y de la técnica Spin - Coating para depósito de películas.

En el capítulo 2 se presentan los detalles experimentales que se utilizaron para la síntesis, caracterización y estudio de las películas. Se indican los equipos y los parámetros de síntesis y medición empleados en Preparación de las películas  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ ,  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$  y  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$ , Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT – IR), Espectroscopia de Absorción Óptica (AO), Espectroscopia de Fluorescencia y Fotoestabilidad.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las muestras, así como una amplia discusión de estos resultados, destacando la importancia de las nanoestructuras en los materiales para incrementar la fotoestabilidad de fluoróforos tipo Rh6G.

Al final se presentan las conclusiones del trabajo realizado.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

---

**“Interacción de la Radiación Electromagnética y la Materia.”** Los rayos X, la luz ultravioleta, visible e infrarroja, son ejemplos de radiación electromagnética. Todas estas radiaciones viajan a la velocidad de la luz, pero se diferencian en su frecuencia y en su longitud de onda. La frecuencia de una onda es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La longitud de onda es la distancia entre dos crestas (o dos valles) cualesquiera de la onda. Las ondas electromagnéticas viajan como fotones, que son paquetes de energía sin masa. La energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Bajo ciertas condiciones, cuando una molécula interactúa con un fotón, la molécula puede absorber la energía de éste, produciéndose un aumento de la energía de la molécula en una cantidad igual a la energía del fotón.

**“La espectroscopia óptica”.** Es la técnica que estudia las transiciones que se producen entre los estados cuánticos de una molécula, inducidos por la radiación electromagnética. Al analizar los espectros moleculares debemos tomar en cuenta tres efectos por separado, asociados respectivamente con la rotación de la molécula como un todo, la vibración de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio y las transiciones electrónicas. Una molécula puede tener varias configuraciones electrónicas o estados estacionarios, cada uno con su propia energía. Cuando una molécula experimenta una transición electrónica, la radiación involucrada corresponde a la región visible, ultravioleta o del cercano infrarrojo del espectro. A un estado electrónico dado le corresponden muchos estados de vibración y a cada estado de vibración le corresponden varios estados de rotación. El espectro de una molécula es una fuente importante de información acerca de sus propiedades y estructuras.

El método **“sol – gel”** permite la síntesis de vidrios de  $\text{SiO}_2$  a temperatura ambiente, por lo que resulta ideal para la incorporación de moléculas orgánicas, además de que permite la incorporación de surfactantes que protegen a las moléculas ópticamente activas a través de procesos de autoensamblado a nivel nanométrico. Otra ventaja de este proceso es que, al encontrarse en un estado acuoso, facilita el depósito de películas delgadas mediante la técnica **Spin – Coating**.



## 1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética, invisible, cuya longitud de onda se encuentra entre los 10 a 0.01 nanómetros (nm).

Usualmente los rayos X se producen en un difractómetro por el choque de un electrón incidente (procedente de un cátodo), con un electrón de las capas internas de un átomo (del elemento al que corresponde el ánodo), dando lugar a la expulsión de dicho electrón, dejando el átomo en estado excitado. El átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, en forma de radiación electromagnética, correspondiente a la región de los rayos X, cuya energía asociada es igual a la diferencia de energía existente entre los niveles en los que se produce el salto electrónico.

Los rayos X son generados por un haz de electrones de alta energía que incide sobre la superficie de un metal (generalmente cobre, molibdeno o hierro), y poseen un espectro que consta de dos partes, una banda ancha de radiación continua y unas líneas características, llamadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\gamma$ , etc [2]. Para obtener radiación de rayos X monocromática, estas líneas pueden ser separadas por filtros apropiados. Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos característicos para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Por características como tamaño  $\lambda$  y energía, los Rayos X pueden ser utilizados para explorar la estructura de los cristales por medio de experimentos de difracción de rayos X, pues la distancia entre los átomos de una red cristalina es similar a  $\lambda$  de los rayos X.

Ley de Bragg

La ley de Bragg proporciona una explicación de la DRX, por medio de la dispersión de rayos X incidentes en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto. Para que los rayos dispersados por el conjunto de átomos de los diferentes planos paralelos estén en fase, se ha de cumplir que la diferencia de camino recorrido sea un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación [3]. En la figura 1 la onda superior es reflejada por el primer plano, en tanto que la onda inferior es reflejada por un átomo del segundo plano, para que estas dos ondas reflejadas entren en fase de nuevo y experimenten interferencia constructiva, la distancia que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ), es decir que:

$$BC + CD = 2d \sin \theta = n\lambda \quad ;(1.1.1)$$

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad ;(1.1.2)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal,  $d$  es la distancia entre planos adyacentes y  $n$  es un número entero ( $n = 1,2,3 \dots$ )[2].

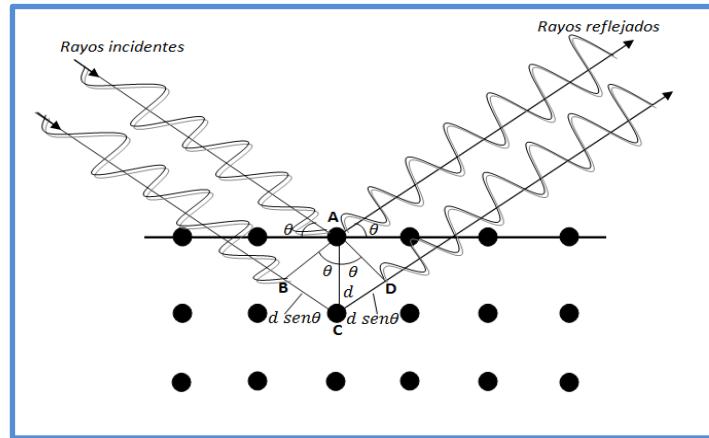


Figura1.1 Ley de Bragg.

## Cristalografía de Rayos X

En la mayoría de los sólidos, las fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura atómica del material. La DRX por los cristales es un proceso de dispersión coherente. Esta dispersión coherente se origina por el choque de fotones incidentes contra electrones fuertemente ligados a los átomos. Cada átomo en un material dispersa la radiación de manera individual en todas direcciones, pero solo en ciertas direcciones de propagación es que las amplitudes de las ondas dispersadas se suman constructivamente, por estar en fase, pudiéndose así detectar máximos en la intensidad.

La información que proporciona el patrón de DRX, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celda elemental del cristal) nos ofrece información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado, la intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red del material, de manera tal que su medición permite obtener la información adicional necesaria para conocer la estructura interna del cristal [3].

En general, existen tres grandes métodos para la medición de la difracción de rayos X, los cuales son: Método de Laue, Método de movimiento o Rotación total o parcial del cristal, Método del Polvo.

En el capítulo 3.1 de este trabajo se presenta el difractograma, donde se observan los patrones de difracción de rayos X de cada una de las muestras estudiadas. Se calculó el espaciamento entre planos correspondientes a cada una de las estructuras presentes en las muestras, a partir de las ecuaciones que a continuación se describen.

La ecuación (1.1.2) representa la ley de Bragg. En la ecuación (1.1.3) se describe el espaciamento entre planos de una estructura cúbica simple, y la ecuación (1.1.4) describe el espaciamento en estructuras hexagonales, donde  $h, k, l \in Z$  y  $a$  es una constante conocida como parámetro de red, que es la distancia constante entre las estructuras unitarias que se repiten periódicamente en el material.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad ;(1.1.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad ;(1.1.4)$$

El surfactante SDS forma una estructura de tipo lamelar 1-D en los materiales estudiados en este trabajo. Para calcular el espaciamento entre los planos correspondientes a esta estructura usaremos las ecuaciones (1.1.2) y (1.1.3) [1].

En este caso la ecuación (1.1.3) se reduce a la ecuación (1.1.5) debido a que la estructura lamelar 1-D tiene periodicidad solamente en una dimensión, es decir:  $k, l = 0$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} \quad ;(1.1.5)$$

Tras elevar al cuadrado la ecuación (1.1.2), despejar  $d^2$  de la ecuación (1.1.5), e igualar ambas ecuaciones se obtiene:

$$n^2\lambda^2 = 4\left(\frac{a^2}{h^2}\right)\text{sen}^2(\theta) \quad ;(1.1.6)$$

Si  $n = 1$  en la ecuación (1.1.6) entonces:

$$\lambda^2 = 4\left(\frac{a^2}{h^2}\right)\text{sen}^2(\theta) \quad ;(1.1.7)$$

La constante  $a$  de la ecuación (1.1.7) es el valor correspondiente al parámetro de red, que queda expresada en términos de parámetros controlados experimentalmente, como se muestra en la ecuación (1.1.8) tras despejar  $a$  de la ecuación (1.1.7).

$$a = \frac{\lambda}{2h\text{sen}\theta} \quad ;(1.1.8)$$

El surfactante CTAB forma una estructura de tipo hexagonal 2-D en los materiales estudiados en este trabajo. Para calcular el espaciamento entre los planos correspondientes a esta estructura usaremos las ecuaciones (1.1.2) y (1.1.4) [1].

En este caso la ecuación (1.1.4) se reduce a la ecuación (1.1.9) debido a que la estructura hexagonal 2-D tiene periodicidad solamente en dos dimensiones, es decir:  $l = 0$  y  $h, k \in Z$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \quad ;(1.1.9)$$

Tras elevar al cuadrado la ecuación (1.1.2), despejar  $d^2$  de la ecuación (1.1.9), e igualar ambas ecuaciones se obtiene:

$$n^2 \lambda^2 = 3 \left( \frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} \right) \text{sen}^2(\theta) \quad ;(1.1.10)$$

Si  $n = 1$  en la ecuación (1.1.10) entonces:

$$\lambda^2 = 3 \left( \frac{a^2}{h^2 + hk + k^2} \right) \text{sen}^2(\theta) \quad ;(1.1.11)$$

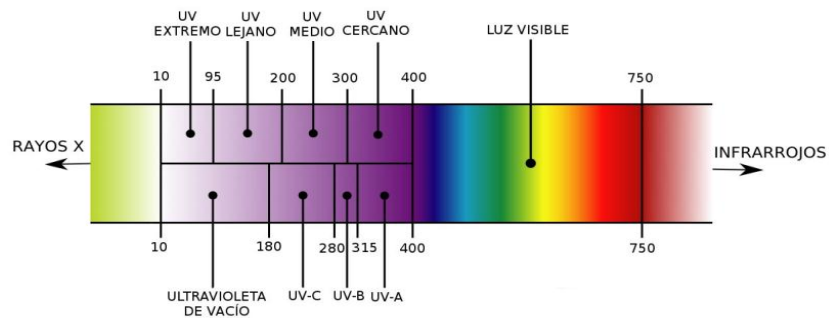
La constante  $a$  de la ecuación (1.1.11) es el valor correspondiente al parámetro de red, que queda expresada en términos de parámetros controlados experimentalmente, como se muestra en la ecuación (1.1.12) tras despejar  $a$  de la ecuación (1.1.11).

$$a = \sqrt{\left( \frac{\lambda^2 (h^2 + hk + k^2)}{3 \text{sen}^2(\theta)} \right)} \quad ;(1.1.12)$$

## 1.2 Espectroscopia de Absorción UV-Visible

### Radiación UV-Visible

La región electromagnética del visible corresponde a la radiación que detectan nuestros ojos y está comprendida en una franja del espectro electromagnético que va desde los 780nm hasta 390nm. A su vez, esta región se divide en intervalos asociados a los colores que percibimos. La zona ultravioleta se encuentra en el intervalo que va de los 310 nm hasta los 10 nm. La radiación UV y la radiación visible son lo suficientemente energéticas para producir cambios en la estructura electrónica de una molécula.



**Figura 1.2** Para un considerable número de moléculas, las longitudes de onda correspondientes a las transiciones se observan en las zonas del ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

## Absorción de la Luz por las Moléculas

La energía  $E$  asociada a un fotón está dada por la ecuación (1.2.1)

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad ;(1.2.1)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\nu$  es la frecuencia. Un fotón que incide sobre una molécula puede ser dispersado elásticamente, es decir, su dirección de propagación se modifica, o bien, puede ser absorbido, es decir, transfiere energía a la molécula.

Una molécula, en general, cuenta con cantidades discretas de energía, los principales niveles de energía están determinados por las distribuciones espaciales de los electrones y se denominan niveles de energía electrónicos (figura 1.3); a estos se les superponen los niveles de vibración, que indican los diferentes modos de vibración característicos de la molécula. El nivel electrónico inferior se llama estado fundamental y a los otros estados se les conoce como estados excitados. La absorción de la energía es altamente probable solo cuando la cantidad absorbida corresponde a la diferencia entre los niveles de energía. Esto se expresa en la ecuación (1.2.2), afirmando que la luz solo puede ser absorbida si  $E_1$  es el nivel de energía de la molécula antes de la absorción y  $E_2$  es el nivel de energía alcanzado después de la misma.

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad ;(1.2.2)$$

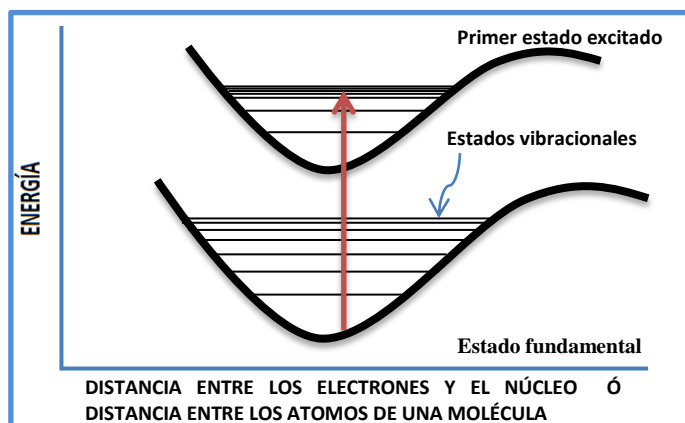


Figura 1.3 Diagrama de los niveles de energía que muestra el estado fundamental y el primer estado excitado. Los niveles de vibración se representan como finas líneas horizontales. Se indica una posible transición electrónica entre el estado fundamental y el cuarto nivel del primer estado excitado.

El cambio entre dos niveles de energía que experimenta una molécula se denomina transición, y ocurre cuando la molécula absorbe la energía requerida para mover un electrón de un orbital a otro. No todas las transiciones tienen la misma probabilidad de ocurrir, las transiciones están determinadas por reglas de selección, las cuales se definen por la combinación de los números cuánticos  $n$ ,  $m$ ,  $l$  y  $s$ .

Las bandas de absorción que presentan los compuestos orgánicos en las regiones Ultravioleta y Visible se asocian a transiciones electrónicas. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares que se expresan como combinaciones de orbitales atómicos de la capa de valencia. Las transiciones electrónicas en orbitales moleculares externos dan lugar a las transiciones electrónicas en el ultravioleta, haciendo que la espectroscopia de absorción constituya un instrumento útil para la caracterización de las moléculas sin importar su dimensión. Al emplear la teoría de orbitales moleculares para analizar la absorción de luz por parte de moléculas poliatómicas son definidos dos estados discretos u orbitales moleculares de importancia, el orbital molecular ocupado más alto, HOMO, es el orbital con mayor energía que tiene electrones y el orbital desocupado más bajo, LUMO, es el orbital de más baja energía que no contiene electrones. La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO se relaciona con la energía mínima requerida para excitar un electrón de la molécula.

Las moléculas orgánicas que contienen un arreglo de átomos con hibridación  $sp^2$  forman enlaces  $\pi$  con los átomos vecinos. Los orbitales  $\pi$  tienen una distribución espacial de tal modo que los electrones se pueden deslocalizar a lo largo de toda la molécula; se dice que este tipo de moléculas poseen enlaces dobles conjugados. La separación energética HOMO-LUMO en tales moléculas se reduce al aumentar el número de enlaces dobles conjugados.

### Absorción Óptica

La probabilidad de que un material absorba luz con una longitud de onda determinada se caracteriza por el coeficiente de absorción del material, que es la magnitud fundamental que cuantifica la cantidad de radiación que absorbe una muestra para cada frecuencia de radiación.

Supongamos que un haz de radiación electromagnética atraviesa una muestra de un compuesto, en dirección  $z$ . Para fuentes de radiación de baja intensidad se observa experimentalmente que la intensidad de la radiación espectral  $I(\nu)$  disminuye como función del camino recorrido en la muestra, de acuerdo con la ecuación (1.2.3):

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = -\alpha(\nu)I(\nu) \quad ;(1.2.3)$$

El factor de proporcionalidad  $\alpha(\nu)$ , que aparece en la ecuación (1.2.3), es nombrado coeficiente de absorción y es característico de la muestra. Integrando la ecuación (1.2.3) se obtiene:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l} \quad ;(1.2.4)$$

donde  $I_0(\nu)$  es la intensidad espectral incidente y  $l$  es la distancia total que recorre la luz en la muestra. Se observa, para una frecuencia dada  $\nu$ , que la intensidad espectral disminuye exponencialmente con la distancia y esta disminución está determinada por  $\alpha(\nu)$ . La ecuación (1.2.4) expresa la Ley de Lambert-Beer (figura 1.4). Ésta no es, sin embargo, la forma más habitual de expresar dicha ley, sobre todo en el área experimental, así que tomando el logaritmo de la ecuación (1.2.4) se obtiene:

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)l \quad ;(1.2.5)$$

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)l}{2.303} = A(\nu) \quad ;(1.2.6)$$

donde  $A(\nu)$  es la absorbancia de la muestra.

En el caso de una disolución, el coeficiente de absorción  $\alpha(\nu)$  es proporcional a la concentración  $C$  del soluto absorbente. La relación de proporcionalidad se introduce de modo que la ley Lambert-Beer se expresa como sigue:

$$\alpha(\nu) = 2.303\varepsilon(\nu)C \quad ;(1.2.7)$$

donde  $\varepsilon(\nu)$  es el coeficiente de absorción molar. Además se define la transmitancia  $T(\nu)$  como el cociente entre la intensidad de luz transmitida y la intensidad incidente, es decir

$$T(\nu) = \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad ;(1.2.8)$$

y esta magnitud está relacionada con la absorbancia mediante la expresión (1.2.9), suponiendo que la reflexión de luz es despreciable:

$$A(\nu) = -\log_{10}T(\nu) \quad ;(1.2.9)$$

Al irradiar una muestra con un haz cuya frecuencia se puede variar lentamente, se mide la absorbancia a cada frecuencia. Para frecuencias a las que la muestra no absorbe, la intensidad emergente es igual a la intensidad incidente, la absorbancia vale cero y la transmitancia vale uno. Sin embargo, cerca de alguna frecuencia resonante (donde la transición es permitida) la muestra comienza a absorber radiación, de modo que la intensidad transmitida disminuye y la absorbancia alcanza así un máximo a la frecuencia de resonancia, posteriormente disminuye formando una banda espectral característica de cada material [5].

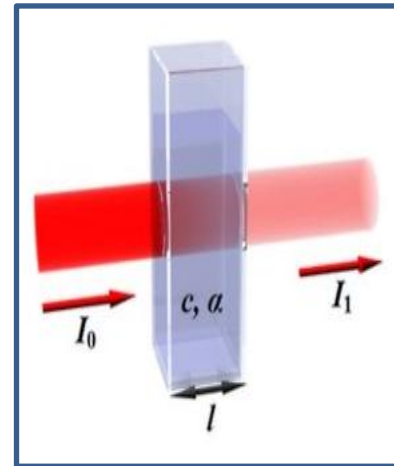


Figura 1.4. Ley de Lambert-Beer

### 1.3 Espectroscopia Infrarroja

#### Región de radiación Infrarroja

La radiación infrarroja (IR) se encuentra comprendida entre la región visible del espectro y las microondas. La región correspondiente al IR se divide en tres zonas (figura1.5), las cuales proporcionan diferentes tipos de información molecular a través de la espectroscopia de absorción IR, estas tres zonas se conocen como infrarrojo cercano, infrarrojo e infrarrojo lejano.

El infrarrojo cercano ( $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) se refiere a la parte del espectro infrarrojo que se encuentra más próxima a la luz visible. La mayoría de las bandas de absorción son debidas a armónicos de vibraciones de tensión (especialmente del hidrógeno).

La radiación en el infrarrojo ( $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) se absorbe por vibraciones moleculares, es decir, cuando los diferentes átomos en una molécula vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. Este intervalo es llamado "región de huella digital", ya que el espectro de absorción del infrarrojo es único para cada compuesto.

El infrarrojo lejano ( $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ) es la sección cercana a la región de las microondas, esta radiación es absorbida por los modos rotacionales de las moléculas.

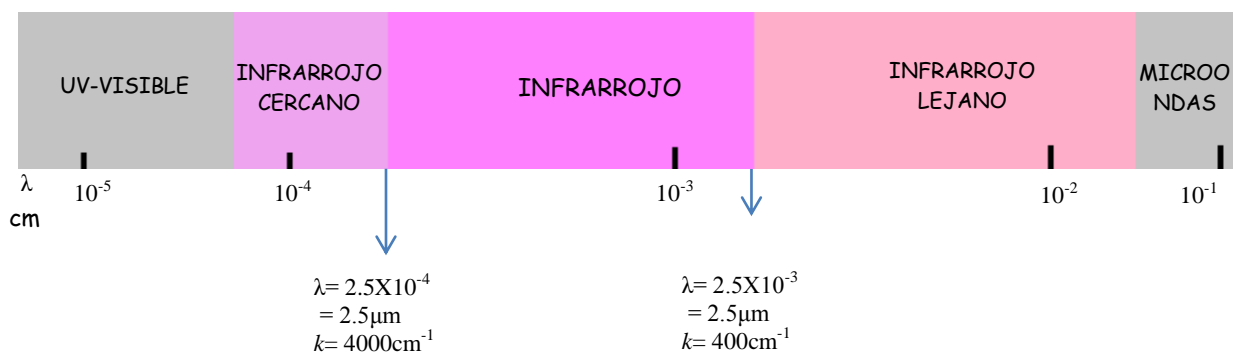


Figura1.5 Región infrarroja del espectro electromagnético.

Las unidades en esta región comúnmente son expresadas en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , que son las unidades correspondientes al número de onda  $k$ , el cual se calcula como el recíproco de la longitud de onda.



## Vibraciones Moleculares

Considérese que las moléculas son estructuras formadas por una red estática de núcleos atómicos unidos entre sí por enlaces electrónicos. Sin embargo, cada átomo que las constituye está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, a lo largo de una distancia promedio llamada “longitud de enlace”, es decir, que las distancias interatómicas oscilan continuamente alrededor de un valor promedio, por lo que cada molécula presenta un espectro IR característico (huella digital), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares) tienen algunas vibraciones que absorben radiación con números de onda específicos en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasi periódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula se pueden expresar como la superposición de los llamados modos normales de vibración de cada átomo, a los cuales les corresponde una frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la siguiente figura (figura 1.6) se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.



Figura1.6 Modos Vibraciones

Un modelo simple para analizar estos modos de vibración consiste en considerar a una cadena lineal de átomos alternantes, con un átomo de masa  $M$  y con otro átomo de masa  $m$ , unidos entre sí por resortes ( $\sim$ ) de la forma siguiente:



Cuando uno de los resortes se estira o se encoge en una magnitud  $\Delta x$ , se ejerce una fuerza de magnitud  $C\Delta x$  sobre las masas adyacentes, donde  $C$  es la constante elástica del resorte. Como varios resortes se estiran y se encogen al mismo tiempo, tienden a lograr

modos longitudinales de vibración, con movimientos de cada átomo a lo largo de la dirección de la cadena. Cada modo normal tiene una frecuencia particular  $\omega$  y un vector de onda  $k = 2\pi/\lambda$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda y  $E$  es la energía asociada al modo de vibración, que esta expresada por la ecuación[6]:

$$E = \omega h \quad .(1.3.1)$$

Interacción de la Radiación Infrarroja con las Moléculas.

En la espectroscopia infrarroja, cuando un fotón IR es absorbido directamente por un aterial, se induce una transición entre dos niveles vibracionales  $E_n$  y  $E'_n$  de las moléculas que componen al material, donde:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad ;(1.3.2)$$

el número cuántico vibracional  $n = 0,1,2 \dots$  es un entero positivo y  $\nu_0$  es la frecuencia característica de un modo normal. De acuerdo con la regla de selección  $\Delta n = \pm 1$ , las transiciones infrarrojas se observan solamente entre niveles de energía vibracional adyacentes [6].

Un espectro infrarrojo permite observar transiciones entre niveles vibracionales diferentes dentro del mismo estado electrónico (figura 1.7).

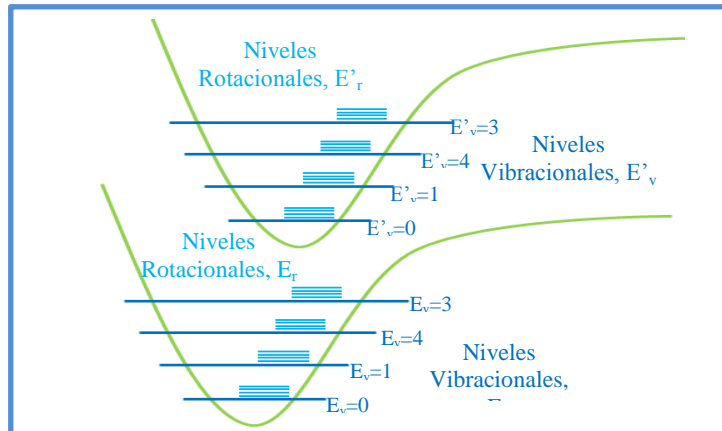


Figura1.7 Niveles vibracionales y rotacionales de energía asociados con dos estados moleculares.

Dado que una molécula poliatómica tiene  $3N-6$  ( $3n-5$  si es lineal) grados de libertad vibracionales, su espectro infrarrojo puede presentar hasta ese mismo número de bandas de absorción, cuyas energías corresponden a la frecuencia asociada a cada modo vibracional. Sin embargo, para que una vibración dé lugar a absorción de luz infrarroja, debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula, por lo tanto, la intensidad de la banda de absorción depende dicho cambio en el momento dipolar.

## 1.4 Luminiscencia: Fluorescencia

Cuando las moléculas se encuentran excitadas, tienden a volver rápidamente al estado fundamental liberando energía en forma de luz o de calor. Hay dos tipos de procesos de relajación, los procesos radiativos en los que la energía de excitación es reconvertida en emisión de luz y los procesos no radiativos en los que la energía se disipa en forma de calor y movimientos mecánicos. Los procesos de excitación y relajación entre los estados fundamentales y excitados singuletes  $S$  y tripletes  $T$  suelen representarse en diagramas conocidos como “diagramas de Jablonsky” (figura 1.8).

Se dice que una molécula se encuentra en un estado singulete cuando los electrones que ocupan un mismo orbital molecular poseen spines antiparalelos, su spin total es cero y su multiplicidad vale uno. En cambio una molécula se encuentra en estado triplete cuando los electrones que ocupan un mismo orbital molecular poseen spines paralelos, por lo que su spin total es uno y su multiplicidad vale tres.

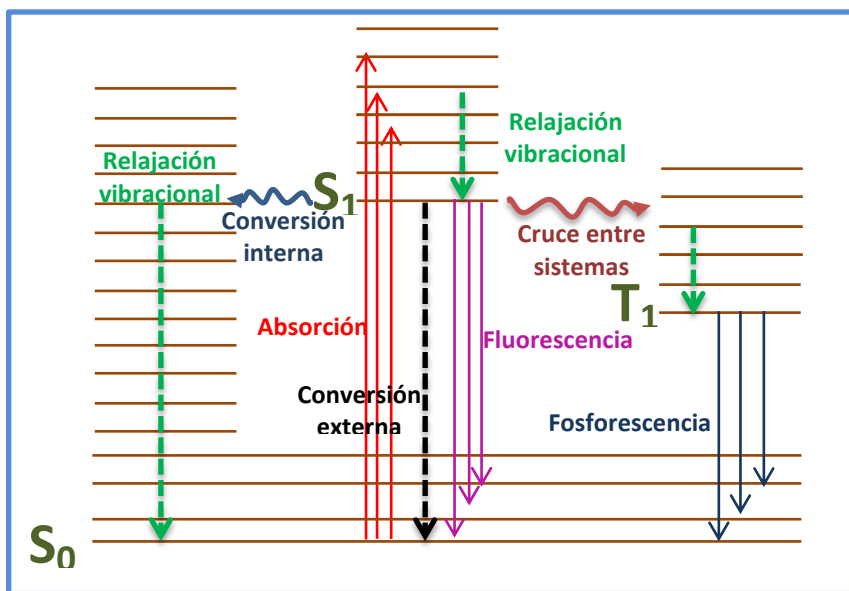


Figura 1.8 Proceso de relajación de estados electrónicos excitados: diagrama de Jablonski [5].

### Procesos No Radiativos

Los procesos no radiativos corresponden a vibraciones moleculares, que dan lugar a ensanchamientos adicionales de las bandas espectrales, si la molécula es lo suficientemente grande, la energía de sus estados electrónicos excitados puede disiparse mediante transiciones entre sus niveles vibracionales, es decir, intercambian energía entre sus grados de libertad internos.

Una relajación vibracional sucede cuando una molécula que se encuentra en un estado excitado comienza a vibrar con las frecuencias características del mismo, enseguida las

vibraciones son interrumpidas por colisiones de la molécula con otras moléculas, haciendo que el exceso de energía vibracional de la primera se disipe, y la molécula termine en su nivel vibracional más bajo del estado. La eficacia de la redistribución de la energía vibracional aumenta con el tamaño de la molécula, puesto que así aumenta el número de modos vibracionales y se favorece la transferencia de energía entre ellos. Estos procesos no radiativos se dan en una escala de picosegundos, y al completarse, la molécula queda en un estado electrónico tipo singulete excitado.

Se dice que ocurre una conversión externa cuando las colisiones siguen afectando a la molécula en el estado excitado, provocando que se relaje hasta el estado fundamental. Y se conoce como conversión interna al proceso por el cual la molécula en estado singulete  $S_1$  puede relajarse al transferir su energía electrónica a un nivel vibracional fuertemente excitado del estado fundamental  $S_0$ .

El cruce entre sistemas es un proceso provocado por el acoplamiento spin-orbita entre los estados electrónicos de diferente multiplicidad, el proceso va seguido de una correspondiente relajación vibracional. Este tipo de transiciones requieren una elevada densidad de niveles de energía vibracionales en los correspondientes estados electrónicos. La conversión interna es rápida, con un tiempo característico del mismo orden que el de la relajación vibracional ( $10^{-14}$  a  $10^{-12}$  s). Sin embargo, el cruce entre sistemas es lento puesto que está limitado por el acoplamiento espín – orbita, y requiere un tiempo del orden de  $10^{-8}$  s, la eficacia de este proceso aumenta si la molécula contiene átomos pesados, ya que estos átomos intensifican la magnitud del acoplamiento espín – orbita.

#### Procesos Radiativos

Los procesos de relajación radiativos de una molécula dan lugar a su espectro de emisión correspondiente, este espectro proporciona información complementaria a la de su espectro de absorción sobre la estructura de los niveles de energía de la molécula.

Estos procesos dan lugar a la propiedad radiativa conocida como luminiscencia, en la cual los materiales excitados emiten luz visible al relajarse. En particular, esta propiedad se conoce como fotoluminiscencia cuando la excitación de los electrones del material se realiza mediante iluminación.

La fotoluminiscencia puede ocurrir a través de dos procesos radiativos distintos, mediante fluorescencia si la emisión procede de un estado electrónico con la misma multiplicidad que el fundamental, o mediante fosforescencia si la emisión se debe a una transición entre estados electrónicos con diferente multiplicidad.

Una de las propiedades ópticas a estudiar en los materiales de este trabajo es la fluorescencia, la cual se caracteriza por que el tiempo de vida media de los estados electrónicos excitados varía entre  $10^{-10}$  y  $10^{-7}$ s, que es el tiempo que tarda la molécula en emitir radiación.

Usualmente el proceso de fluorescencia corresponde a transiciones del estado singulete más bajo  $S_1$  al estado fundamental  $S_0$ , incluso si la absorción de radiación llena los estados singuletes excitados más altos  $S_2, S_3 \dots S_n$ . Este comportamiento se conoce como la regla de Kasha, y se debe a que los procesos de conversión interna y de relajación vibracional entre los estados excitados  $S_n$  a  $S_1$  son rápidos, por lo que la emisión de radiación queda bloqueada. La presencia de más de una banda en el espectro de fluorescencia indica la presencia de más de una especie química en el material [5].

## **1.5 Material a Estudiar: Procesos y Moléculas de Interés**

### **1.5.1 Proceso “Sol-Gel”**

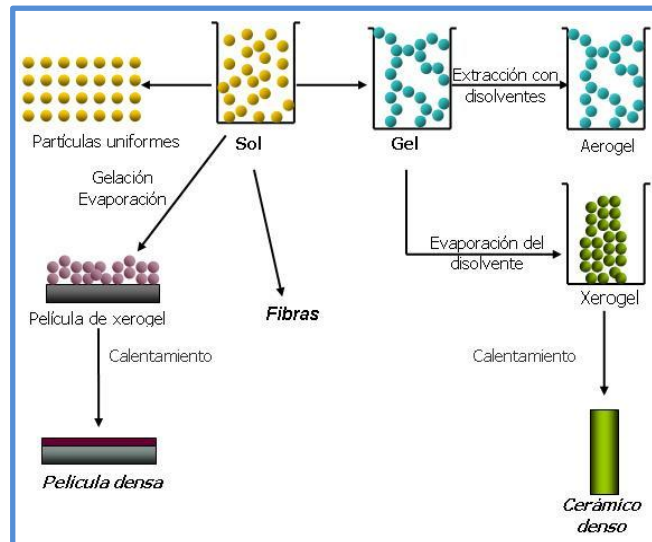
Una de las técnicas más empleadas en la obtención de materiales híbridos orgánico – inorgánicos es el método Sol – Gel. Dicho proceso consiste en la preparación de material sólido a partir de la transformación de un Sol en un Gel, con la subsecuente remoción de disolventes [8]. El Sol se define como una dispersión de partículas coloidales en un medio líquido [9], y la Gel como un sólido compuesto de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida [8].

El Sol-Gel parte de un precursor para formar un Sol, las condiciones del Sol se modifican de manera controlada de tal forma que las partículas tienden a polimerizar para formar una matriz continua que contiene a una fase líquida.

El proceso puede describirse en base a las siguientes etapas (figura 1.9):

- La formación de una solución en la que ocurren reacciones de hidrólisis y de polimerización por condensación.
- En la gelación la viscosidad de la solución aumenta hasta que deja de fluir, pero continúan las reacciones de hidrólisis y condensación.
- El secado y el envejecimiento del Gel, que está formado por partículas enlazadas entre sí, contienen líquido disolvente entre sus poros.
- Al remover la fase líquida para obtener un Gel seco, mediante la evaporación a bajas temperaturas, ocurren procesos que cambian la estructura y propiedades del Gel resultante. En esta etapa el material experimenta una pérdida considerable de

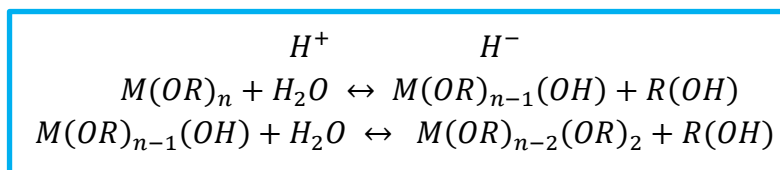
peso, y un encogimiento debido a fuerzas de capilaridad que ejercen una compresión en los poros, provocando que el Gel se contraiga conforme se evapora el líquido.



**Figura 1.9 Representación esquemática del proceso Sol-Gel usando distintas técnicas para obtener diferentes materiales.**

Reacción Química en el proceso Sol – Gel.

En el proceso Sol – Gel se encuentran involucradas principalmente dos tipos de reacciones: la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis ocurre cuando el agua entra en contacto con el precursor, en este caso las moléculas de agua se separan en un átomo de hidrógeno y en un radical hidroxilo, haciendo que se liberen moléculas de alcohol y que el precursor adquiera un radical OH (figura 1.10). Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador presente, la rapidez con la que se dé la hidrólisis será modificada. El precursor se representa químicamente como  $M(OR)_n$ , donde M es un metaloide, los signos “-” representan enlaces químicos, R el radical “alquilo”, OH el radical “hidroxilo”, R(OH) el alcohol y  $H^+$ ,  $H^-$  son cargas que catalizan las reacciones.



**Figura 10. Esquema de las reacciones químicas involucradas en el Proceso Sol – Gel.**

Posteriormente se da la condensación, esta reacción es crucial ya que en ella se presenta el proceso de polimerización, donde se da la unión de los grupos M-O-M, originando la formación de la red estructural del material o matriz (que no necesariamente tiene arreglo cristalino) [8]. Durante esta reacción se libera agua o alcohol (figura 1.11), que se evaporarán a temperatura ambiente, o aplicando algún tratamiento térmico específico.

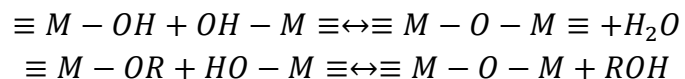


Figura 11. Esquema de las reacciones químicas involucradas en el Proceso Sol – Gel.

Este proceso permite el desarrollo de materiales en diversas presentaciones: monolitos, polvos, granos, nanopartículas, fibras, composites, geles y membranas porosas, además de películas delgadas y recubrimientos (figura 1.9), con los cuales se pueden recubrir interior o exteriormente objetos con formas complejas, con diversos espesores uniformes sobre grandes áreas, con muy buena adherencia, aplicados sobre metales, plásticos y cerámicos [8,10]. Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos, debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad [9,11].

### 1.5.2 Matriz: Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>)

El dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) es un óxido metálico que puede elaborarse mediante el proceso sol-gel a partir de un precursor metal – orgánico, como puede ser el Tetra Etil Orto Silicato (TEOS) (figura1.12). El proceso sol-gel permite sintetizar al dióxido de silicio a temperatura ambiente a partir de una fase acuosa, lo cual facilita su contaminación con moléculas orgánicas. En los poros del dióxido de silicio quedan atrapadas las moléculas orgánicas contaminantes, tales como moléculas de colorante láser o como moléculas surfactantes, las cuales proveen de una estructura periódica al dióxido de silicio. El dióxido de silicio es transparente al espectro electromagnético, por lo que es ideal para estudiar al colorante láser Rodamina 6G, ya que éste presenta luminiscencia en la región visible del espectro. La reactividad química del dióxido de silicio es nula, esto permite emplearlo como matriz contenedora de moléculas orgánicas con propiedades ópticas interesantes, pues las moléculas orgánicas no son alteradas químicamente por el dióxido de silicio [8].

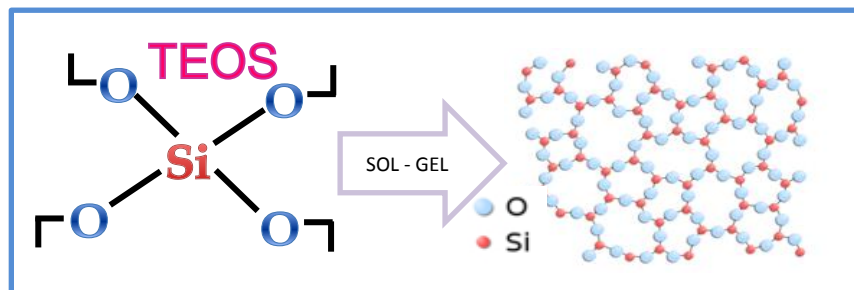


Figura 1.12 Formación de la estructura del SiO<sub>2</sub> mediante el método Sol - Gel a partir del precursor TEOS.

### 1.5.3 Colorantes Orgánicos: Rodamina 6G

Los colorantes orgánicos moleculares son moléculas complejas. Existen distintas clases de colorantes orgánicos, los cuales, según sus composiciones, emiten desde los 320 nm a los 1500 nm. Los láseres de colorante presentan una intensa absorción óptica en la región del UV-Visible. Si son iluminados con luz cuya longitud de onda se encuentra en la región antes mencionada, las moléculas del colorante emiten de manera muy eficiente a longitudes de onda mayores que la de iluminación.

Rodamina es el nombre genérico asignado a toda una familia de compuestos orgánicos, en los que uno de sus átomos es diferente del carbono que se repite. Estas moléculas presentan la propiedad de fluorescer [16]. La Rodamina 6G (Rh6G) (figura 1.13) es un colorante que forma parte de esta familia de compuestos, por ende fluoresce eficientemente, debido a su elevado coeficiente de absorción óptica en el visible, atribuido a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , a su rendimiento cuántico de fluorescencia, que es cercano a la unidad en etanol, y a su fotoestabilidad.

Este colorante es utilizado en diversas aplicaciones, como lo son: microscopía de fluorescencia, citometría de flujo, y espectroscopia de correlación de fluorescencia; también ha sido intensamente estudiado como colorante para el desarrollo de láseres de estado sólido, incorporándola en diferentes tipos de materiales, como por ejemplo xerogeles, matrices sólidas poliméricas y materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que incrementan su fotoestabilidad [17].

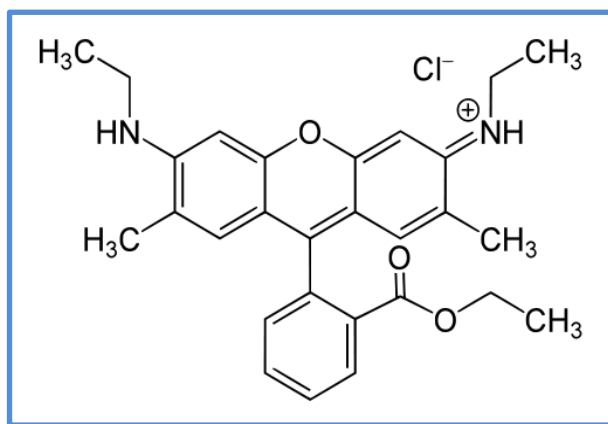


Figura 1.13 Molécula de la Rodamina 6G

### 1.5.4 Surfactantes: CTAB y SDS

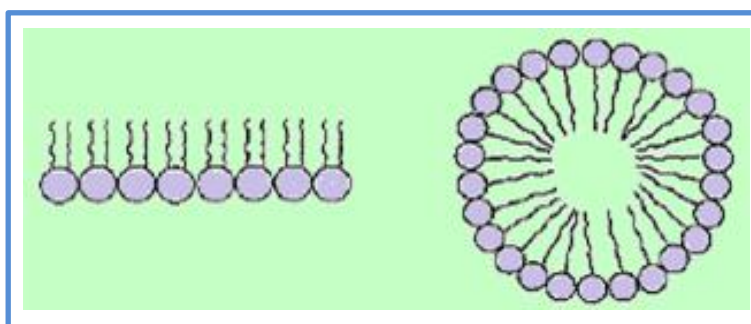
Los surfactantes, por sus siglas en inglés SURFace ACTIVE AgeNTS, son sustancias que modifican la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases distintas, por ejemplo: en la interfaz de dos líquidos insolubles. Las moléculas surfactantes usualmente



están compuestas tanto de regiones lipofóbicas (que son repelidas por las cadenas de carbono de los disolventes) y lipofílicas (que son atraídas por las cadenas de carbono de los disolventes) [18].

Cuando se tiene agua por disolvente, los términos apropiados para cada una de las regiones de los surfactantes son hidrofóbicas e hidrofílicas. Desde el punto de vista molecular esto indica que la fase hidrofílica es soluble en agua, mientras que la fase hidrofóbica no lo es, a esta última se le atribuye la actividad sobre la tensión superficial.

La región hidrofílica es atraída fuertemente por la moléculas de agua, mientras que la fase hidrofóbica es repelida, en consecuencia cuando un conjunto de moléculas surfactantes se encuentran en un medio acuoso adquieren organizaciones geométricas que minimizan el contacto de las regiones hidrofóbicas con el agua (figura1.14). Al conglomerado de las moléculas del surfactante se le denomina micela.



**Figura1.14** Surfactante ordenado en mono capa (izquierda). Ordenado en forma micelar normal (derecha).

La fase hidrofóbica es comúnmente un hidrocarburo que contiene de 8 a 18 carbonos, estos hidrocarburos pueden ser de tipo alifático, aromático o una combinación de ambos estos dos. La fase hidrofílica esta constituida normalmente por complejos iónicos o por o por complejos de radicales hidroxilo. Estas moléculas se pueden agrupar en tres grupos distintos: aniónicos, catiónicos y los no iónicos.

Los llamados surfactantes aniónicos contienen generalmente un grupo polar negativo combinado con una cadena hidrocarbonada hidrofóbica. Si esa cadena es corta son muy hidrosolubles, y en caso contrario tienen una baja hidrosolubilidad. En cambio los surfactantes catiónicos se caracterizan por poseer una carga eléctrica neta positiva en su parte hidrofílica. Los surfactantes aniónicos y catiónicos se disocian en iones hidratados en medios acuosos, en contraste con lo que ocurre con los surfactantes no iónicos, en los que las propiedades hidrofílicas son provistas por grupos amida, amino, éter o hidroxilo.

De nuestro interés son los surfactantes iónicos, por su fuerte afinidad por el agua a partir de interacciones electrostáticas existentes entre los grupos polares de los surfactantes con

los dipolos de las moléculas de agua. La autoorganización de los surfactantes en medios acuosos induce diversas configuraciones geométricas en los materiales sólidos sintetizados mediante el método Sol–Gel. Como ejemplo de tales configuraciones están la lamelar 1D y la hexagonal 2D, mismas que pueden ser determinadas en los materiales mediante la técnica de difracción de rayos X [19]. Los surfactantes iónicos que utilizamos en este trabajo para inducir nanoestructuras ordenadas de largo alcance en el SiO<sub>2</sub> son el surfactante aniónico Dodecil Sulfato de Sodio ó SDS ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) y el surfactante catiónico Cetil Trimetil Amonio de Bromo ó CTAB ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NBr}(\text{CH}_3)_3$ ).

La molécula SDS posee tanto una cola de 12 átomos de carbono, como un grupo sulfato, que le proporcionan a la molécula propiedades anfifílicas. El SDS induce la formación de estructuras de tipo lamelar 1D en una matriz de SiO<sub>2</sub> como la estudiada en este trabajo (figura 1.15).

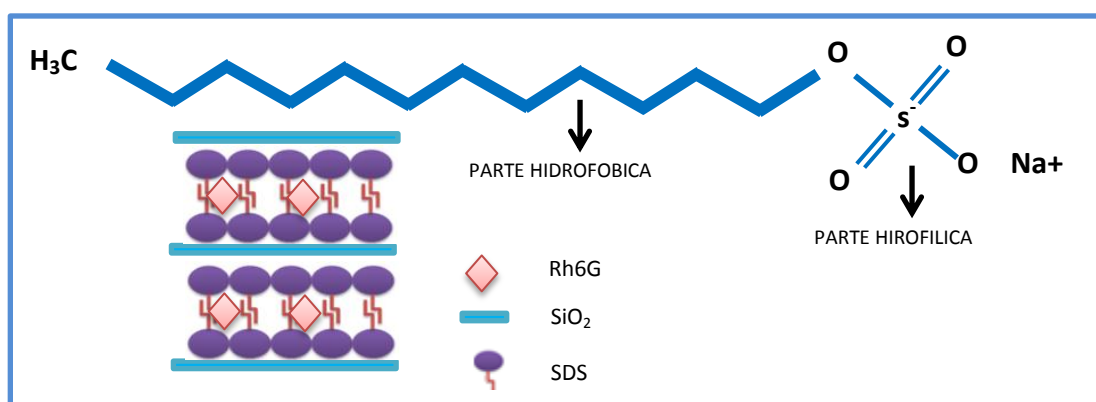


Figura 1.15 Estructura de una molécula de SDS, y su ordenamiento en el SiO<sub>2</sub>.

El CTAB es una sal de amonio cuaternario con actividad anfifílica con un grupo alquilo de gran longitud. Es un surfactante catiónico que al auto organizarse dirige la formación de una estructura hexagonal 2D en una matriz de SiO<sub>2</sub> como la usada en el presente trabajo (figura 1.16).

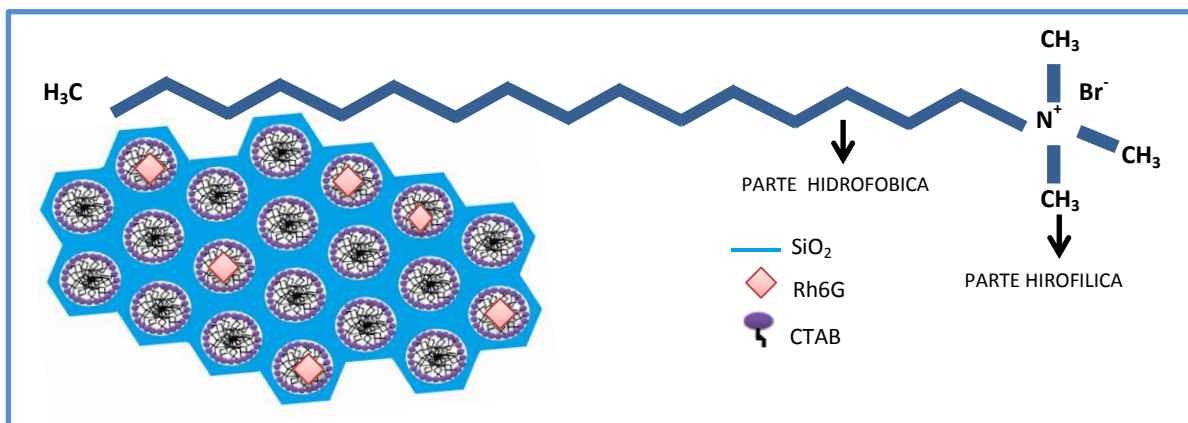


Figura 1.16 Estructura de una molécula de CTAB, y su ordenamiento en el SiO<sub>2</sub>.

### 1.5.5 Técnica Spin – Coating

El método sol-gel permite la elaboración de material en muy diversas formas: partículas, películas, fibras y monolitos. En particular, una película delgada es una porción de material sólido depositada sobre un sustrato cuya anchura y longitud son mucho mayores que su espesor, y éste es del orden de las longitudes de onda de la luz visible. Existen diversas técnicas para el depósito de películas, tales como son el Spin - Coating, el Dip – Coating, la evaporación térmica y el Spray – Coating, entre otras [13]. En este trabajo se utilizó el la técnica de Spin – Coating, por ser un método rápido y fácil para generar películas delgadas homogéneas a partir de una solución acuosa.

Esta técnica se realiza con un instrumento llamado spinner, el cual posee un torno que inmoviliza al sustrato mediante extracción de aire durante el proceso de rotación. Para preparar una película, el material a depositar se disuelve previamente, siendo muy aconsejable el filtrado de la disolución para eliminar partículas o impurezas, y evitar así posteriores defectos en la película [14]. A pesar de que existen divergencias entre diferentes autores en cuanto a la delimitación de las etapas en el proceso de spin-coating, éstas pueden unificarse en cuatro (figura 1.17):

- Etapa1 (Depósito): Se deposita un cierto volumen de disolución sobre el sustrato limpio inmovilizado, cubriendo toda la superficie. La cantidad de material que aporta este volumen está en exceso en relación a la cantidad que finalmente formará la película.
- Etapa2 (Activación de la centrifugación): El sustrato se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación final deseada. Debido a la fuerza centrífuga generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato, y se expulsa parte de ésta de forma agresiva.
- Etapa3 (Desactivación de la centrifugación): El sustrato gira a velocidad constante, y se produce un adelgazamiento gradual del fluido, generalmente uniforme sobre toda la superficie. En función de la tensión superficial y viscosidad del fluido, velocidad de rotación, etc., el espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.
- Etapa4 (Evaporación): Durante esta etapa, el soporte continúa girando a velocidad constante, y es la evaporación del disolvente el fenómeno predominante.

Las etapas tercera (control del flujo o caudal) y cuarta (control de la evaporación) son las dos etapas que más impacto tienen en el espesor final de la película, y ocurren de forma simultánea. Es habitual, una vez acabado el proceso, calentar el sustrato con la película, para eliminar los restos de disolvente que hayan quedado en ésta.

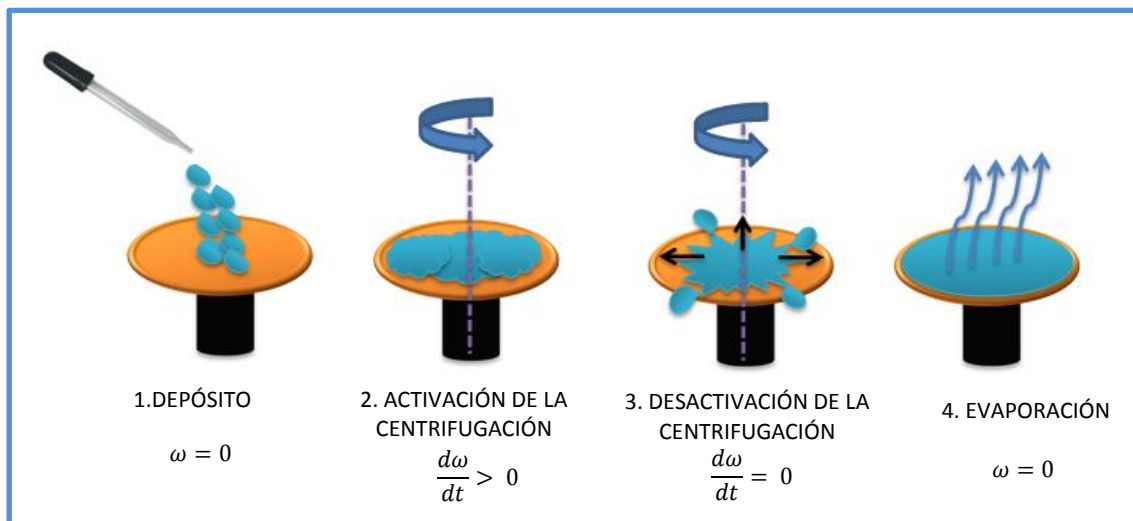


Figura1.17 Esquema de la técnica Spin – Coating.

Las características de las películas depositadas por este método fueron descritas por p Meyerhofer [15]. A partir de la ecuación (1.5.1) se puede estimar de manera analítica el espesor de una película delgada realizada por la técnica Spin – Coating, siempre y cuando no se presenten procesos de evaporación durante el giro.

$$h = h_o[1 + (4\omega^2/3\nu)]h_o t]^{-1/2} \quad ;(1.5.1)$$

donde  $h$  es el espesor final de la película,  $h_o$  es el espesor de la solución sobre el sustrato antes de comenzar a girar,  $\omega$  es la velocidad angular,  $\nu$  es la viscosidad de la solución y  $t$  es el tiempo de giro.

# Capítulo 2

## Metodología y Experimentación

---

En este capítulo se presenta el método experimental que se usó para elaborar tanto las películas nanoestructuradas ( $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$  y  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$ ) como la película amorfa ( $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ ). Se presenta el equipo experimental utilizado para la caracterización de cada una de las muestras (Difractómetro de Rayos X, Microscopio Electrónico de Barrido, Espectrofotómetro UV-Visible, Espectrofotómetro FT-IR, Espectrofluorímetro). También se presentan las características de medición y el proceso de estudio de fotoestabilidad de la Rodamina 6G en las películas.

## 2.1 Preparación de las películas SiO<sub>2</sub>:Rh6G, SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB y SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS

Se sintetizaron películas de Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>) contaminadas con el colorante láser Rodamina 6G (Rh6G). La síntesis de las películas se realizó mediante el proceso Sol-Gel. Durante el proceso Sol – Gel se usó como precursor el Tetra Etil Orto Silicato Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TEOS), como disolvente Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), y para promover las reacciones de hidrólisis y condensación en el precursor se usó agua desionizada (H<sub>2</sub>O), como catalizador se usó Ácido Clorhídrico(HCl) y como agente contaminante del material se usó la Rodamina 6G(Rh6G). Para inducir la formación de nanoestructuras en las películas, se agregaron surfactantes iónicos durante la síntesis, el Dodecil Sulfato de Sodio (SDS) (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S) y el Cetil Trimetil Amonio de Bromo (CTAB) ((C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br). Todos los reactivos fueron adquiridos en Aldrich y fueron usados sin mayor purificación.

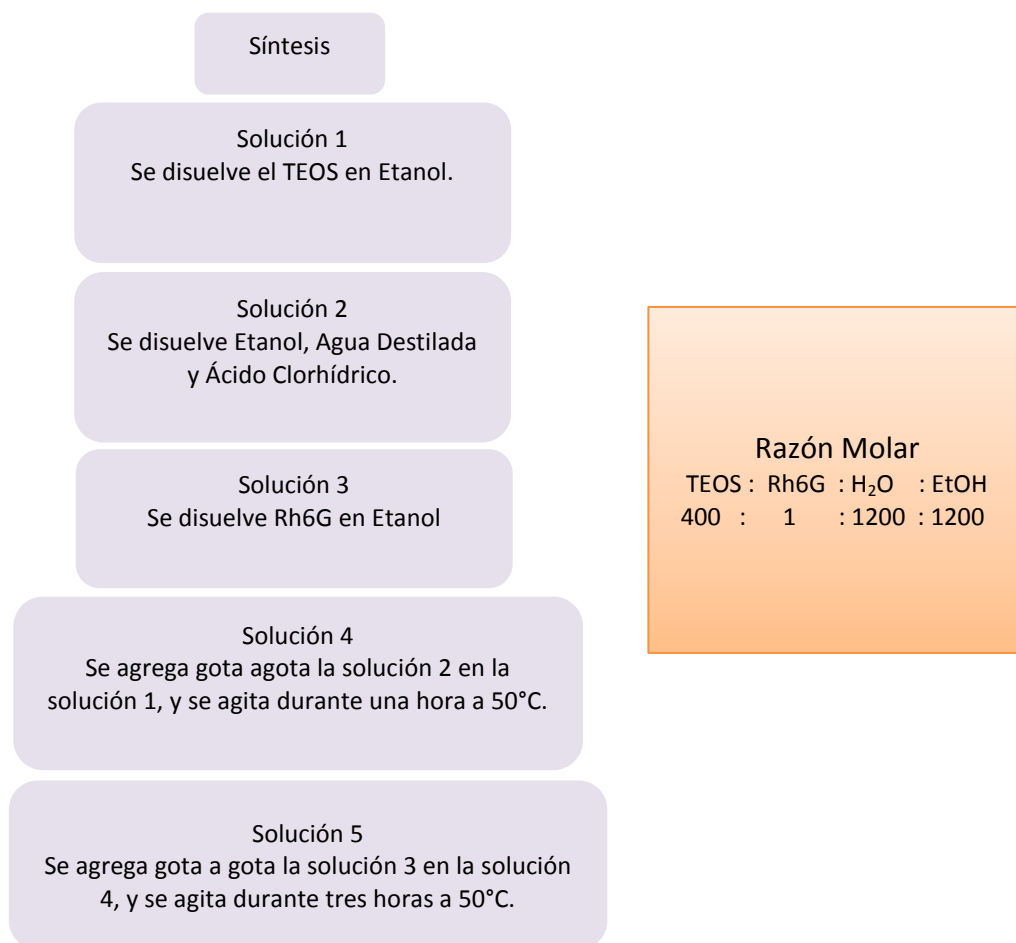


Figura. Esquema de la primera parte de la síntesis de las películas, con sus razones molares asociadas.

La solución 5, mencionada en la figura, fue separada en tres recipientes que fueron pesados antes y después de vaciar la solución. En la (figura) se describe la segunda parte de la síntesis.

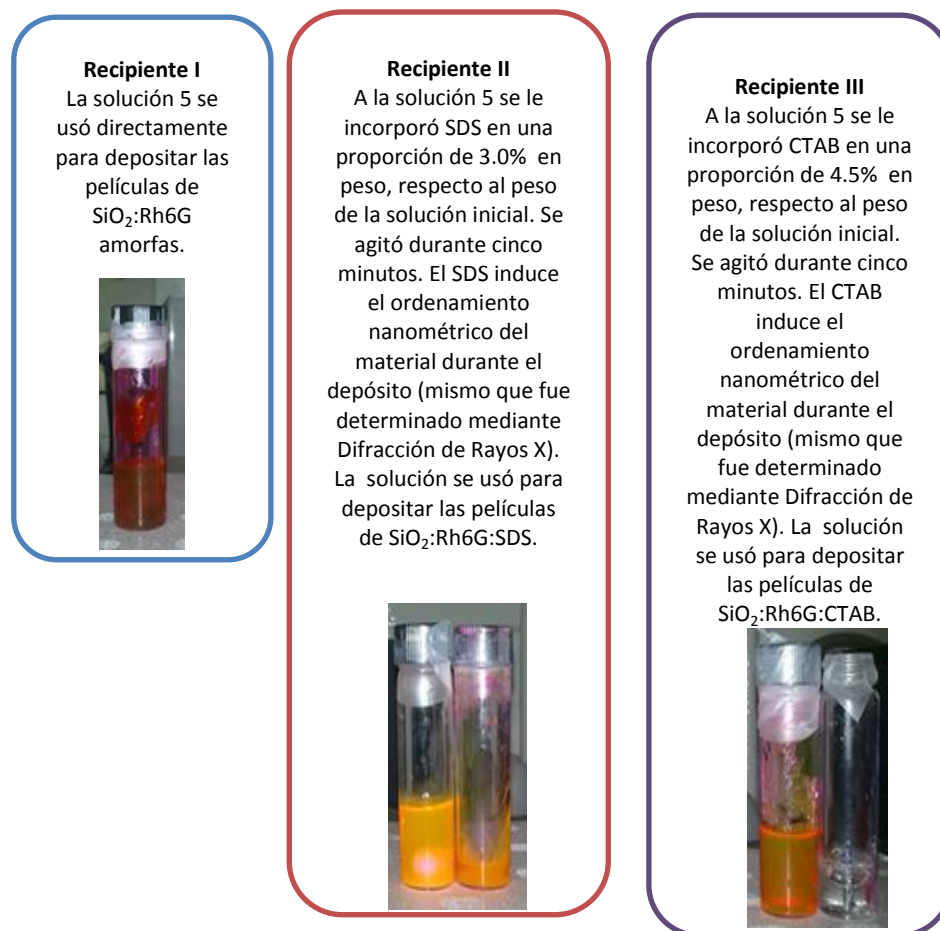


Figura 2.1. Esquema de la segunda parte de la síntesis de las películas, con sus razones molares asociadas.

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, de una superficie aproximada de (2.5cm X 2.8cm) por la técnica de Spin – Coating. Se usó un Spinner SCS G6P-8, en condiciones de velocidad de giro de 1200rpm durante 20 segundos. Las películas se dejaron secar a temperatura ambiente (figura 2.1).



Figura 2.1 Se observa el Spinner SCS G6P-8 y la base de centrifugado (izquierda), y se observa una película depositada (derecha).

## 2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica utiliza un haz de electrones que incide sobre la superficie de una muestra, para realizar un barrido que da información morfológica y topográfica de la superficie en estudio. En este trabajo las imágenes fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido modelo JSM 5200 CX a 15 kV del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM (figura 2.2). Con estas imágenes se determinó el espesor promedio de las películas nanoestructuradas y amorfa. La imagen transversal de las películas se analizó con ayuda del software DigitalMicrograph, y se tomaron mediciones independientes del espesor de cada muestra, la estadística realizada a estas medidas permitió determinar el grosor y uniformidad de las películas.

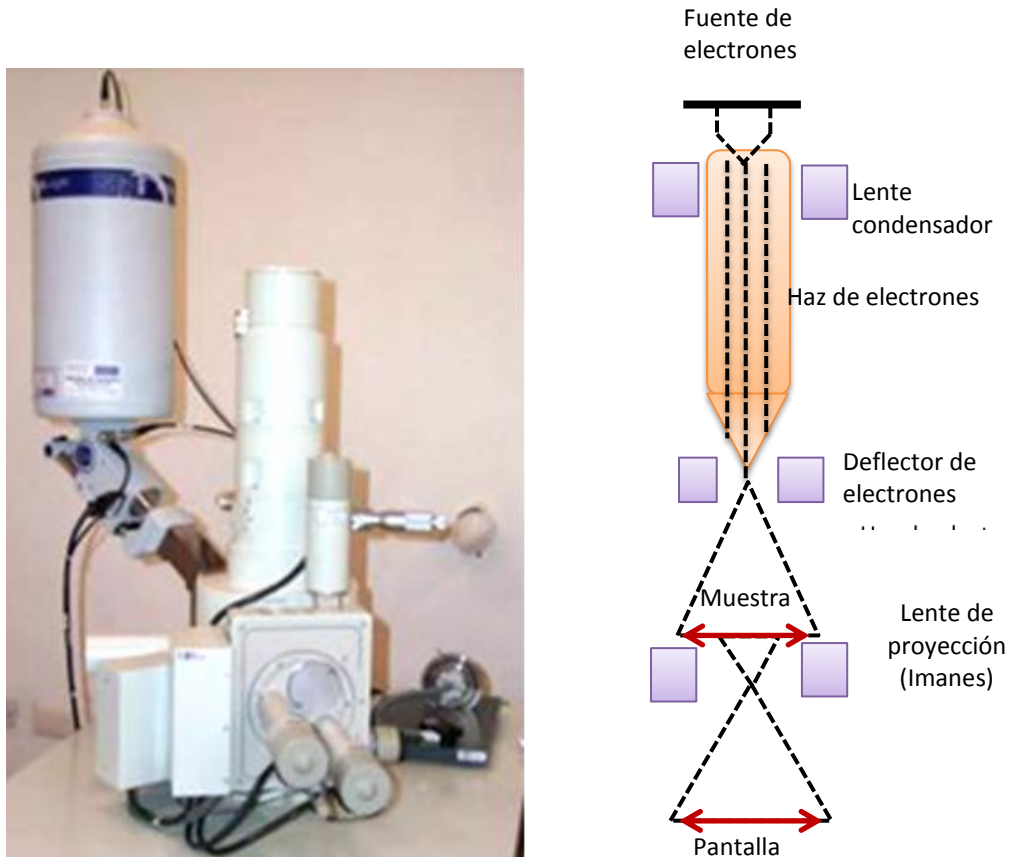


Figura 2.2 Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido.



### 2.3 Técnica de Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de las muestras fueron obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance (figura 2.3) de geometría Bragg – Brentano (figura 2.2), configuración  $\theta$ - $\theta$ , radiación Cu-K $\alpha$  y un detector Lynxeye Bruker (de bandas de silicio), a temperatura ambiente y a presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo  $2\theta$ , que fue medido en el intervalo de (0,20) grados, es decir, a ángulo bajo. Este estudio fue realizado en todas las muestras para observar las diferencias en la estructura que inducen los surfactantes SDS y CTAB.

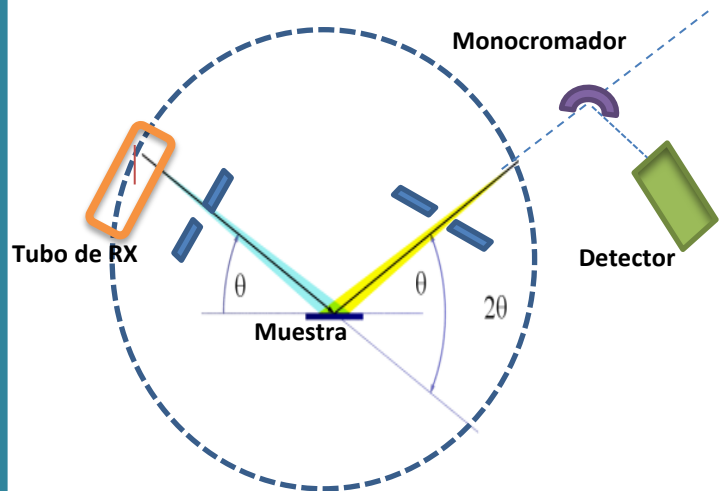
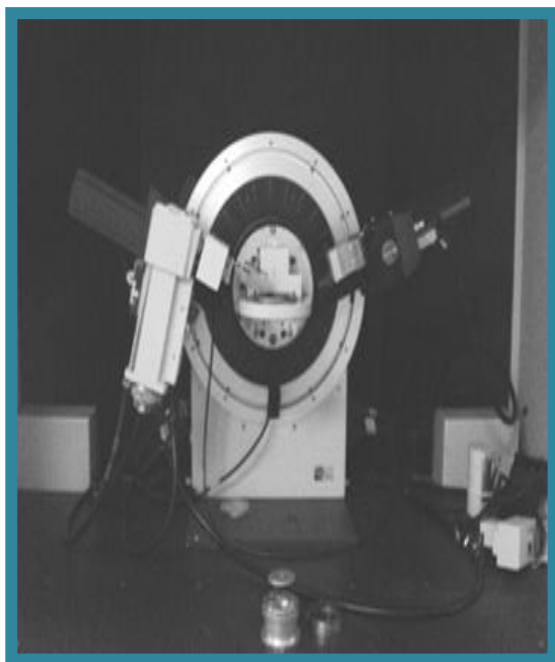


Figura 2.3 Difractómetro Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano (izquierda). Esquema de la geometría Bragg – Brentano (derecha).

## 2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica es usada para identificar a las moléculas a partir de sus modos vibracionales. Por lo tanto, permite el monitoreo de los enlaces involucrados en los materiales estudiados en este trabajo, en particular permite determinar aquellos enlaces correspondientes al SiO<sub>2</sub> SDS, CTAB y Rh6G. Para ello se realizaron pastillas de Rh6G, SDS y CTAB, utilizando bromuro de potasio seco (KBr) como soporte, ya que el KBr es transparente al infrarrojo. Las pastillas se realizaron mezclando el polvo de cada una de las moléculas a estudiar en un mortero de ágata, y moliendo hasta obtener un polvo fino, para después vaciarlo en una pastilladora de acero inoxidable, la cual fue sometida a una presión de 3.5 pascales, obteniendo así una pastilla traslúcida.

También se depositaron películas de SiO<sub>2</sub> en obleas de silicio, para su estudio FT-IR, ya que el silicio también es transparente al infrarrojo. Las películas depositadas sobre sustratos de silicio se obtuvieron por Spin – Coating, usando una velocidad de giro de 1200rpm durante 20 segundos.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron por transformada de Fourier con un espectrofotómetro Bruker Tensor 27FT-IR (figura 2.4) a temperatura ambiente, en modo de transmitancia. El intervalo en que se tomaron los espectros fue entre el cercano infrarrojo y el infrarrojo (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>), y se analizaron usando el software OPUS.

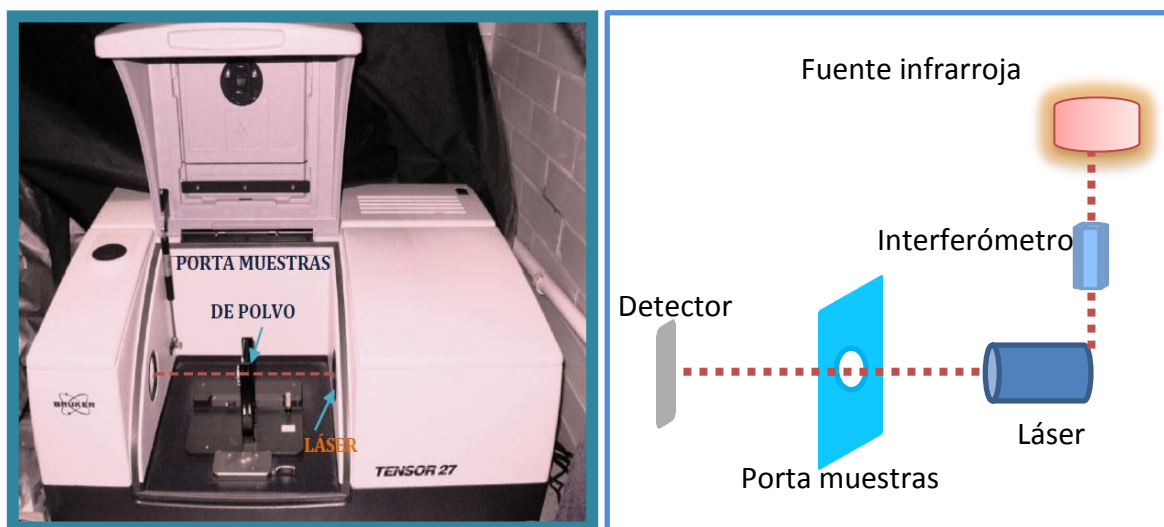


Figura 2.4 Fotografía del Espectrofotómetro Bruker Tensor 27FT-IR (izquierda). Esquema del arreglo óptico del Bruker Tensor 27FT-IR (derecha).

## 2.5 Espectroscopia UV-Visible

Esta técnica fue usada con el objetivo de monitorear la concentración de moléculas Rh6G a través de su espectro de absorción. Igualmente fue usado como guía para la determinación de la longitud de onda de excitación durante la medición de sus espectros de emisión. Así mismo, permitió medir cuantitativamente la fotoestabilidad de las muestras cuando fueron iluminadas con una lámpara de luz ultravioleta UVGL-25 con longitud de onda de 254 nm, o cuando la muestra se iluminó con luz láser de 532 nm.

Los espectros de absorbancia se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 con una precisión de  $\pm 1$  nm y con un intervalo de longitud de onda de 300 – 700 nm. El Genesys 2 cuenta con un porta muestras de ocho espacios para colocar diferentes muestras, teniendo en cuenta que la referencia siempre es colocada al inicio, dos lámparas para la iluminación en el intervalo UV-Visible (de luz no polarizada) y un fotodetector que determina la intensidad de luz que es transmitida a través de la muestra de material de interés, a distintas longitudes de onda (figura 2.6).

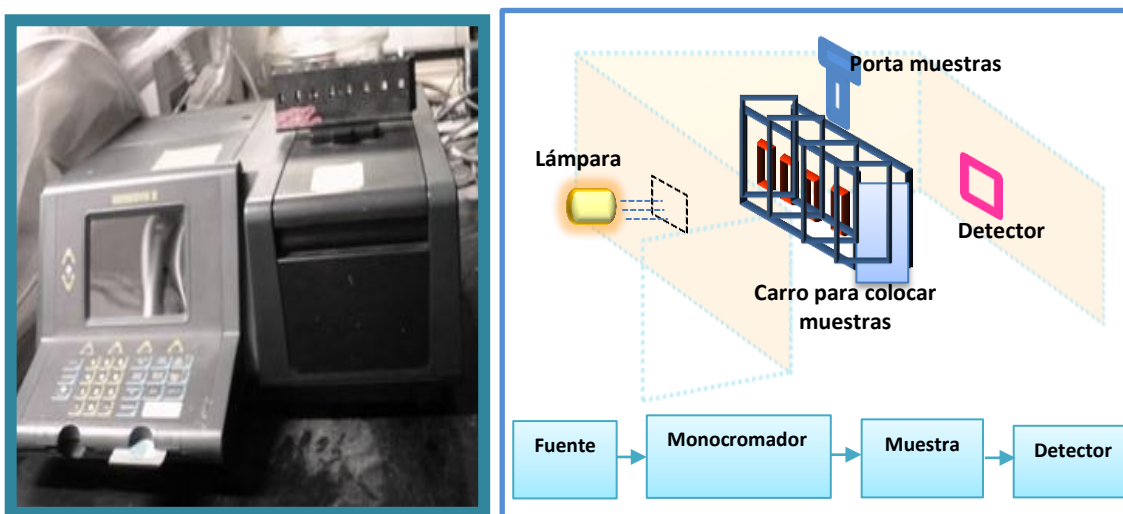


Figura 2.6. Fotografía del Espectrofotómetro Thermo Spectronic Genesys 2 (izquierda). Figura Esquema del arreglo óptico del Genesys 2 con un diagrama de cómo se realiza una medida espectrofotométrica de haz simple (derecha).

## 2.6 Espectroscopia de Fluorescencia

Se estudió por medio de fotoluminiscencia la emisión de la molécula Rh6G. Igualmente se uso la fotoluminiscencia para monitorear la fotoestabilidad de las muestras cuando se iluminan con luz láser de 532 nm.

Los espectros de emisión se obtuvieron con un espectrofluorímetro modelo SPEX Fluorog-2 (figura 2.9) con las siguientes características: dos monocromadores, uno de excitación y uno de emisión, ambos con una longitud focal de 340 mm, que cuentan con una rejilla de difracción de 1200 líneas por mm, su dispersión es de 2.5 nm/mm y la resolución es de 0.15 nm, funcionan en el intervalo de 200 a 1000 nm, con una incertidumbre de 0.5 nm; el barrido se realiza mediante un motor de pasos. A la salida del monocromador de emisión tiene acoplado, por detector, un tubo fotomultiplicador R928. Todo el sistema está automatizado y se controla con una PC con un software propio de SPEX (DM3000F) que es compatible con MS-DOS.



Figura 2.9 Foto del Espectrofluorímetro modelo Fluorog-2.

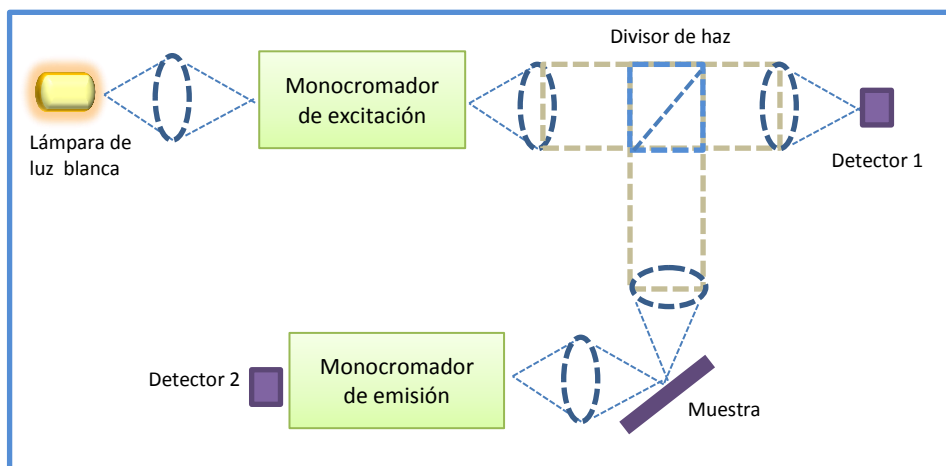


Figura Esquema del arreglo óptico del Fluorog-2.

## 2.7 Fotoestabilidad

Las propiedades ópticas de la molécula Rodamina 6G inmersa en las películas de SiO<sub>2</sub> quedan determinadas por sus espectros de absorción óptica UV-Visible y por sus espectros de emisión fotoluminiscente. La aparición de algún cambio en los espectros, como consecuencia de la iluminación de las muestras, indica que éstas no son fotoestables. En particular, si hay una disminución en la intensidad de las bandas asociadas a cada uno de los espectros, se dice que el material se fotodegrada.

En este trabajo se estudió la fotoestabilidad de cada una de las muestras cuando se iluminan con luz de alta energía y baja intensidad (luz UV de 254 nm) y cuando se iluminan con luz de menor energía y de alta intensidad, con una longitud de onda que coincide con la banda de absorción principal de la Rodamina 6G (luz láser de 532 nm).

El desarrollo experimental correspondiente a las mediciones y análisis cuantitativos de la fotoestabilidad se realizó de la siguiente manera:

En el caso de la iluminación con luz UV las muestras se iluminaron con una lámpara ultravioleta UVGL-25, la muestra se colocó a un centímetro de distancia de la lámpara (figura 2.4), de manera tal que estuviera completamente iluminada. La iluminación se realizó en intervalos alternados de diez minutos de iluminación y diez minutos de oscuridad. Durante el periodo de oscuridad se midieron los espectros de absorción de las muestras. Este procedimiento se realizó durante cien minutos acumulados, posteriormente estas muestras se guardaron en la oscuridad y se les volvió a medir sus espectros de absorción después de 134 días, tiempo al cual llamamos tiempo de reposo o recuperación.

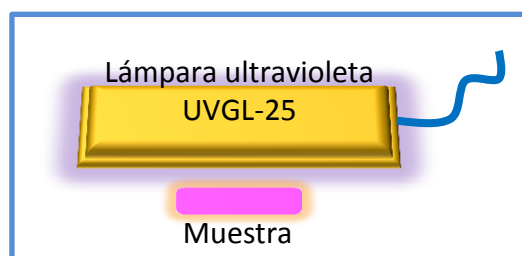
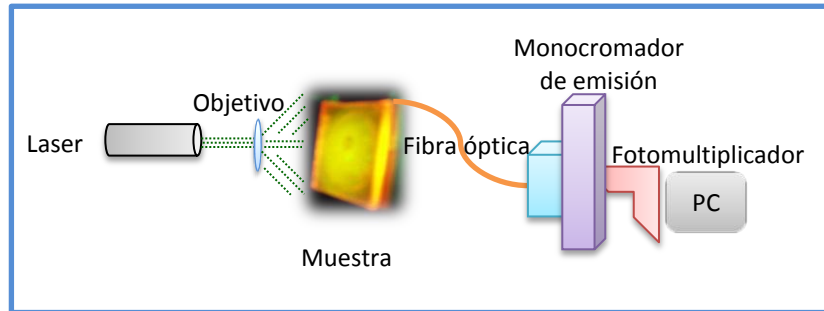


Figura 2.5 Esquema de la muestra radiada con una Lámpara ultravioleta UVGL-25.

En el caso de la iluminación con luz láser la muestra se iluminó en su totalidad usando un objetivo óptico. La luz emitida por el canto de la muestra fue colectada y transmitida al monocromador de emisión mediante una fibra óptica, y se midieron espectros de emisión en un intervalo de 535 nm a 650nm. Este proceso se realizó de manera continua durante un período de tiempo de 6000 segundos.



**Figura 2.8** Esquema experimental para el estudio de la fotodegradación.

Para estudiar la recuperación de las muestras fueron medidos los espectros de emisión, estos se tomaron cada media hora, en el intervalo espectral de 535nm a 650nm. A cada muestra hacia la muestra se le dio tres horas de recuperación.

# Capítulo 3

## Presentación y Discusión de Resultados

A continuación se presentan los resultados obtenidos para la caracterización y los estudios ópticos realizados a las película nanoestructuradas y amorfa. Igualmente se discuten y se comparan los resultados obtenidos para cada una de las muestras.

### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

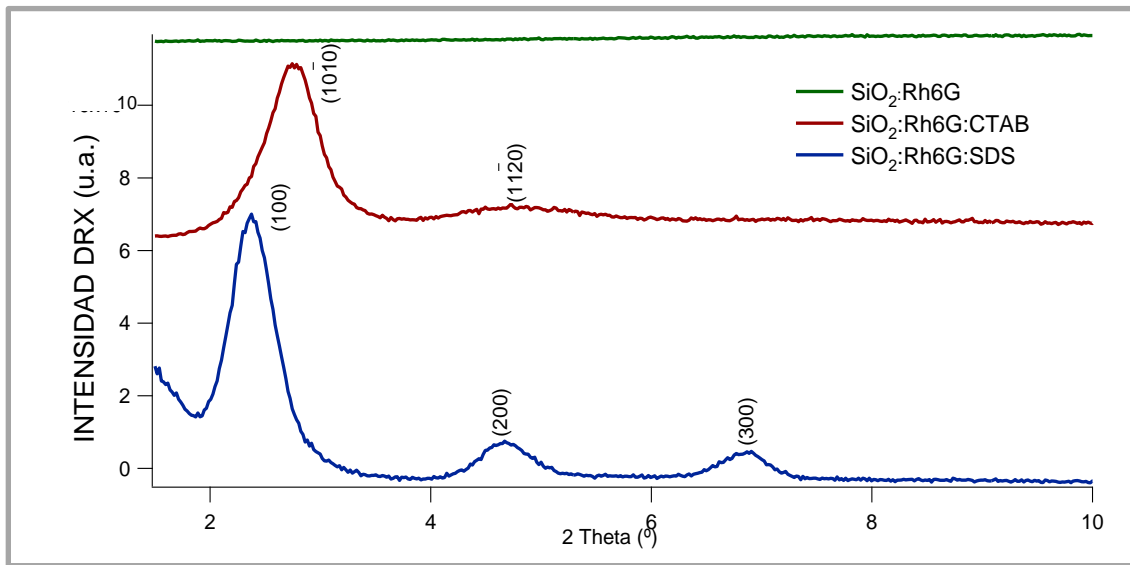


Figura 3.1 Difractograma de intensidad de difracción de rayos X vs  $2\theta$  para las muestras  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$ ,  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$  y  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$ .

La figura 1.3 muestra los difractogramas correspondientes a cada una de las muestras. Cada muestra presenta un difractograma distinto, el difractograma de color verde no presenta picos definidos, por lo que según la ley de Bragg (ecuación 1.1.1) la muestra  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$  es amorfa. Sin embargo, para los dos difractogramas rojo ( $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$ ) y azul ( $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$ ) se observa la presencia de picos bien definidos, lo cual, según la ley de Bragg (ecuación 1.1.1), la matriz de estas muestras presenta un arreglo periódico de largo alcance, confirmando que los surfactantes inducen periodicidad en la muestras.

La posición de los picos de los difractogramas de las muestras  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$  ( $2\theta = 2.7$  y  $4.7$ ) y  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$  ( $2\theta = 2.3$ ,  $4.6$  y  $6.8$ ) se encuentran en distintos ángulos, lo cual nos lleva a la conclusión de que presentan arreglos periódicos distintos.

La estructura periódica correspondiente a la muestra  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$  es de tipo lamelar 1D, los planos (100), (200) y (300) fueron identificados en el difractograma a partir del uso de la ecuación (1.1.11) y de la tabla 3.2, como suele hacerse para este tipo de materiales [19]. El parámetro de red calculado para esta muestra, usando la ecuación (1.1.8), la tabla 3.1 y

la longitud de onda correspondiente a la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \times 10^{-10}$ ), fue de  $3.8 \pm 0.1$  nm, lo cual indica la presencia de nanoestructuras en esta muestra.

SDS				
$(\theta)$	$(\frac{\theta}{2})$	$\frac{\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})}{1}$	$\frac{\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})}{4}$	$\frac{\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})}{9}$
2.3	1.15	$4.09 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-5}$
4.6	2.3	$1.62 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-4}$
6.8	3.4	$3.51 \times 10^{-3}$	$8.79 \times 10^{-4}$	$3.90 \times 10^{-4}$

Tabla 3.1 Ángulos para los que existe un máximo en el difractograma. En color se presentan los valores constantes que se usan para calcular el parámetro de red correspondiente a la muestra con SDS.

La estructura periódica correspondiente a la muestra SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB es de tipo hexagonal 2D, los planos (10 $\bar{1}$ 0) y (10 $\bar{2}$ 0) fueron identificados en el difractograma a partir del uso de la ecuación (1.1.11) y de la tabla 3.2, como suele hacerse para este tipo de materiales [19]. El parámetro de red calculado para esta muestra, usando la ecuación (1.1.12), la tabla 3.2 y la longitud de onda correspondiente a la radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \times 10^{-10}$ ), fue de  $3.8 \pm 0.1$  nm, lo cual indica la presencia de nanoestructuras en esta muestra.

CTAB			
$(\theta)$	$(\frac{\theta}{2})$	$\frac{\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})}{1}$	$\frac{\text{sen}^2(\frac{\theta}{2})}{3}$
2.7	1.35	$5.55 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-4}$
4.7	2.35	$1.68 \times 10^{-3}$	$5.06 \times 10^{-4}$

Tabla 3.2 Ángulos para los que existe un máximo en el difractograma. En color se presentan los valores constantes que se usan para calcular el parámetro de red correspondiente a la muestra con CTAB.

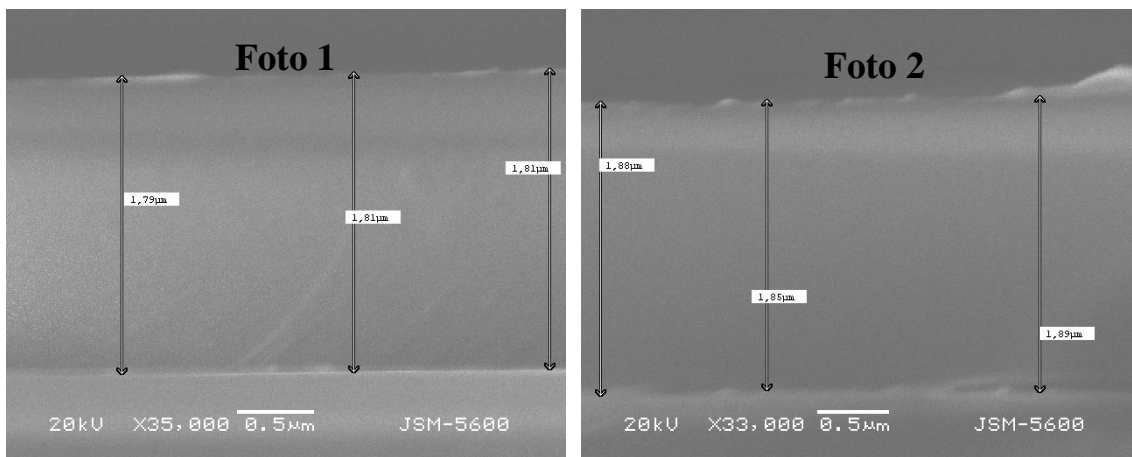


### 3.2 Microcopia Electrónica de Barrido (MEB)

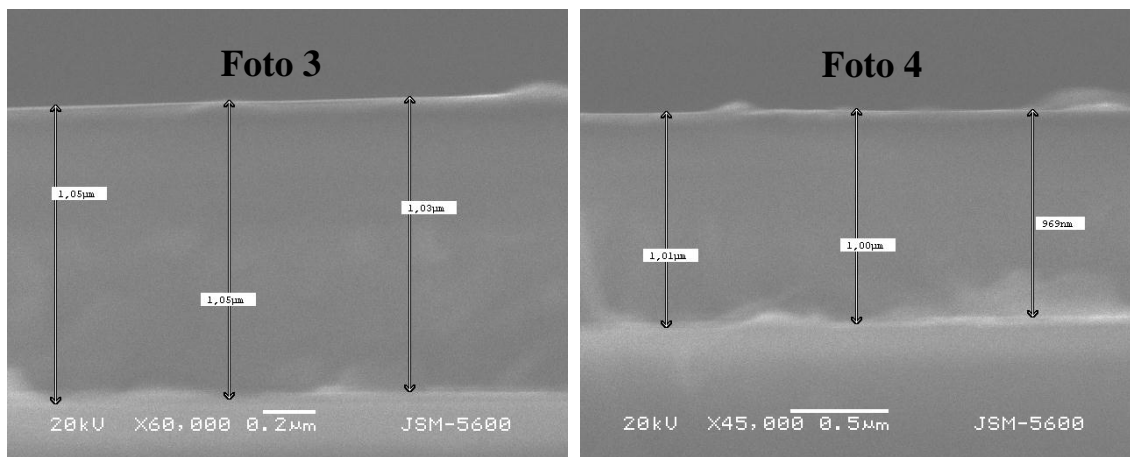
Se tomaron fotografías por MEB para determinar el espesor y la homogeneidad de las muestras. A continuación se presentan fotografías representativas, ya que a cada muestra se le tomaron seis fotografías, de donde se obtuvieron doce mediciones del espesor para la muestra amorfa, once mediciones para la muestra con SDS y dieciocho para la muestra con CTAB. Se realizó una estadística para obtener los espesores de cada una de las muestras, considerando la incertidumbre asociada a cada uno de los espesores como un parámetro indicativo de la homogeneidad de la película (Tabla 3.3).

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
$\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$	$1.70 \pm 0.20$
$\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$	$1.00 \pm 0.03$
$\text{SiO}_2\text{:Rh6G CTAB}$	$2.05 \pm 0.40$

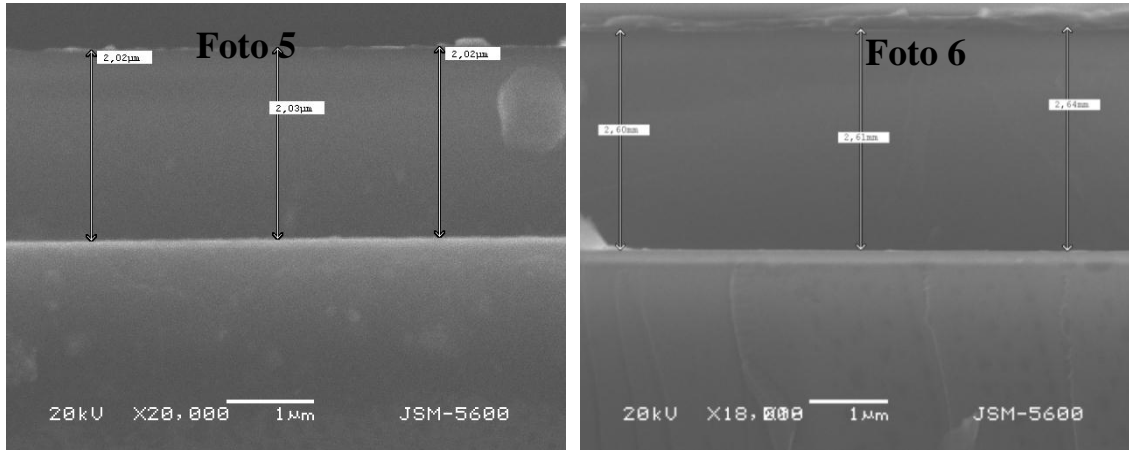
Tabla 3.3 Espesor promedio calculados para cada muestra.



Fotografías 1 y 2 corresponde a la película de  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$  amorfa.



Las fotografías 3 y 4 corresponden a una película de  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$ .



**Fotografías 5 y 6 corresponde a la película de  $\text{SiO}_2$ :Rh6G:CTAB.**

De la tabla 3.1 se observa que a pesar de que la películas fueron depositadas bajo las mismas condiciones, el espesor obtenido para cada una de ellas fue diferente, debido a que los surfactantes modifican la tensión superficial de la solución, entonces como lo indica la ecuación (1.5.1), a las películas depositadas a partir de soluciones con distinta viscosidad les corresponde un espesor distinto.

### 3.3 Espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR de las muestras se midieron para determinar si su exposición prolongada a la luz provoca algún cambio detectable a partir de cambios en la intensidad de los picos correspondientes a los enlaces de las moléculas orgánicas Rh6G, SDS y CTAB.

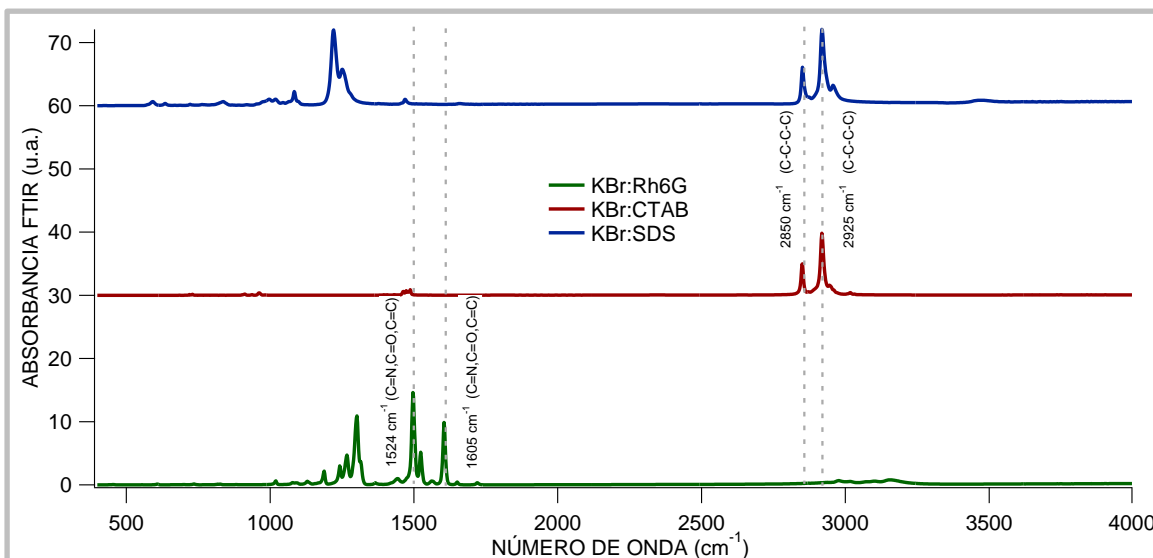
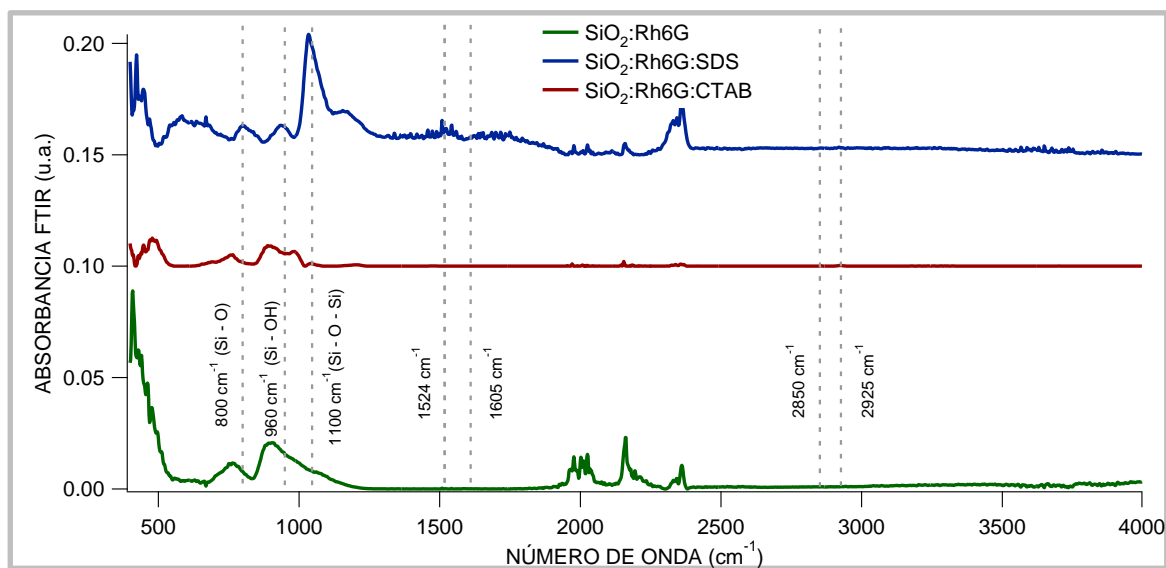


Figura 3.1 Espectros FT-IR que muestran los picos característicos de cada una de las moléculas orgánicas Rh6G, SDS y CTAB presentes en las muestras.

En la figura 3.1 se muestra los espectros FT –IR de Rh6G, CTAB y SDS, como una gráfica de absorbancia vs número de onda. Para la obtención de estos espectros se utilizó KBr como soporte. En los espectros se identifican los picos característicos de los enlaces correspondientes a estas moléculas, y que son susceptibles de ser monitoreados durante la fotodegradación, ya que dichos picos no se superponen unos con otros.

Los picos ubicados en  $2850\text{cm}^{-1}$  y  $2925\text{cm}^{-1}$  se deben a los surfactantes, y corresponden a las cadenas lineales de carbono que tanto el SDS como el CTAB contienen. En cambio, en el caso de Rh6G, se identificaron picos en  $1524\text{cm}^{-1}$  y  $1605\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los enlaces dobles de los átomos de carbono con átomos de nitrógeno, oxígeno o del mismo carbono (C=N, C=O, C=C) [20,21]. En los espectros se observan otros picos, sin embargo, estos no se consideran en el estudio, ya que se traslapan con otros picos.



**Figura 3.2** Espectros FT-IR donde se muestran los los picos característicos de las muestras SiO<sub>2</sub>:Rh6G, SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS y SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB en gráficas de absorbancia vs número de onda.

En la figura 3.2 se muestran los picos de absorción correspondientes exclusivamente a la matriz de SiO<sub>2</sub>, los cuales están ubicados en 800cm<sup>-1</sup>, 960cm<sup>-1</sup> y 1100cm<sup>-1</sup>, y corresponden a enlaces Si-O, Si-OH y Si-O-Si, respectivamente [22]. En los espectros FT-IR de la figura 3.2 no aparece una banda intensa cercana a los 3400cm<sup>-1</sup>, correspondiente a enlaces Si-OH, lo cual indica que el proceso de condensación en las películas prácticamente se llevó a cabo en su totalidad.

Es de destacar que la intensidad de los picos de absorbancia del SiO<sub>2</sub> es mucho mayor que la intensidad de los picos correspondientes a los enlaces de la Rodamina 6G (1524cm<sup>-1</sup> y 1605cm<sup>-1</sup>), lo que dificulta hacer un monitoreo particular de estos enlaces ante la exposición de las muestras a la luz. Sin embargo, como la concentración de moléculas CTAB es mayor que la concentración utilizada de las otras moléculas orgánicas, los picos correspondientes a la región hidrofóbica las moléculas CTAB son los únicos a los que se puede monitorear con una buena relación señal-ruido.

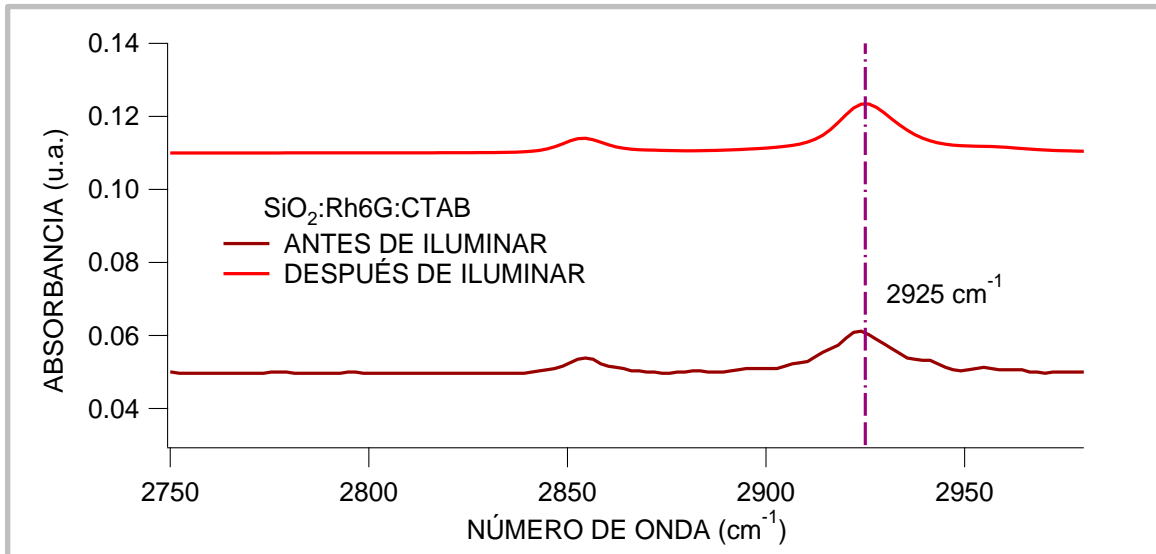


Figura 3.3 Revisión del pico ubicado en  $2925\text{cm}^{-1}$  en una gráfica absorbancia vs número de onda.

La figura 3.3 muestra los espectros FT -IR tomados a la película  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$  antes y después de ser iluminada con luz UV. El monitoreo se hace con el pico ubicado  $2925\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las cadenas lineales de C-C del surfactante. Después de iluminar la muestra, este pico no muestra diferencias en su intensidad, por lo que permite inferir que la iluminación hecha con luz UV no afecta a las cadenas lineales de C-C del surfactante.

### 3.4 Espectroscopia de Absorción óptica (AO) y Luminiscencia

Las propiedades ópticas que caracterizan a la Rodamina 6G se monitorearon por medio de espectroscopias de absorción óptica UV-Visible y de fotoluminiscencia. Los cambios en la intensidad de absorción o de emisión, se tomaron como indicativo de la pérdida o de la recuperación de las propiedades ópticas de la Rh6G inmersa en las películas de SiO<sub>2</sub>.

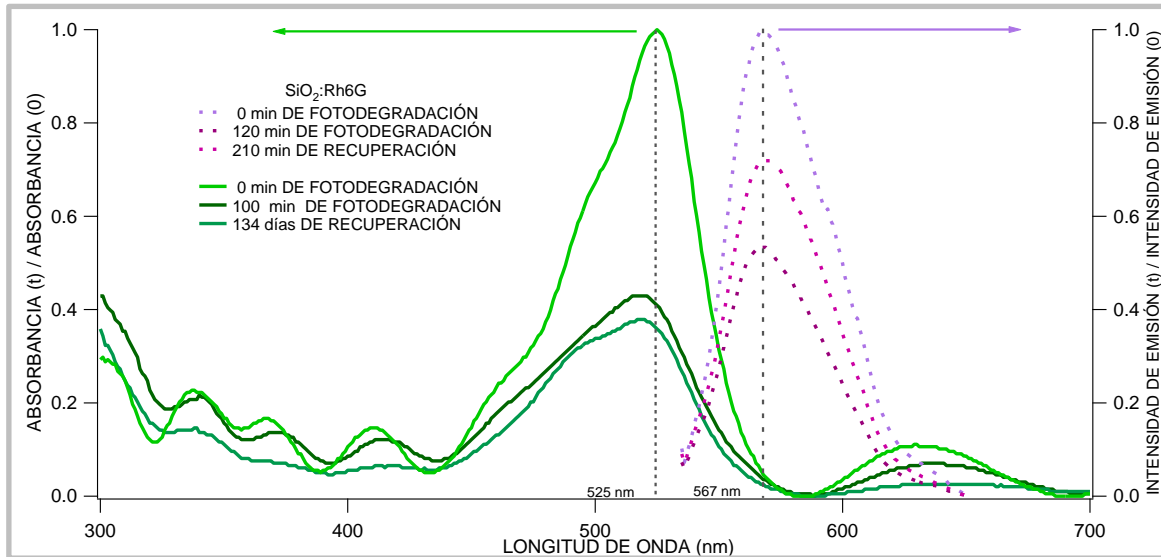


Figura 3.4 Espectros de absorción óptica (AO) y de emisión de la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G en los que se muestran el máximo absorción antes y después de iluminar con luz UV; y el máximo de emisión antes y después de ser iluminada con luz láser de 532 nm.

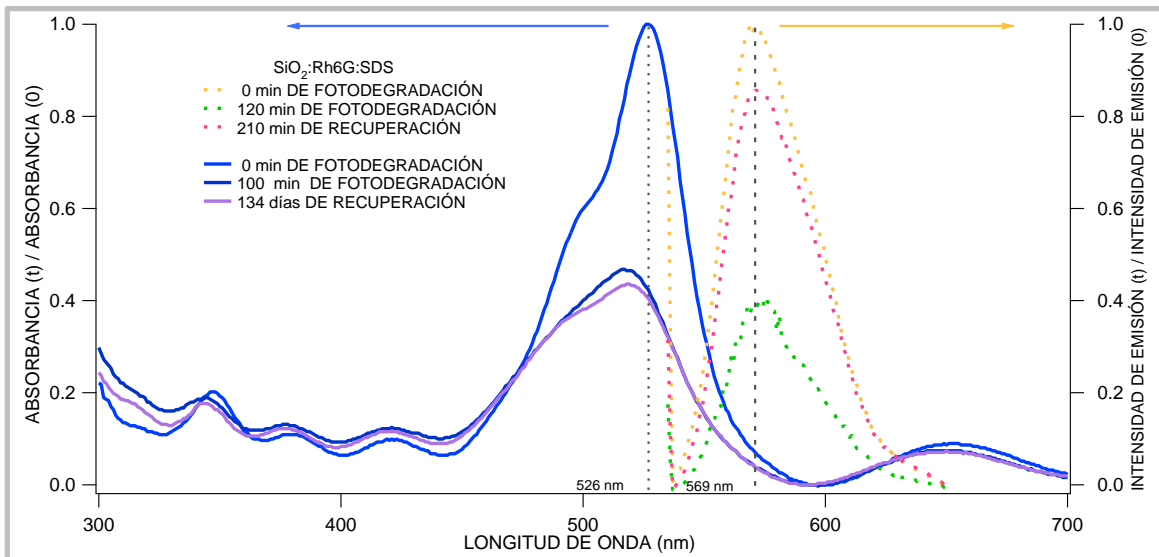
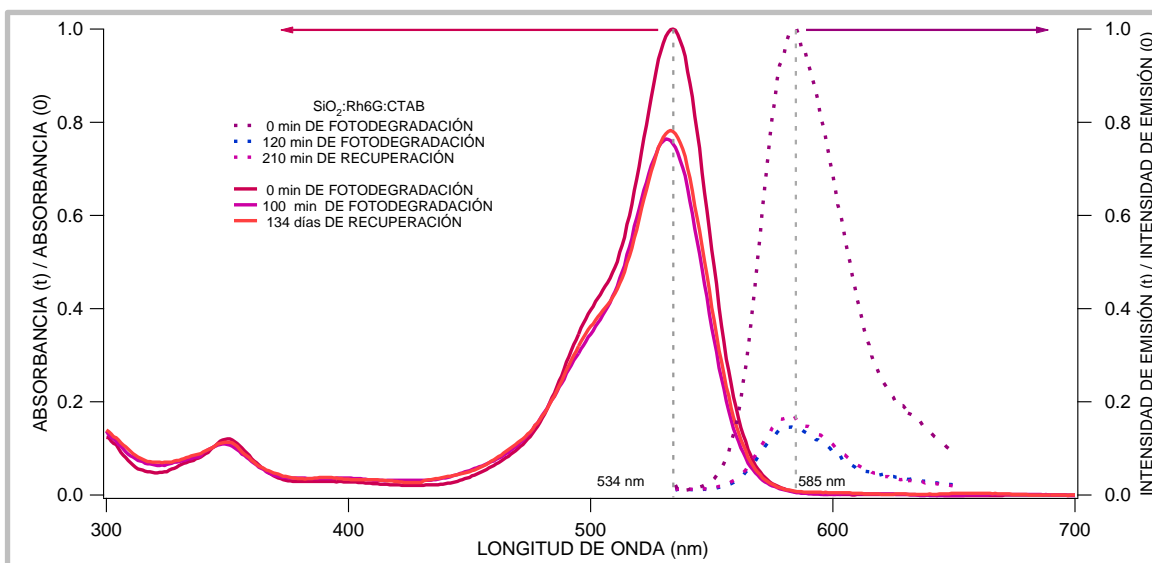


Figura 3.5 Espectros de absorción óptica (AO) y de emisión de la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS en los que se muestran el máximo absorción antes y después de iluminar con luz UV; y el máximo de emisión antes y después de ser iluminada con luz láser de 532 nm.



**Figura 3.6** Espectros de absorción óptica (AO) y de emisión de la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB en los que se muestran el máximo absorción antes y después de iluminar con luz UV; y el máximo de emisión antes y después de ser iluminada con luz láser de 532 nm.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se grafica la absorbancia relativa y la intensidad de emisión relativa como función de la longitud de onda para las muestras SiO<sub>2</sub>:Rh6G, SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS y SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB. La longitud de onda de excitación fue de 532 nm.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se pueden observar los porcentajes de absorción y de emisión relativa respecto a la absorción y emisión previas a la iluminación para cada una de las muestras, es decir, que los espectros que se muestran están normalizados.

Los máximos en la absorción óptica obtenidos antes de la iluminación, para las películas nanoestructuradas fueron ubicados a 534 nm para la película con CTAB, a 526 nm para la película con SDS, y en el caso de la película amorfa a 525 nm. La banda principal es debida a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  [21] de la molécula Rodamina 6G. Las diferencias en la posición de la banda principal obedecen a cambios en el ambiente local de la Rodamina 6G, provocados por los surfactantes. Sin embargo, es de destacar que los surfactantes no presentan bandas de absorción que se traslapen con la banda principal de la Rodamina 6G. El hombro cercano a los 500 nm que se observa en la banda principal es debido al estado de agregación de algunas de las moléculas de Rodamina 6G [21]. A longitudes de onda cortas la Rodamina 6G presenta una pequeña banda que se traslapa con bandas debidas a patrones de interferencia provocadas por que el espesor de la muestra es del orden de la longitud de onda de la luz, por lo que esta banda secundaria no es considerada en el análisis de los resultados.

Los espectros de emisión muestran que existe una degradación de las propiedades ópticas de la Rh6G, cuando las muestras se iluminan con luz láser de 532 nm, sin embargo, al igual que en los espectros de absorción óptica relativa, no hay un cambio en la posición de la banda tras la iluminación, por lo tanto la Rh6G no cambia su configuración molecular a otra configuración que también sea luminiscente, sino que sólo disminuye la intensidad con la que emite. Estos resultados implican que la Rodamina 6G se degradada al ser iluminada con luz láser de 532nm.

De estos mismos espectros se distingue que existe una recuperación tanto en la absorción óptica como en la intensidad de emisión de las películas cuando éstas se encuentran en la oscuridad, por lo que la degradación que ocurre en este caso no es del todo irreversible. En la referencia [25] se sugiere un mecanismo por medio del cual las moléculas tipo Rodamina, bajo iluminación y en presencia de oxígeno, cambian sus propiedades ópticas a partir de la modificación de sus enlaces  $\pi$ , como se muestra en la (figura 3.7). La referencia [26] propone que durante la ruptura del sistema de enlaces dobles conjugados se desprende el grupo  $(CH_2, CH_3)$  al interactuar bajo iluminación con el oxígeno ambiental. Este mecanismo provoca la ruptura del sistema de enlaces dobles conjugados, y en consecuencia la pérdida de absorción óptica y la disminución en la intensidad de emisión, debido a la modificación de los niveles energéticos de la molécula, como se representa en la (figura 3.8).

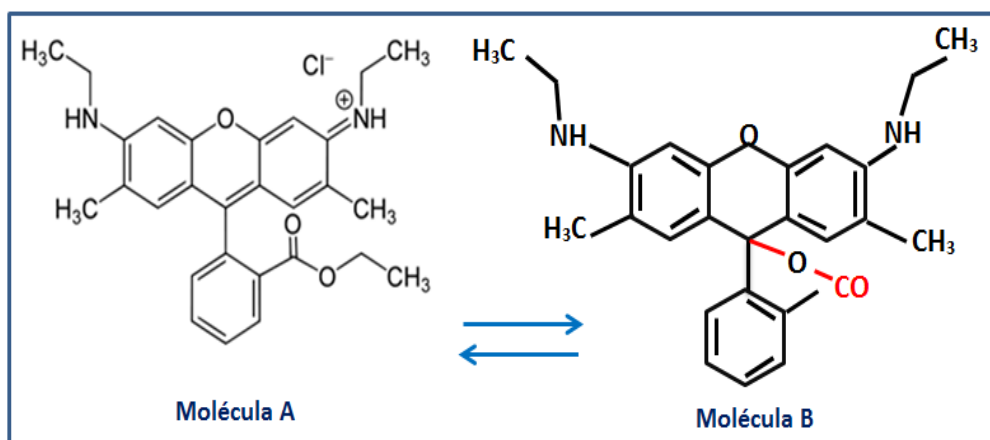
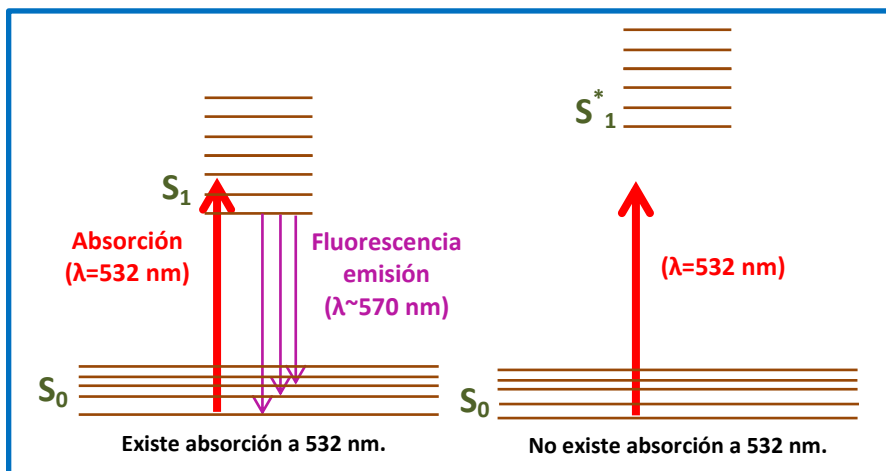


Figura 3.7 La molécula A representa a la Rodamina 6G con su sistema de enlaces dobles conjugados antes de ser iluminada. La molécula B representa a la Rodamina 6G después de la iluminación, con un sistema modificado de enlaces dobles conjugados.





**Figura 3.8** Diagrama de Jablonsky donde se esboza la pérdida de las propiedades ópticas de la Rodamina 6G durante la iluminación con luz láser de 532 nm.

La parte izquierda de la figura 3.8 esboza con un diagrama de Jablonsky que la molécula Rh6G presenta una excelente absorción y emisión antes de ser iluminada, es decir, que mantiene íntegras sus propiedades ópticas; en cambio, se aprecia la pérdida de las propiedades ópticas en la parte derecha de la figura, ya que la energía asociada a una longitud de onda de 532 nm no es suficiente para provocar transiciones electrónicas que den lugar a una absorción óptica intensa, y por lo mismo no hay emisión, es decir, existe una pérdida en las propiedades ópticas de la Rodamina 6G.

Los máximos que se observan en los espectros de absorbancia relativa y de intensidad de emisión relativa para cada una de las muestras (figuras 3.4, 3.5 y 3.6) se analizaron como función del tiempo de iluminación. Las gráficas de las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 permiten cuantificar el porcentaje de la pérdida de las propiedades ópticas de las muestras y la rapidez con que se fotodegradan.

En la figura 3.9 se grafican los máximos de absorción relativa de los espectros mostrados en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6. Las líneas punteadas indican la intensidad de las bandas de absorción después del tiempo de recuperación en la obscuridad. De la gráfica de la figura 3.9 se observa que cuando las películas son iluminadas con luz UV, éstas no presentan recuperación de sus propiedades ópticas, es decir, que la luz UV genera un daño irreversible en las moléculas Rh6G. De la figura 3.9 también se puede distinguir que la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB se degrada más lentamente que el resto de las películas.

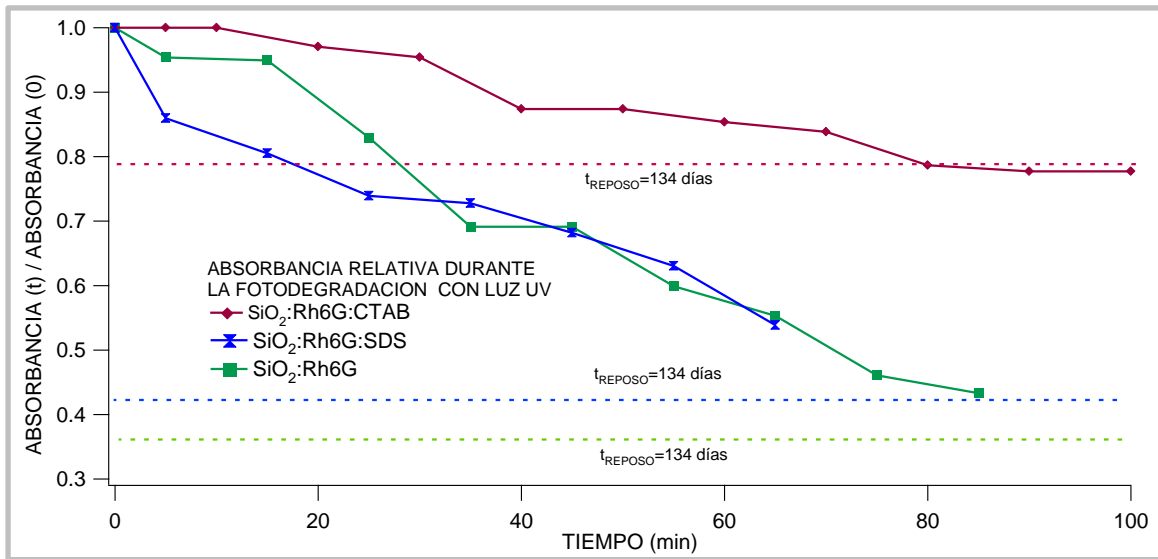


Figura 3.9 Gráfica de absorbanza relativa vs tiempo de iluminación con luz UV para cada una de las muestras. Las líneas punteadas indican la absorbanza relativa después de 134 días de reposo en la oscuridad.

La figura 3.10 exhibe un ajuste lineal a los datos de la figura 3.9. La pendiente de los ajustes determina cuantitativamente la rapidez de la fotodegradación en cada una de las películas, esto permite comparar la rapidez de la degradación entre las películas nanoestructuradas y amorfa. Los parámetros del ajuste se muestran en la tabla 3.4.

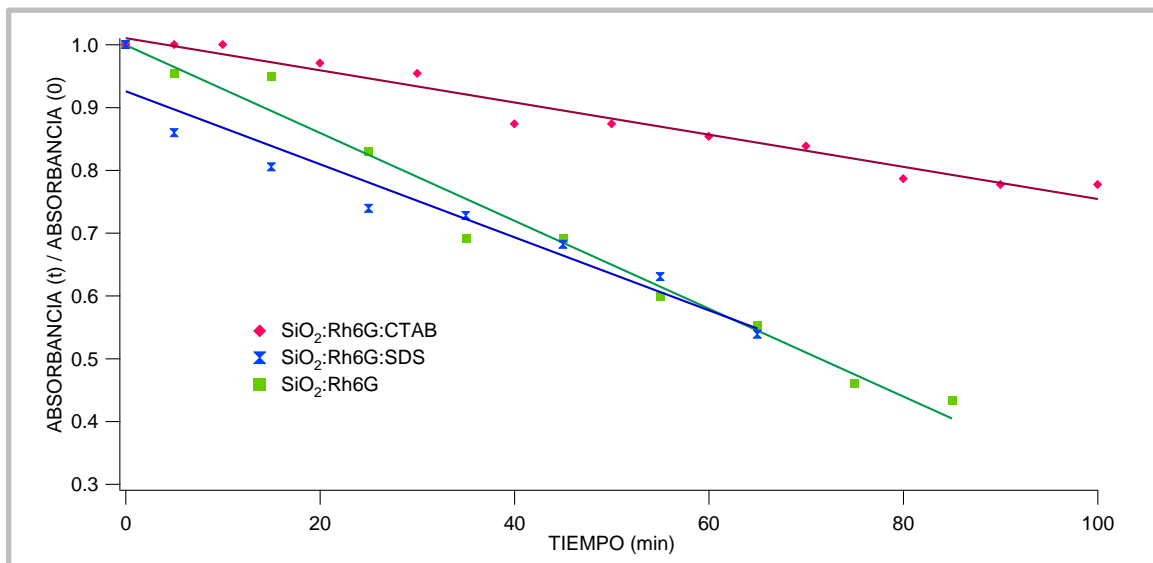


Figura 3.10 Gráfica de absorbanza relativa vs tiempo de iluminación con luz UV para cada una de las muestras. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales de los datos experimentales.

MUESTRA	$m$ (%/minutos)	$b$ (%)	Error ( $x^2$ )
SiO <sub>2</sub> :Rh6G	-0.0069	1	0.0037
SiO <sub>2</sub> :Rh6G:SDS	-0.0058	0.93	0.0007
SiO <sub>2</sub> :Rh6G:CTAB	-0.0025	1	0.0001
$y = b + mt$			

**Tabla 3.4** Parámetros obtenidos para los ajustes lineales mostrados en la figura 3.10 y es la absorbancia relativa y  $t$  el tiempo de iluminación.

Comparando los valores de cada una de las pendientes  $m$  se puede observar que la rapidez de degradación de la muestra amorfa es mayor a la que presentan las muestras nanoestructuradas. Lo que indica que los materiales nanoestructurados incrementan la estabilidad de las moléculas orgánicas ante distintos tipos de estímulos, en particular ante iluminación, como se ha llegado a sugerir en la literatura [15]. De hecho, la rapidez de fotodegradación en la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB es casi tres veces menor que en la película amorfa según la tabla 3.4.

Las graficas (3.4, 3.5 y 3.6) de absorbancia vs longitud de onda están normalizadas, por lo tanto podemos inferir directamente de ellas el porcentaje asociado a la pérdida de las propiedades ópticas, a través de observar los valores que corresponden a cada uno de los máximos de los espectros. También se puede leer directamente de los espectros un porcentaje cuantitativo de la recuperación, si es que las películas la presentan.

Por lo tanto, el porcentaje de fotodegradación calculado para la película de SiO<sub>2</sub>:Rh6G es de 57.1% después de 85 min de iluminación con luz UV. En el caso de la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS la fotodegradación es del 56.4%, pero con una mínima recuperación del 3.1% al mantenerla sin exposición a la luz. Y para la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:CTAB hay un 21.8% de fotodegradación, y una mínima recuperación del 2.2% al mantenerla sin exposición a la luz.

Así como en la figura 3.9 se grafica la absorción óptica de las películas como función del tiempo de iluminación con luz UV, en la figura 3.12 se grafica la intensidad de emisión de fluorescencia de las películas, a 570 nm, como función del tiempo de iluminación con luz láser de 532 nm. En la misma gráfica se puede observar un ajuste biexponencial hecho a la emisión como función del tiempo de iluminación, estos ajustes describen cuantitativamente la cinética de la fotodegradación a partir de una combinación lineal de dos funciones exponenciales, ya que una exponencial simple no describe adecuadamente a los datos, lo cual indica que posiblemente haya más de un proceso involucrado en la

pérdida de las propiedades ópticas de la Rh6G. En la tabla 3.5 se encuentran los parámetros del ajuste biexponencial para cada una de las películas.

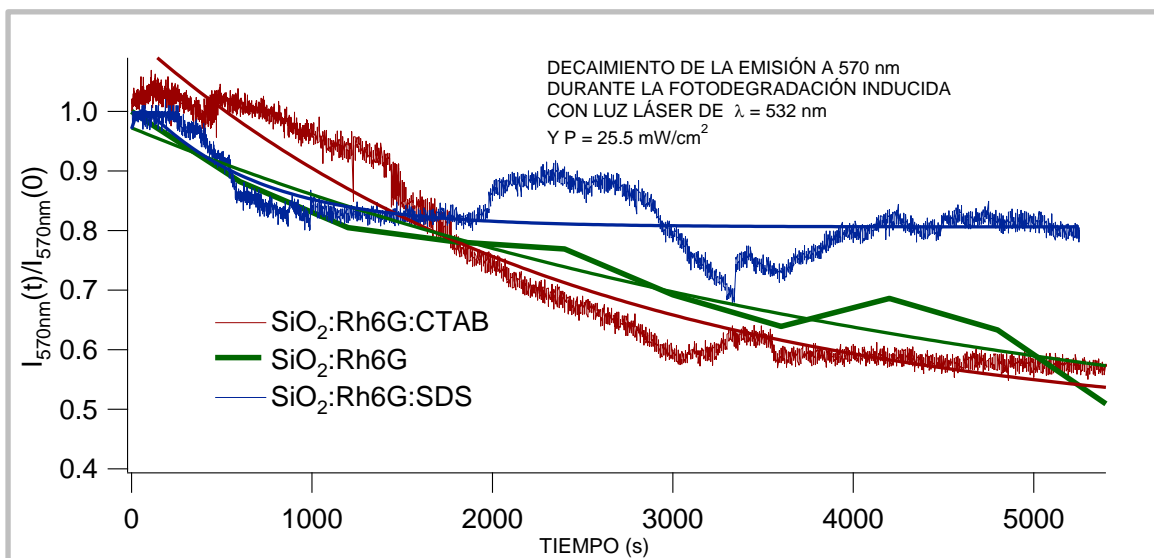


Figura 3.12 Gráfica de intensidad de emisión vs tiempo de iluminación con luz láser para cada una de las muestras. Las líneas continuas corresponden a ajustes biexponenciales realizados a los datos experimentales.

Muestra	k0(%/segundos)	k1(%/segundos)	k2(%/segundos)	k3(%/segundos)	k4(%/segundos)	Error (x <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> :Rh6G	0.0126	0.3570	0.0001	0.3108	0.0003	0.01256
SiO <sub>2</sub> :Rh6G:SDS	0.4639	0.3046	0.0004	0.3592	0.0004	8.29783
SiO <sub>2</sub> :Rh6G:CTAB	0.8061	0.2256	0.0016	-0.0611	0.0298	8.85171

$$y = k_0 + k_1 * \exp(-k_2 * t) + k_3 \exp(-k_4 * t)$$

Tabla 3.5 Parámetros obtenidos para el ajuste biexponencial mostrado en la figura 3.12 y es la intensidad de emisión relativa y t es el tiempo de iluminación.

A diferencia de cómo se comportó la película SiO<sub>2</sub>:Rh6G:SDS cuando fue iluminada con luz UV, cuando se ilumina con luz láser de 532nm la fotodegradación fue todavía menor a tiempos largos y, a su vez, la muestra que contiene CTAB presenta una mayor fotodegradación a tiempos largos pero una menor fotodegradación a tiempos cortos. Esto implica que los procesos involucrados con luz UV y luz láser son diferentes, lo cual es de esperarse ya que la luz UV es más energética que la luz de 532nm, y su interacción con las películas y la atmósfera que las rodea es distinta. Incluso en el caso de la iluminación con luz de 532 nm existe una recuperación, como se muestra en las (figuras 3.4, 3.5 y 3.6). Pero es de notar que las muestras nanoestructuradas siempre aumentan la fotoestabilidad de la Rh6G, de hecho, los parámetros  $k_2$  y  $k_4$  del ajuste biexponencial indican que la fotodegradación en las muestras nanoestructuradas se detiene más rápidamente que en el caso de la muestra amorfa.

En la gráfica de la (figura 3.13) la gráfica se pueden observar los ajustes lineales para la recuperación de la intensidad de emisión de la Rodamina 6G, después de que las películas fueran iluminadas durante 3.5 horas. En la tabla 3.6 se encuentran los parámetros de ajuste usados en la gráfica de la (figura 3.13). Los valores de los parámetros indican que la película amorfa se recupera más lentamente que las películas nanoestructuradas con SDS, pero más rápidamente que las películas nanoestructuradas con CTAB. Este tipo de recuperación ha sido sugerido en la literatura para otros materiales similares, aunque todos ellos amorfos [25,22].

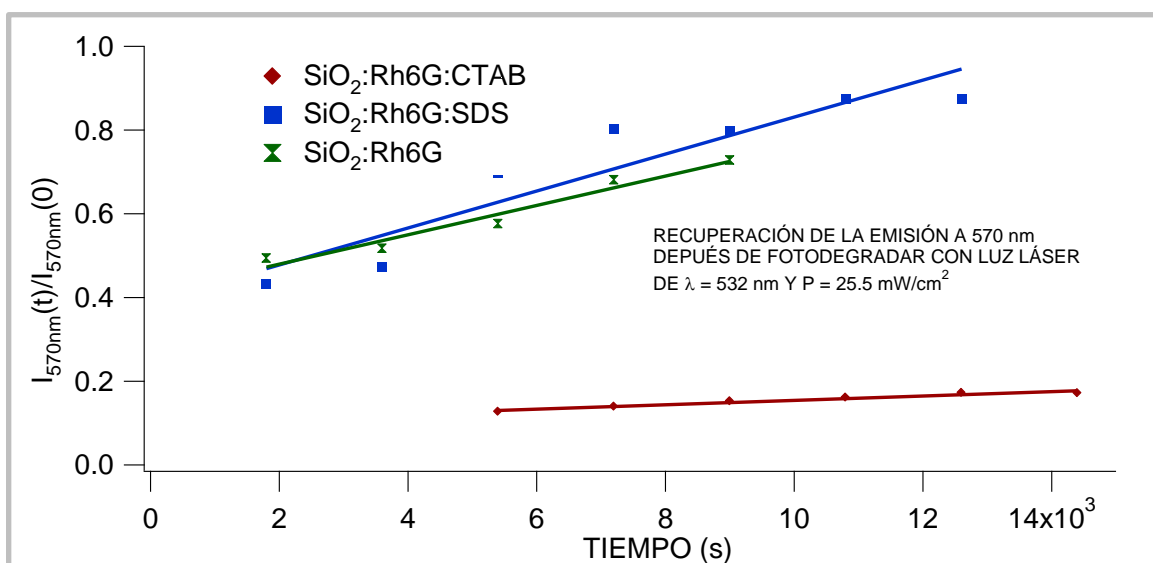


Figura 3.13 Gráfica de intensidad de emisión vs tiempo de recuperación para cada una de las muestras. Las líneas continuas corresponden a los ajustes lineales realizados a los datos experimentales.

MUESTRA	$m$ (%/minutos)	$b$ (%)	Error ( $\chi^2$ )
SiO2:Rh6G	$4.42 \times 10^{-6}$	0.40963	0.00167
SiO2:Rh6G:SDS	$3.507 \times 10^{-5}$	0.38935	0.02566
SiO2:Rh6G:CTAB	$5.23 \times 10^{-6}$	0.10197	0.00008
$y = b + mt$			

Tabla 3.6 Parámetros obtenidos para los ajustes lineales mostrados en la figura 3.13, donde  $y$  es la intensidad de emisión relativa y  $t$  el tiempo de recuperación.

En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan los espectros de emisión relativa correspondiente a cada una de las distintas muestras. Esta emisión es porcentual entre las muestras debido a que los espectros están normalizados respecto al espectro obtenido antes de degradar cada una de las muestras. Los espectros de emisión muestran que existe una degradación de la Rh6G, sin embargo, al igual que en los espectros de absorción óptica relativa, no hay un cambio en la posición de la banda por lo tanto la Rh6G no cambia su configuración molecular a otra luminiscente, sino que sólo disminuye la intensidad con la que emite.

Estos resultados implican que la Rodamina 6G es degradada al ser iluminada con luz láser de 532nm. Sin embargo, de estos mismos espectros se distingue que existe una recuperación en la intensidad de emisión de las películas cuando éstas se encuentran en la oscuridad, por lo que la degradación que ocurre en este caso no es del todo irreversible. De hecho, en la muestra  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G}$  existe una recuperación del 72.4% después de iluminarse con luz láser de 532 nm, para la muestra de  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:SDS}$  su emisión indica una recuperación del 85.6% , y en el caso de la muestra  $\text{SiO}_2\text{:Rh6G:CTAB}$  presenta 2.98% de recuperación.

Como se mencionó anteriormente la rapidez de fotodegradación de las moléculas Rodamina 6G inmersas en las películas puede obedecer a procesos distintos, cada uno con una rapidez diferente. Se proponen tres diferentes mecanismos por los cuales las películas nanoestructuradas modifican la rapidez de fotodegradación, aumentando la fotoestabilidad de la Rh6G. En base a los resultados presentados en este trabajo y a los mecanismos que se proponen a continuación se podrá realizar trabajo futuro que determine su influencia particular en el aumento de la fotoestabilidad.

Los mecanismos por los cuales las películas nanoestructuradas mejoran la fotoestabilidad de las moléculas Rh6G se basan en la formación de “barreras de difusión”, “pantallas electrostáticas” y “trampas de carga eléctrica”, como se explica a continuación:

En el caso de las “barreras de difusión” las moléculas de  $\text{O}_2$  y las moléculas fotoionizadas que pudieran interactuar con la Rh6G [27], acelerando su fotodegradación, no encuentran un camino libre hacia las moléculas Rh6G en las películas nanoestructuradas [28], tal y como se esquematiza en la figura 3.14. Es más, los poros de las películas nanoestructuradas están abiertos en los cantos y no en su superficie, cosa que sí ocurre en las películas amorfas, haciendo más difícil el ingreso de oxígeno a las películas [29].

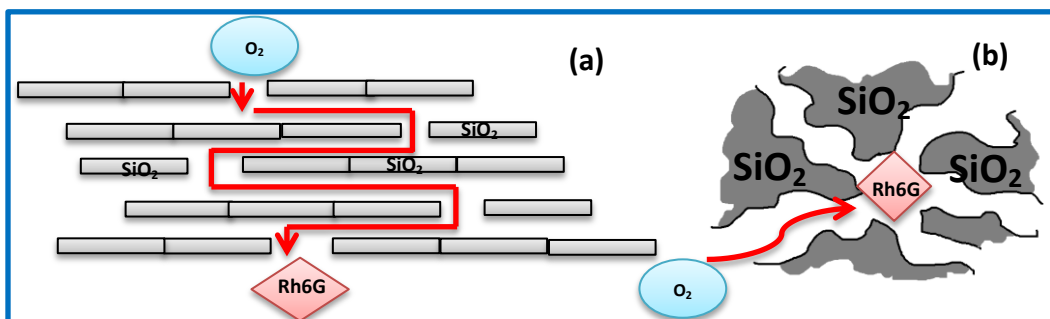


Figura 3.14 En el esquema (a) se observa del proceso por el cual la distribución geométrica de las nanoestructuras dificulta la interacción de moléculas de  $\text{O}_2$  o de moléculas ionizadas con las moléculas de Rodamina 6G bajo iluminación. En cambio en el esquema (b) se observa como le es más fácil el camino de oxígeno para interactuar con la molécula Rh6G.

En el caso de las “trampas de carga eléctrica”, la región hidrofílica de los surfactantes iónicos atrae electrostáticamente a las moléculas fotoionizadas que pudieran interactuar con la Rh6G, antes de que lleguen a ésta. Este proceso se esquematiza para los surfactantes CTAB y SDS en la figura 3.15.

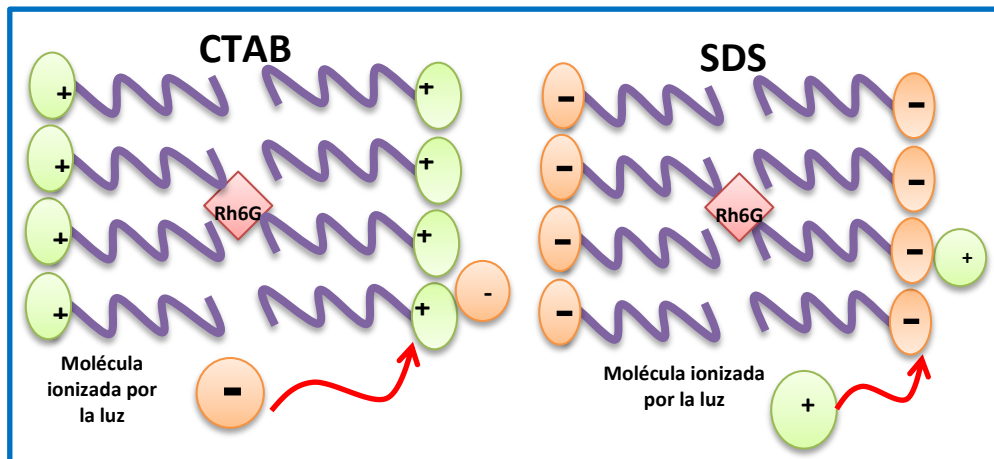


Figura 3.15 Esquema del proceso por el cual las cargas de las regiones hidrofílicas atraen electrostáticamente a moléculas ionizadas que pudieran degradar a la molécula Rh6G bajo iluminación.

En el caso de las “pantallas electrostáticas”, la región hidrofílica de los surfactantes iónicos repele electrostáticamente a las moléculas fotoionizadas que pudieran interactuar con la Rh6G, antes de que lleguen a ésta. Este proceso se esquematiza para los surfactantes CTAB y SDS en la figura 3.16.

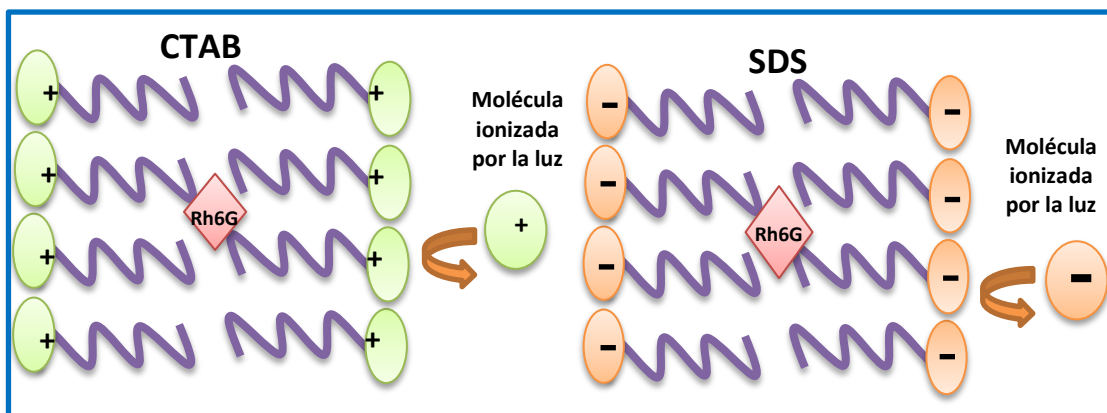


Figura 3.16 Esquema del proceso por el cual las cargas de las regiones hidrofílicas repelen electrostáticamente a moléculas ionizadas que pudieran degradar a la molécula Rh6G bajo iluminación.

# Conclusiones

---

- La Difracción de Rayos X permitió determinar las estructuras nanométricas formadas por la autoorganización de los surfactantes en las películas. En el caso del CTAB indica la formación una estructura hexagonal 2-D con parámetro de red de 3.8 nm y en el caso del SDS indica la formación de una estructura lamelar 1-D con parámetro de red de 3.8 nm también.
- Por MEB se determinaron los espesores de las películas, los cuales resultaron del orden de micras, se observó la alta homogeneidad de las mismas.
- Con los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia infrarroja se determinó que la región hidrofóbica de los surfactantes no se altera después de iluminar las películas. Sin embargo, no fue posible determinar el efecto neto de los surfactantes en los cambios de la fotoestabilidad de las moléculas de Rodamina 6G, debido a que el espectro de la matriz de las películas oculta información de los enlaces de las moléculas orgánicas. A partir de estos resultados se propone realizar un cambio de matriz que permita dar seguimiento a los enlaces de los surfactantes durante el proceso de fotodegradación.
- De los resultados obtenidos a partir de la absorción óptica de las muestras y de sus espectros de fotoluminiscencia resulta evidente que el uso de surfactantes en la preparación de las películas nanoestructuradas puede aumentar la fotoestabilidad de la Rh6G, sin embargo, depende del proceso involucrado en la fotodegradación (por ejemplo, no resulta igual iluminar las películas con luz de 254 nm que con luz de 532 nm).
- Se detectó una recuperación de las propiedades ópticas de la Rodamina 6G en las películas nanoestructuradas después de la iluminación. La protección de los colorantes láser a partir de una matriz inorgánica, transparente y nanoestructurada es una estrategia ideal para que los colorantes aumenten su fotoestabilidad.
- La importancia de los resultados obtenidos en este trabajo radica en el aumento de la estabilidad del colorante láser Rh6G durante la iluminación, lo cual tiene implicaciones tecnológicas en la construcción de láseres entonables y en recubrimientos destinados a incrementar la eficiencia en celdas solares.



# REFERENCIAS

---

- [1] Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics. Reverté. 6ª Edición (1997).
- [2] Marcelo Alonso, Eduard Finn. Física Vol.III Fundamentos Cuánticos y Estadísticos Fondo Educativo Interamericano (1979).
- [3] A. Heredia, L. Lazos, R. Velázquez, J.L. Ruvalcaba-Sil y L. Bucio. Estudio por difracción de rayos X de algunas sustituciones iónicas en la estructura de la hidroxipatita, en: G. Castellano, J.A. Riveros, H.J. Sánchez, G. Stutz y J. C. Trincavelli (eds.) Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X, Vol X: Anales del VI Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X, SARX'98, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina 205-208, (2000).
- [4] Gilberto W. Castellan. Fisicoquímica. Pearson Educación. 2ª Edición (1974).
- [5] Alberto Requena. Jose Zuñiga. "Espectroscopia". Pearson Prentice Hall (2004).
- [6] Charles P. Pooler Jr. Franck J. Owens. "Introducción a la Nanotecnología". Reverte. (2007).
- [7] Gilberto W. Castellan. Fisicoquímica. Pearson Educación. 2ª Edición (1974)
- [8] J. Gonzales-Hernandez, J.F. Pérez-Robles. "Vidrios SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel". Superficies y Vacío, 11, 1 (2000).
- [9]. Alvarado J. Procesamiento y caracterización de recubrimiento híbridos cerámico-polímero, Tesis Doctorado, CINVESTAV, (2007).
- [10]. C. J. Brinker, in; Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, G. W. Sherer (USA, California, 1990).
- [11]. García O., Costela A., Gómez C., Sastre R., Bol. Soc. Esp. V, 43, 331 (2004).
- [12]. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet and S. Ravaine, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 78, 284, (2006).
- [13] L. E. Scriven. "Physics and applications of dip coating". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121, 717 (1988).

- [14] Jose M. Abella. "Laminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones". CSIC. (2003)
- [15] Dietrich Meyerhofer. "Characteristics of resist films produced by spinning". RCA Laboratories. David Sarnoff Research Center. Princeton. New Jersey 08540 3993 (1978).
- [16] R.B.Schaefer, C.R. Willis. "Quantum-mechanical theory of the organic-dye laser". Phys. Rev. A **13**, 1874 (1976).
- [17] A. Dubois., M. Canva, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot. "Photostability of dye molecules trapped in solid matrices". Applied Optics **35**, 3193 (1996).
- [18] Luis A. Morales. "Estudio del proceso de transferencia de calor en nanofluidos". FIM. Barraquilla (2012).
- [19] Michael H. Huang, Francisca Kartono, Bruce Dunn, Jeffrey I. Zink, Guadalupe Valverde, Jorge García. "Hexagonal to Lamellar Mesosstructural Changes in Silicate Films Caused by Organic Additives". Chem. Mater. **14**, 5153 (2002).
- [20] R.B.Schaefer, C.R. Willis. "Quantum-mechanical theory of the organic-dye laser". Phys. Rev. A **13**, 1874 (1976).
- [21] Y. Li, L.-J. Ding, Y.-K. Gong, K. Nakashima. Photoluminescent properties of Rhodamine 6G in the nanoaggregates of poly(ethylene oxide)-*b*-polymethacrylate in aqueous solutions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **161**, 125 (2004).
- [22] Tessy López, José L Bata-García, Dulce Esquivel, Emma Ortiz-Islas, Richard, Gonzalez, Jorge Ascencio, Patricia Quintana, Gerko Oskam, Fernando J Álvarez-Cervera, Francisco J Heredia-López, José L Góngora-Alfaro. "Sol-Gel silica-dopamine reservoirs for controlled drug release in the central nervous system". International Journal of Nanomedicine, **6**, 19 (2011).
- [23] Juan R. Sánchez-Valencia, Francisco J. Aparicio, Juan P. Espinós, Agustín R. Gonzalez-Elipse and Angel Barranco. "Rhodamine 6G and 800 J-heteroaggregates with enhanced acceptor luminescence (HEAL) adsorbed in transparent SiO<sub>2</sub> GLAD thin films". Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 7071 (2011).
- [24] Natnael B. Embaye, a, Shiva K. Ramini, b, and Mark G. Kuzyk. "Mechanisms of reversible photodegradation in disperse orange 11 dye doped in PMMA polymer". J. Chem. Phys. **129**, 054504 (2008).
- [25] Nobuaki Negishi, Mutsuko Fujino, t Hiromi Yamashita, Marye Anne Fox, and Masakazu Anpo. "Photophysical Properties and Photochemical Stability of Rhodamine B

Encapsulated in SiO<sub>2</sub> and Si-Ti Binary Oxide Matrices by the Sol-Gel Method". *Langmuir*. **10**,1772 (1994).

[26] Keisuke Aoki, Masahiro Matsuda, Daisuke Yamamoto, Yasuhiro Abe, Shinya Akutsu, Koichi Fujita, Kazutaka Doi and Masami Kobayashi. "Photostabilization of Rhodamine 6G in acetone by  $\beta$ -carotene and *t*-butyl hydroxyanisole." *Photomedicine and Photobiology*, **33**,59 (2011).

[27] Timothy V. Duncan. "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors." *Journal of Colloid and Interface Science* **363**, 1 (2011).

[28] Patrick Wilhelm, Dietmar Stephan "Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nano-spheres" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **185**, 19 (2007).

[29] Myungkoo Suh, Ho-Jin Lee, Jin-Young Park, U-Hwang Lee, Young-Uk Kwon and Deug Joong Kim. "A Mesoporous Silica Thin Film as Uptake Host for Guest Molecules with Retarded Release Kinetics" *ChemPhysChem* **9**, 1402 (2008).