



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estudio de la Luminiscencia en películas  
nanoestructuradas de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  y películas  
nanoestructuradas de  $\text{PMMA:DR1}$ , como función de la  
orientación dipolar por Efecto Corona**

**TESIS**  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**FISICA**  
PRESENTA  
**LAURA ANGÉLICA ROMERO MIRANDA**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. JORGE ALFONSO  
GARCÍA MACEDO**

**2007**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 del Jurado	
1. Datos del alumno	
Apellido paterno	Romero
Apellido materno	Miranda
Nombre(s)	Laura Angélica
Teléfono	57500540
Universidad Nacional Autónoma de México	Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias	Facultad de Ciencias
Carrera	Física
Número de cuenta	96024689
2. Datos del tutor	
Grado	Dr.
Nombre(s)	Jorge Alfonso
Apellido paterno	García
Apellido materno	Macedo
3. Datos del sinodal 1	
Grado	Dr.
Nombre(s)	Ramiro
Apellido paterno	García
Apellido materno	García
4. Datos del sinodal 2	
Grado	M. en C.
Nombre(s)	Ricardo Martín
Apellido paterno	Hernández
Apellido materno	Flores
5. Datos del sinodal 3	
Grado	Dra.
Nombre(s)	María Guadalupe
Apellido paterno	Valverde
Apellido materno	Aguilar
6. Datos del sinodal 4	
Grado	M. en C.
Nombre(s)	José Alejandro
Apellido paterno	Jiménez
Apellido materno	Hernández
7. Datos del trabajo escrito.	
Título	Estudio de la Luminiscencia en películas nanoestructuradas de SiO <sub>2</sub> :DR1 y películas nanoestructuradas de PMMA:DR1, como función de la orientación dipolar por Efecto Corona
Número de páginas	95 p
Año	2007

*“Lo conocido es finito, lo desconocido infinito; desde el punto de vista intelectual estamos en una pequeña isla en medio de un océano ilimitado de inexplicabilidad. Nuestra tarea en cada generación es recuperar algo más de tierra.”*

*T.H. Huxley*

*“Soy de los que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un sabio en su laboratorio no es solamente un teórico, es también un niño colocado ante los fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas. No creo que peligre en nuestro mundo la desaparición del espíritu de aventura. Si veo a mi alrededor algo vital es precisamente este espíritu de aventura que parece indisociable y que, claro está, se halla emparentado con la curiosidad”*

*Marie Curie*

*“Lo mas bello que podemos experimentar es el misterio de las cosas”*

*Albert Einstein*

Agradecimientos.

Quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México ya que a través del Instituto de Física, la Facultad de Ciencias, y el Colegio de Ciencias y Humanidades (CCH Azcapotzalco), se me permitió obtener una formación de alta calidad y conocer grandes hombres y mujeres que hacen de ésta, mi querida Universidad, nuestra Máxima Casa de Estudios.

Agradezco a mi asesor y director de Tesis, Dr. Jorge Alfonso García Macedo no solo por dirigirme en este trabajo, también por brindarme su apoyo, paciencia y confianza durante todo este tiempo.

A mi comité sinodal por enriquecer con sus valiosos comentarios este trabajo.

Muy en especial a la Dra. Ma. Guadalupe Valverde, con quien tuve oportunidad de compartir momentos muy agradables en el laboratorio, por sus consejos y orientación en la realización de este proyecto, y por ser para mí, un ejemplo de dedicación y orden en su trabajo

Al Dr. Alfredo Franco por los conocimientos aportados para mejorar este trabajo, y por las innumerables veces que me brindó su ayuda de distintas maneras.

Finalmente, a todos mis maestros, quienes sembraron en mí la semilla del conocimiento, la dedicación y el amor al estudio.

Dedicatoria.

Quienes me conocen sabrán que este documento significa para mí mucho más que años de trabajo y con mucho más aún, un mero trámite que me avale como profesionalista y espero, futura investigadora. Detrás de éste, se encuentra la ilusión de toda una vida; la materialización de un sueño, que en muchos momentos sentí tan lejano y casi imposible; el símbolo de la culminación de una etapa muy especial en mi vida; y por supuesto, todo el amor de mis seres queridos. Durante este período, mi vida estuvo llena de alegrías, tristezas, logros, angustias, reflexiones y muchas pruebas, algunas más difíciles que otras, pero sin duda éstas fueron las que más contribuyeron a forjarme un carácter, porque finalmente alcanzar nuestras metas en la vida es el fruto de perseverancia, fuerza y convicción.

Con todo mi cariño y profundo agradecimiento dedico este trabajo:

MUY EN ESPECIAL A MI MADRE, PORQUE SIN ELLA ESTE SUEÑO NO HUBIERA SIDO POSIBLE. Porque con su ejemplo de honestidad, integridad, responsabilidad y fuerza, hizo de mí la mujer que ahora soy. Su cariño, su aliento y sus esfuerzos extraordinarios me mantuvieron siempre adelante nunca permitiéndome claudicar y aunado a ello, no bastándole cumplir con su misión, me dio una muestra más de su amor incondicional, al convertirse en una segunda madre para mi hija. Gracias Mamá, por ti y para ti.

A mi princesa por sus inagotables besos y abrazos en los momentos más difíciles y porque en definitiva cuando se tiene alguien por quién luchar es mucho más fácil levantarse y salir adelante. Gracias hija, porque tu presencia en mi vida le dio un nuevo sentido a ésta y descubrió ante mí, el reto más hermoso que pueda tener en mi existir. TE AMO MI PEQUEÑA TRAVIESA.

A mi padre por todo su cariño, apoyo y confianza, pero principalmente por su ejemplo, porque sin duda mi experiencia escolar en muchos sentidos siempre fue un intento de acercarme a la figura de mi ídolo de antaño.

A mis hermanos, Martha Beatriz y Jorge David por su apoyo, amistad, alegría, hermosos recuerdos de infancia y porque son una parte importante en mi vida.

Familia, lo logramos.

Con cariño muy especial también, a Gonzalo Gutierrez, por las muchas cosas que compartimos: sueños, familias, amistades y hasta una que otra locura. Gracias por el apoyo, la confianza, las palabras de aliento, por todas las cosas bellas de las que me hiciste una verdadera privilegiada y porque antes que cualquier cosa te convertiste en un verdadero amigo. Le agradezco a la vida por cruzarte en mi camino ya que lo que tu existencia implica en mi corazón no lo cambiará el tiempo, la distancia ó la vida misma.

A mi querido amigo Manuel Zepahua por estar conmigo siempre en los momentos difíciles. Eres muy especial para mí, gracias por tu apoyo incondicional

A mi querida amiga Joana Castro por su gran amistad y por tenderme la mano cuando más lo necesitaba. Te quiero mucho amiga

A mi súper amigo Juan Luís por compartir conmigo ideas y discusiones tan amenas ( por cierto, los grabados en las granos de sal eran para abajo! ó no?!).

A todos mis queridísimos amigos y compañeros de la carrera, por tantos momentos especiales y experiencias, que definitivamente, cambiaron mi visión del mundo.

A mis familiares de Uruapan que tanto quiero, mi tío Javier, Patricia, Lucia, Julio, Sergio y sus respectivas familias, en especial a mi primo Héctor Izanaguí, y muy en particular a dos fuentes de inspiración, mi abuelita Aurora quien siempre fue para mí un ejemplo de carácter, disciplina y esperanza; y a la Ing. Ma. Dolores Romero por quien siento una profunda admiración y respeto por su profesionalismo e independencia.

A mis tías María, Isabel y Mercedes por sus consejos y apoyo. A mi prima Lorena por ser amiga, hermana y compartir conmigo una etapa importante en mi vida

A mi padrino, el Ing. Antonio Aranda y a la memoria de mi querida madrina Marta Beatriz Airada, quienes me brindaron siempre su inigualable cariño. A la familia Palacios Ramírez, muy en especial al Ing. Andrey Palacios por sus ánimos, pero sobretodo por creer en mí.

A todas las personas que sin duda formaron parte de mi crecimiento tanto profesional como personal. Mil gracias!

Finalmente, a Dios, porque en definitiva solo su existencia justifica el que yo este colmada de bendiciones

## ÍNDICE

	Página
<b>Índice</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	2
<b>Capítulo 1. Marco Teórico</b> .....	4
1.1 Muestras.....	5
1.1.1 Proceso Sol-Gel.....	5
1.1.2 Técnica de Inmersión ó Dip-Coating.....	8
1.1.3 Colorantes Láser.....	9
1.1.3.1 Estructura Molecular DR1.....	11
1.1.4 Películas delgadas nanoestructuradas.....	11
1.1.4.1 Películas delgadas nanoestructuradas con SDS y CTAB.....	15
1.2 Absorción óptica.....	17
1.3 Tratamiento de polarización : Efecto Corona.....	20
1.4 Luminiscencia.....	24
<b>Capítulo 2. Desarrollo Experimental</b> .....	27
2.1 Dispositivo de Polarización.....	28
2.2 Equipo de Absorción óptica.....	29
2.3 Equipo de Luminiscencia.....	31
2.4 Método Experimental.....	32
<b>Capítulo 3. Resultados, Análisis y Conclusiones</b> .....	34
3.1 Películas delgadas nanoestructuradas de SiO <sub>2</sub> :DR1.....	35
3.1.1 Película de SiO <sub>2</sub> :DR1 en su fase amorfa.....	36
3.1.2 Película de SiO <sub>2</sub> :DR1 en su fase lamelar (SDS).....	42
3.1.3 Película de SiO <sub>2</sub> :DR1 en su fase tubular (CTAB).....	48
3.2 Películas delgadas nanoestructuradas de PMMA:DR1.....	54
3.2.1 Película de PMMA:DR1 en su fase amorfa.....	54
3.2.2 Película de PMMA:DR1 en su fase lamelar (SDS).....	60
3.2.3 Película de PMMA:DR1 en su fase tubular (CTAB).....	66
3.3 Análisis de Resultados.....	72
3.4 Conclusiones.....	89
<b>Apéndice</b> .....	91
A1. Cálculo de Incertidumbres.....	92
<b>Referencias</b> .....	94

## Introducción

En la actualidad existe un gran interés por los dispositivos ópticos, los cuales vislumbran una prometedora ventaja sobre los electrónicos, en los ámbitos de las telecomunicaciones, almacenamiento y procesamiento de datos, etc. De este modo, en las últimas dos décadas se han realizado una gran cantidad de esfuerzos e investigaciones en la búsqueda de nuevos materiales con propiedades ópticas interesantes. En particular, se ha desarrollado un interés especial por materiales con propiedades ópticas no lineales (ONL materials) tales como: rectificación óptica, generación óptica de armónicos, mezcla de frecuencias, autoenfoco de luz, etc.

Los materiales ONL más comúnmente usados hasta ahora son los cristales inorgánicos y los compuestos semiconductores, debido a que tienen buenas propiedades ópticas, grandes no linealidades, son resistentes y presentan una gran estabilidad estructural, no obstante, tienen un costo de fabricación muy elevado<sup>[1]</sup>. Una de las rutas alternativas ante tal problemática, la presentan los sistemas de colorantes orgánicos en matrices sólidas.

Los colorantes orgánicos se han utilizado desde la década de los setenta como fuentes de radiación óptica coherente entonable, es decir, como fuentes de acción láser. Estos colorantes láser se caracterizan por tener una alta eficiencia cuántica, flexibilidad en la fuente de bombeo, un gran ancho de banda de emisión (es decir, con una selección de colorantes apropiados se puede cubrir la región espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (aprox. 350 nm a 1100 nm)), etc. Además, bajo ciertas condiciones se ha encontrado que también poseen propiedades ópticas no lineales.

Uno de los principales retos ha sido la búsqueda de materiales en los que se puedan incorporar tales moléculas de colorante sin que se afecten sus propiedades ópticas, por lo tanto estos materiales deben reunir las siguientes características: ser transparentes a la región visible del espectro; deben sintetizarse a temperatura menor a la que las moléculas sufran daño, ya que las moléculas orgánicas se degradan a temperaturas elevadas; y deben presentar una fase líquida a temperatura ambiente para poder formar distintos tipos de materiales. Ante tales exigencias, los óxidos vítreos sintetizados por la técnica de sol-gel, que es un proceso realizado a temperatura ambiente, y los polímeros orgánicos, son los mejores prospectos.

Por otro lado, en años recientes los materiales nanoestructurados sintetizados por la vía de polimerización de especies tanto orgánicas como inorgánicas, alrededor de un patrón de estructura, han sido objeto de una extensa investigación<sup>[2]</sup>. Esta nueva generación de materiales nanoestructurados promete tener una diversidad de aplicaciones tales como catálisis, filtración, separación química, obtención de efectos físicos específicos, como lo son la dureza ó la lubricación; y por supuesto, y es éste el contexto en el que se sitúa el presente trabajo: la elaboración de matrices sólidas para colorantes orgánicos, cuyas características estructurales puedan optimizar sus propiedades químicas, mecánicas, térmicas y ópticas.

Una vez elaborados tales materiales, el siguiente paso ha sido estudiar las propiedades físicas de este conjunto de moléculas con propiedades ópticas especiales que interactúan con el medio que las contiene.

Las películas delgadas elaboradas con estos materiales pueden ser potencialmente utilizadas en dispositivos optoelectrónicos basados en modulación electro-óptica, generación de segundo armónico, etc. En estos materiales, comúnmente se aplica un tratamiento de

polarización: como los cromóforos dopantes poseen un momento dipolar alto, se pueden alinear mediante un campo eléctrico externo para producir películas que presentan efectos ópticos no lineales. La polarización por efecto corona ha probado ser un método eficaz para la orientación de los cromóforos en películas delgadas y obtener propiedades ópticas no lineales.

La orientación de las moléculas dopantes afecta de manera importante varias propiedades físicas de la película, en particular la absorción y la luminiscencia. Para determinar el estado de polarización de la muestra, comúnmente se analiza el espectro de absorción óptica.

Por otro lado, los estudios de luminiscencia en general, se distinguen de los estudios de absorción, por su sensibilidad y selectividad. Uno de los objetivos de la presente tesis, fue estudiar la respuesta de la luminiscencia en función del grado de orientación de las moléculas dopantes, esto con el fin de analizar si en determinado momento, el estudio de luminiscencia nos pudiera dar una información mas refinada del estado de polarización de las moléculas del colorante y de los arreglos moleculares de dichas muestras. Con este fin se aplicó un tratamiento de polarización por efecto corona a distintos tiempos, en películas nanoestructuradas de  $\text{SiO}_2$ :DR1 y películas nanoestructuradas de PMMA:DR1 a 120 °C. Para cada tiempo se obtuvieron los espectros de absorción, excitación y emisión óptica.

Ahora bien, la forma en la que las moléculas del colorante responden a la orientación, es un resultado de la combinación de tres factores: la naturaleza de la matriz que las contiene, la forma de las interacciones molécula-molécula y la forma de las interacciones molécula-matriz. De este modo, el segundo objetivo de este trabajo, fue caracterizar la respuesta de la orientación dipolar del cromóforo DR1 (Disperse Red 1), en dos distintas matrices:  $\text{SiO}_2$  y PMMA (PoliMetilMetAcrilato); y en diferentes estructuras ó fases: amorfa, lamelar y tubular.

En el capítulo 1 se exponen los fundamentos teóricos necesarios para una comprensión general de los fenómenos físicos y químicos involucrados en este trabajo.

En el capítulo 2 se describen los tratamientos térmicos y de polarización que se aplicaron a las muestras, así como los dispositivos utilizados para la obtención de los espectros de absorción, excitación y emisión óptica. Por último, se detalla la rutina experimental

En el capítulo 3 se ilustran las gráficas obtenidas para la evolución en el tiempo de la absorción, la excitación y la emisión óptica. Posteriormente se analizan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo

Al final del escrito se encuentra un apéndice donde se comenta el cálculo de las incertidumbres, así como las referencias utilizadas en este estudio.

## **Capítulo 1**

### **Marco Teórico.**

## 1.1 Muestras

En la primera parte de la presente tesis se efectuaron estudios en películas delgadas nanoestructuradas de SiO<sub>2</sub> dopadas con el cromóforo Disperse Red 1 (DR1), en sus fases amorfa, lamelar y tubular. Estas muestras se elaboraron por el proceso sol-gel y fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por la técnica de dip-coating

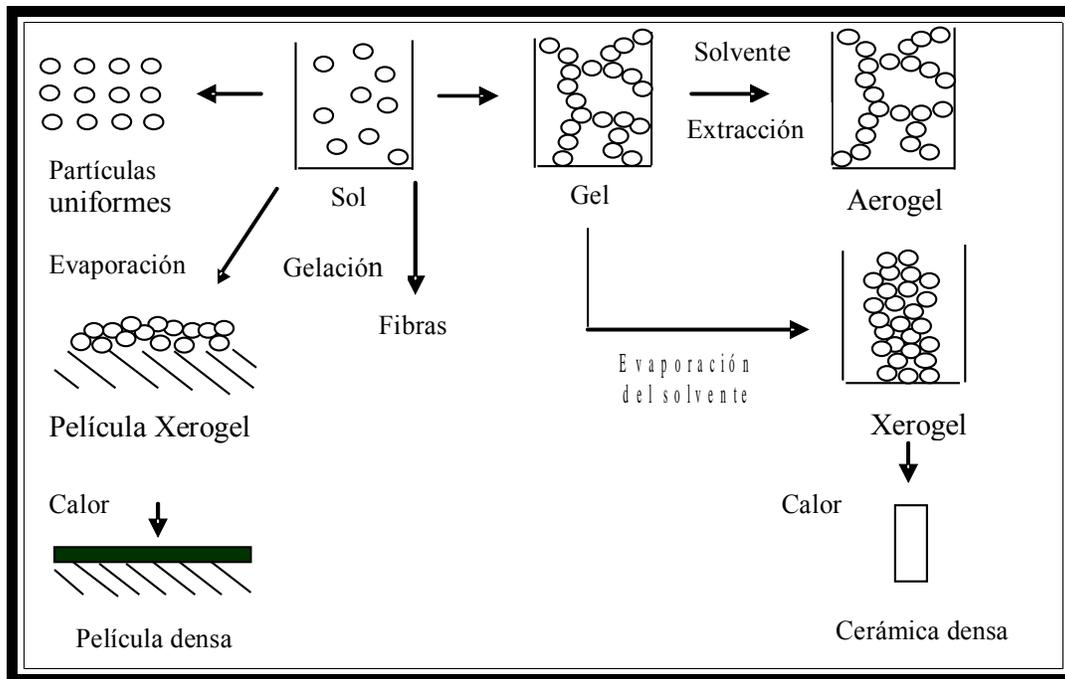
En la segunda parte, se estudiaron películas delgadas nanoestructuradas del polímero orgánico PMMA (ó PoliMetilMetAcrilato), dopadas con el cromóforo Disperse Red 1 (DR1), en sus fases amorfa, lamelar y tubular. Estas películas se elaboraron utilizando la técnica de agitación magnética y también fueron depositadas en un sustrato de vidrio por la técnica de dip-coating.

### 1.1.1 Proceso Sol Gel

Anteriormente había sido difícil incorporar moléculas orgánicas en materiales como el vidrio, cuya materia prima es la sílice, presente en arenas, guijarros de río ó cuarzo. Para elaborar la mayor parte de los vidrios por las técnicas convencionales se combina la sílice con diferentes proporciones de otras materias primas, de modo que dependiendo de la composición, algunos vidrios funden a temperaturas relativamente bajas, como 500°C, mientras que otros necesitan alrededor de 1650°C. Sin embargo aún las temperaturas bajas de fundición, resultan elevadas para la pobre estabilidad de las moléculas orgánicas. El proceso sol-gel<sup>[3]</sup> ofrece una técnica para sintetizar sólidos inorgánicos amorfos a temperatura ambiente. Debido a esta propiedad, una amplia variedad de moléculas orgánicas se han podido incorporar dentro de las matrices sol-gel. Se ha demostrado que las moléculas orgánicas pueden mantener sus propiedades ópticas dentro del medio sol-gel y que este es un proceso de alta pureza que conduce a excelente homogeneidad. Incluso las moléculas biológicas tales como proteínas y enzimas pueden ser encapsuladas dentro de los poros y mantener su actividad<sup>[4]</sup>. Tales materiales tienen aplicaciones como biosensores. Otras clases de especies orgánicas u organometálicas pueden ser encapsuladas para producir materiales con las propiedades que se requieran<sup>[5]</sup>. Pueden prepararse muestras con una gran variedad de morfologías, como monolitos, películas, fibras y polvos. De estas opciones, las películas son las más importantes desde el punto de vista tecnológico<sup>[6]</sup>.

Este proceso comienza con un sol que es una dispersión coloidal de pequeñas partículas suspendidas en un líquido. Estas partículas pueden interactuar de forma electrostática para formar una red tridimensional continua, lo que se conoce como gel<sup>[7]</sup>.

El proceso sol-gel para hacer vidrios óxidos generalmente involucra el uso de metales alcóxidos que experimentan hidrólisis y reacciones de condensación ó polimerización para formar geles. El proceso puede dividirse comúnmente en los siguientes pasos; formación de la solución, gelación, secado y densificación<sup>[8]</sup>. Este proceso se ilustra en la figura 1.1



**Figura 1. 1 Proceso Sol-gel**

En la etapa de la formación de la solución, comienzan las reacciones de hidrólisis y la polimerización por condensación.

En la etapa de gelación, la viscosidad aumenta hasta que la solución deje de fluir y continúan las reacciones de hidrólisis y condensación. El tiempo de la gelación depende de la química de la solución y de la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible aunque muestra una dependencia con el volumen inicial de la preparación.

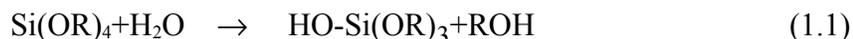
El siguiente paso consiste en el secado y envejecimiento del gel. Este gel recién formado por partículas conectadas entre sí, contiene el líquido entre sus intersticios ó poros. Al remover la fase líquida para obtener un gel seco mediante la evaporación a baja temperatura, ocurren procesos que cambian la estructura y propiedades del gel. Cuando la evaporación se impide, el secado se retarda dando lugar a otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. En general en esta etapa hay una pérdida considerable de peso y encogimiento debido a que durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad, causadas por el líquido que se extiende entre los poros ejercen una compresión. A medida que la compresión es mayor a la fuerza de la red, el gel se va contrayendo conforme se evapora el líquido. El gel final seco se llama xerogel.

Finalmente la densificación es un proceso para obtener un vidrio a partir del gel. Se lleva a cabo a una temperatura mayor que la temperatura ambiente para remover las partículas volátiles y para eliminar la porosidad del gel<sup>[9]</sup>.

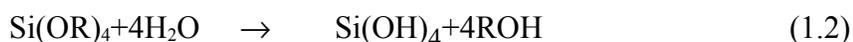
Como ya se mencionó, en el proceso sol-gel los componentes iniciales para la preparación de un coloide consisten de un metal ó metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóidos son los más usados en la investigación sol-gel.

Los metales alcóxidos son los miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, que tiene un ligando orgánico unido a un átomo metálico ó metaloide. Los ejemplos más utilizados son el tetraetilortosilicato (TEOS) y el tetrametilortosilicato (TMOS).

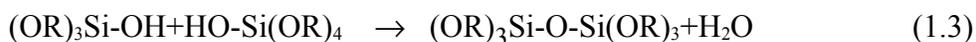
Los metales alcóxidos son precursores muy populares porque reaccionan fácilmente con el agua. Esta reacción es llamada hidrólisis, porque un ión hidróxilo se une al átomo metálico<sup>[8]</sup>, como se muestra a continuación:



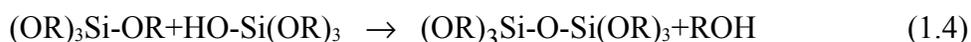
Donde R representa el grupo metilo o etil. ROH es un alcohol. Las especies parcialmente hidrolizadas pueden ser representadas como  $\text{Si(OR)}_{4-n}(\text{OH})_n$ . La hidrólisis completa produce especies  $\text{Si(OH)}_4$ ,



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación, dada por las siguientes ecuaciones:



ó



La reacción de condensación continuará para producir moléculas más y más grandes mediante el proceso de polimerización, formándose muchos enlaces siloxanos del tipo Si-O-Si. Un polímero es una enorme molécula formada por cientos de miles de unidades llamadas monómeros, que son capaces de formar por lo menos dos enlaces. Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que se puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas tales que se extienda a lo largo de la solución, la sustancia se llama gel<sup>[10]</sup>. El punto de gel<sup>[8]</sup> es el tiempo para el cual el último enlace se forma para completar una molécula gigante. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo envolviendo una fase líquida continua.

Comúnmente se añade a la solución inicial etanol o metanol como solvente. Una cantidad apropiada de agua es incorporada en el sol para producir la reacción de hidrólisis. También se añade una base o ácido a esta solución como catalizador (HCl= ácido clorhídrico) por ejemplo, para acelerar la hidrólisis<sup>[2]</sup>. Entonces, la microestructura del gel depende de varios factores, como por ejemplo del solvente utilizado, de la razón molar molecular de los silicatos, del tipo de precursor utilizado (TEOS o TMOS), del pH de la solución y la temperatura de reacción.

### 1.1.2 Técnica de Recubrimiento por inmersión ó Dip-Coating

Las películas sol-gel preparadas por la técnica de dip-coating también siguen etapas similares a las del proceso sol-gel. Sin embargo, debido a que es un proceso de formación rápido del material sol-gel, las diferentes etapas se traslapan. La formación del sol a gel y luego a xerogel puede ser completada en 10 segundos. El envejecimiento no es necesario debido a que la tensión capilar no causa fractura en la película cuando ésta es suficientemente delgada ( $<3000\text{\AA}$ ).

El método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) es un proceso de formación continuo, mediante el cual grandes secciones del sustrato o superficie son cubiertas uniformemente. El proceso de dip coating se ha dividido en cinco fases, a saber: inmersión, extracción, depósito (acompañado usualmente de drenaje), drenaje y evaporación, éstas se muestran en la figura 1.2.

En esta técnica es accionado un complejo mecanismo de autoensamblaje por evaporación inducida<sup>[11]</sup>, e implica procesos paralelos que compiten entre sí en un período de tiempo muy corto:

- Evaporación del solvente (etanol / agua)
- Auto-ensamblaje y segregación en escala de nanómetros de las fases orgánica e inorgánica.
- Formación de una nanoestructura híbrida.
- La reacción de hidrólisis / condensación, auxiliada por la evaporación de HCl, y difusión de agua dentro de la película delgada.

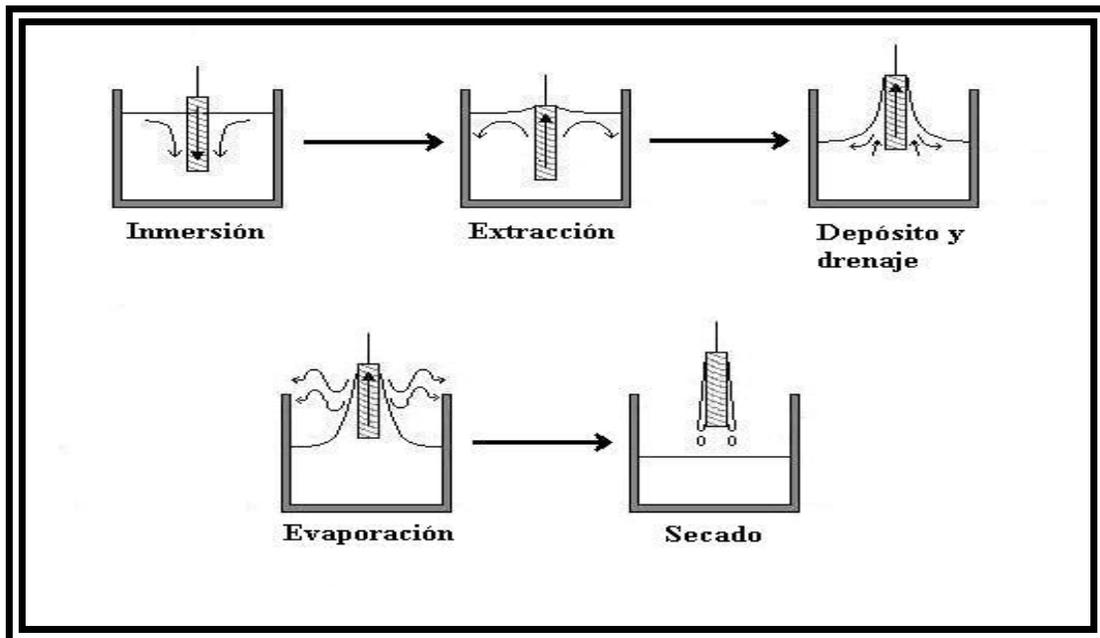


Figura 1.2 Preparación de películas por inmersión (dip-coating)

El grosor de una película delgada obtenida por dip-coating depende de factores como la viscosidad del sol y la velocidad de extracción del sustrato. Del mismo modo, es posible controlar la microestructura de la película (porosidad, tamaño del poro, área superficial, etc.) al elegir precursores cuya ramificación, al formar redes poliméricas, sea de una cierta extensión y tamaño; las tasas relativas de evaporación y condensación del sol durante el depósito de la película interfieren también en estos parámetros.

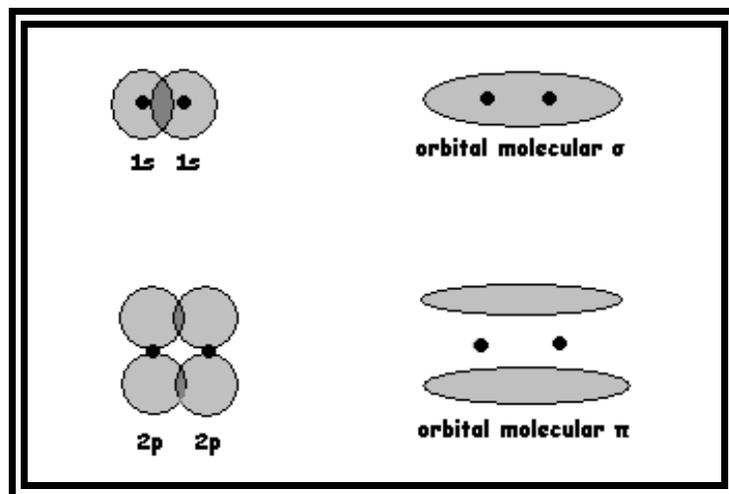
Durante el proceso de extracción la película se adelgaza por evaporación del solvente, el efecto gravitacional y un posible gradiente de tensión superficial dirigidos por el flujo al extraer el sustrato. La evolución estructural durante la deposición de la película es muy compleja y rápida; la transformación de sol a gel y luego a xerogel se completa en 30 segundos. El resultado final es el traslape de la etapa del secado con las reacciones de condensación e hidrólisis.

La morfología de las películas delgadas no solo permite preparar materiales macroscópicos, nos permite que la química y la dinámica del proceso de ensamblaje se de en tiempo real debido a que los pasos implicados en la formación del material nanoestructurado están separados espacial y temporalmente. El punto inicial del proceso es una solución que contiene todos los componentes que se unen para formar el sólido final. Todos los pasos conducen al material final, incluyendo la formación de la nanoestructura y las reacciones de hidrólisis y condensación que forman la matriz, todo esto ocurre en la solución cuando es depositada en el sustrato que es extraído<sup>[2]</sup>.

### 1.1.3 Colorantes láser

Las moléculas orgánicas contienen carbono e hidrógeno. Mientras que muchos químicos orgánicos también contienen otros elementos, es la unión del carbono-hidrógeno lo que los define como orgánicos. De este modo los compuestos orgánicos se definen como hidrocarburos y sus derivados, que a su vez se clasifican en saturados y no saturados. Los últimos se caracterizan por el hecho de contener al menos un enlace doble ó triple. Estos enlaces múltiples tienen un profundo efecto en la reactividad química y en las propiedades espectroscópicas<sup>[12]</sup>.

Los colorantes láser son colorantes orgánicos, es decir, compuestos orgánicos. Todos los colorantes orgánicos tienen enlaces dobles carbón-carbón. Estos enlaces se forman por el traslape de dos orbitales híbridos  $sp^2$  de cada átomo de carbón. Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces en los compuestos no saturados se denominan electrones  $\sigma$ , y se caracterizan por la simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección de enlace, es decir la línea que une a los núcleos que intervienen en el enlace. Los enlaces dobles (y triples) también tienen un enlace  $\sigma$ , pero además usan electrones  $\pi$  para enlazarse. Estos últimos se caracterizan porque su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones  $\sigma$  del carbón<sup>[10]</sup>, como se observa en la figura 1.3.



**Figura 1.3 Forma de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ .**

Un enlace  $\pi$  se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones  $\pi$ , y es máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. En consecuencia, la energía de enlace es máxima y la energía de la molécula es mínima, dando como resultado un esqueleto molecular de alta rigidez, si dos enlaces dobles están separados por un enlace simple, a los dos enlaces dobles se les denomina enlaces dobles conjugados. Se puede decir entonces que un colorante láser es toda sustancia que tiene enlaces dobles conjugados<sup>[13]</sup>.

Los colorantes láser ofrecen cualidades atractivas como alta eficiencia cuántica y un ancho de banda de emisión amplia. Además, estos colorantes orgánicos poseen propiedades ópticas no lineales, por lo tanto son utilizados principalmente, en aplicaciones de modulación electro-óptica y generación de segundo armónico.

Se ha realizado una extensa investigación sobre el confinamiento o encapsulamiento de moléculas del colorante en matrices sólidas que poseen propiedades ópticas, térmicas, mecánicas y químicas apropiadas. La fotoestabilidad de algunos colorantes láser mejora cuando las moléculas son atrapadas en matrices sólidas. Uno de los problemas clave de los colorantes orgánicos es la matriz que los contendrá. La naturaleza de la matriz afecta las características del colorante provocando corrimientos espectrales tanto en su emisión como en la absorción, lo cual afecta su fotoestabilidad y altera la distribución de los procesos que se dan en el estado excitado, tales como la pérdida de energía por colisiones, cruzamiento de intersistemas y los tiempos de vida de la fluorescencia<sup>[14]</sup>. Las matrices huésped para los colorantes orgánicos deben reunir las siguientes características: 1) Deben ser transparentes a la región del visible del espectro, para poder observar las propiedades ópticas de las moléculas; 2) Deben sintetizarse a temperatura menor que la de fusión de las moléculas (para el DR1 es aproximadamente de 150°C); 3) Deben presentar una fase líquida a temperatura ambiente para poder formar distintos tipos de materiales como películas, cables, barras, pastillas, etc. De esta manera, los óxidos vítreos y polímeros orgánicos elaborados por la técnica sol-gel son los mejores candidatos para ser utilizados como materiales matriz para estos colorantes orgánicos. Los reactivos pueden ser incorporados fácilmente en una matriz huésped estable añadiéndolos a la solución antes de que ocurra la gelación.

Estudios previos han mostrado que la emisión láser puede lograrse en muestras de colorantes orgánicos introducidos en matrices de SiO<sub>2</sub> sintetizados por el método sol-gel. Asimismo también se ha reportado que las propiedades mecánicas de estas matrices han sido mejoradas notablemente con polímeros orgánicos tales como el polimetilmetacrilato (PMMA)<sup>[2]</sup>.

### 1.1.3.1 Estructura molecular DR1

La molécula DR1 es un cromóforo ó colorante orgánico que presenta en sus extremos un grupo donante y otro aceptor de electrones que interactúan a través de un sistema conjugado. Esta molécula posee un momento dipolar alto, lo cual permite la generación de segundo armónico, entre otras propiedades ópticas no lineales. La estructura molecular del DR1 se muestra en la figura 1.4

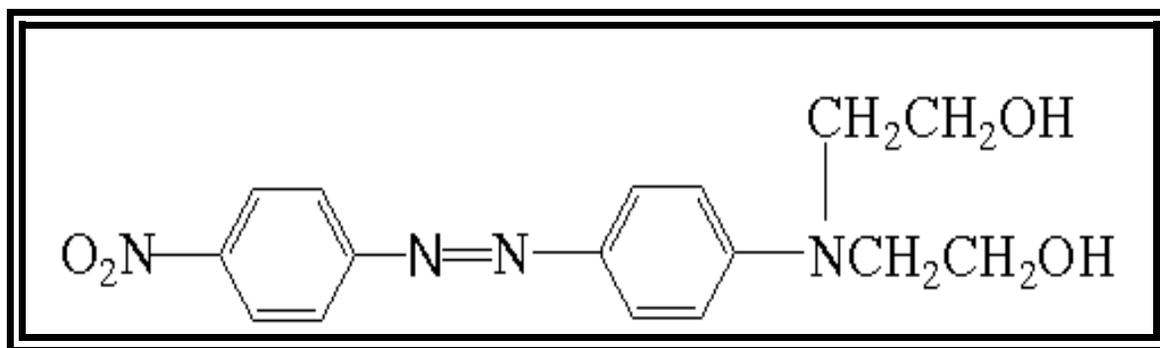


Figura 1.4 Molécula de DR1

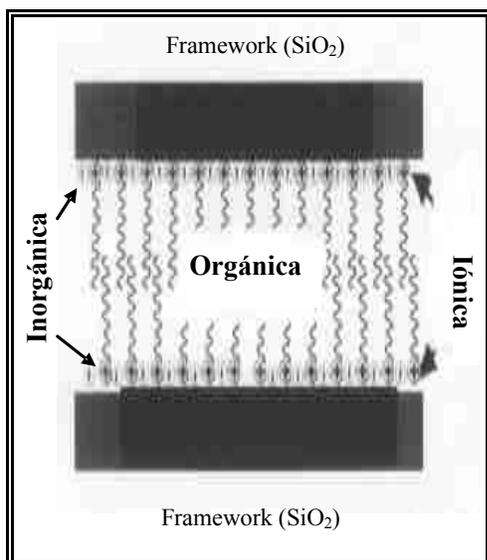
En general, un típico cromóforo óptico no lineal utilizado para aplicaciones de polímeros orientados consiste de una molécula dipolar que contiene uno ó más donadores de electrones y sustitutos atractores de electrones conectados por un puente transmisor de electrones. Los puentes son usualmente anillos aromáticos, dobles ó triples enlaces, etc.<sup>[9,15]</sup>. La longitud aproximada de la molécula del DR1, es de 2.5 nm.

### 1.1.4 Películas Delgadas Nanoestructuradas.

Desde su descubrimiento en 1992, los materiales nanoestructurados sintetizados por la vía de polimerización de especies inorgánicas alrededor de un patrón de estructura han sido objeto de una extensa investigación. Estos forman una nueva clase de materiales interesantes ya que tienen grandes áreas superficiales y distribuciones de tamaños de poros angostos, los cuales pueden ser de 2 a 10 nm cuando se utilizan surfactantes catiónicos como agentes de la estructura. Los poros, los cuales son ordenados periódicamente en el material, pueden ser funcionalizados, lo cual ofrece nuevas posibilidades en aplicaciones tales como catálisis, filtración, separación química, encapsulamiento, etc. Estos materiales son sintetizados bajo condiciones donde al autoensamblaje sílica-surfactante ocurre simultáneamente con la condensación de las especies inorgánicas. Pueden ser preparados con una variedad de surfactantes ó tensoactivos y marcos de estructura inorgánicos<sup>[2]</sup>.

La utilización de surfactantes o tensoactivos como agentes que dirigen la estructura en la preparación de películas delgadas ha abierto una nueva gama de posibilidades, al permitir la síntesis de películas nanoestructuradas con un orden de largo alcance. Un tensoactivo es una especie química que combina en una sola molécula un grupo hidrofóbico con uno hidrofílico. También conocidos como surfactantes (por “agente activo de superficie”, SURface ACTive AgeNT), los tensoactivos tienden a congregarse en las interfases entre el medio acuoso y las otras fases de un sistema –que pueden ser aire, líquidos o partículas-. Gracias a la afinidad del grupo hidrofílico con la componente acuosa, un extremo de una molécula de surfactante se orienta hacia ésta, mientras el otro, el extremo hidrofóbico, lo hace alejándose de ella<sup>[16]</sup>.

Se definen tres escalas en cuanto a tamaño de poros: Micro: 2-20 Å, Meso: 20-80 Å y Macro: > 80 Å. Los materiales mesoporosos son amorfos (vidrio), solo presentan los poros pero no hay estructura, por lo cual no hay ordenamiento de los mismos en el material. En cambio, los materiales mesoestructurados si tienen una estructura y los poros miden entre 20-80 Å. Comúnmente se hace referencia a estos últimos como materiales nanoestructurados.



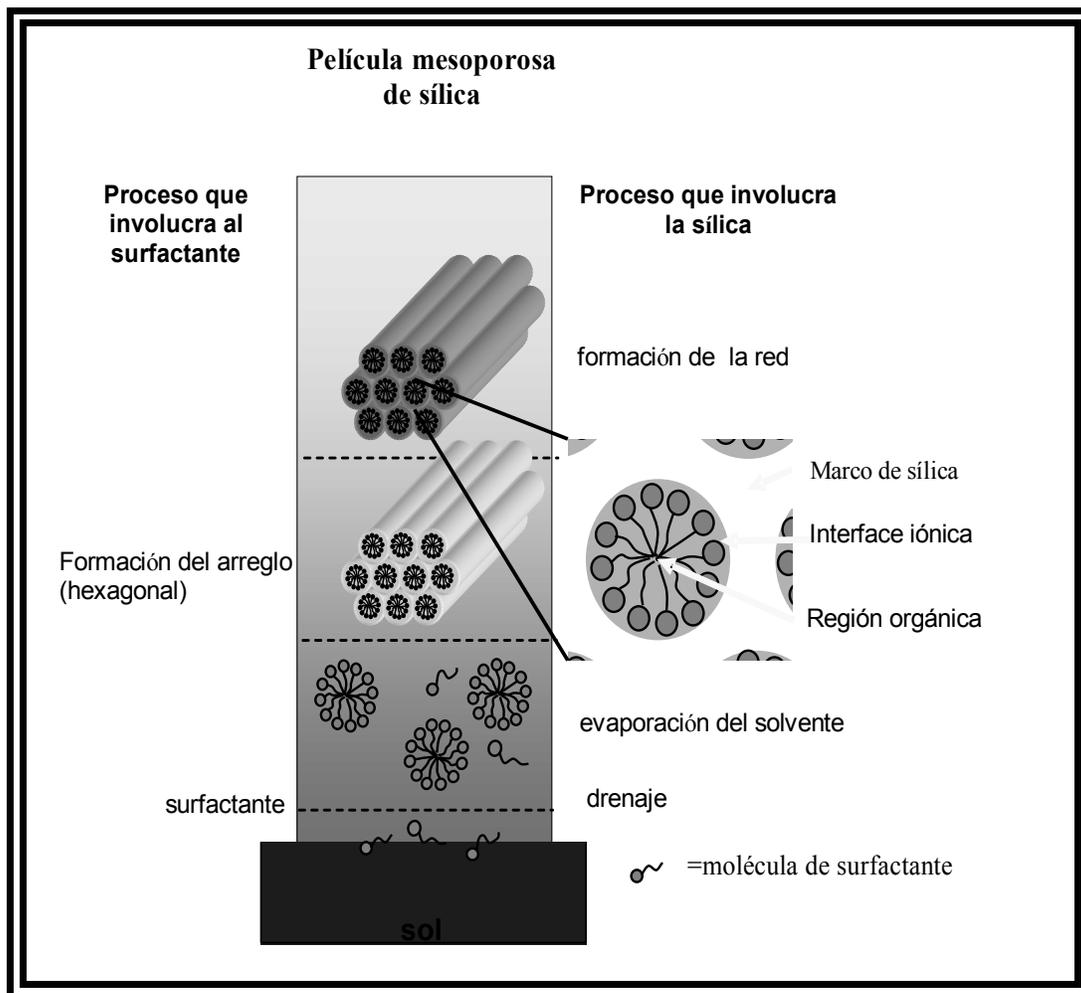
Un concepto central de esta meta implica tener diferentes regiones separadas espacialmente y que son químicamente diferentes. La nanoestructura consiste de dos regiones: el “framework” o marco de estructura que está formado por el óxido metálico sol-gel, y la región “orgánica” que está formada por el patrón de estructura. y que son químicamente diferentes. Cuando el patrón de estructura es un surfactante iónico, entonces la región “iónica” se formará en la interfase entre las regiones orgánica e inorgánica. Estas regiones son esquematizadas en la figura 1.5<sup>[2]</sup>.

**Figura 1.5 Diferentes regiones cuando el agente que dirige la estructura es un surfactante iónico**

En la etapa inicial el sustrato previamente "limpio" está inmerso en una solución que contiene todos los componentes, los cuales han sido mezclados por reflujo y agitación magnética. Entre los componentes de la solución están las moléculas del surfactante. En la segunda etapa, una vez iniciado el proceso de extracción del sustrato, comienza el proceso de evaporación por lo cual el espacio disminuye, y a la vez aumenta la concentración de las moléculas del surfactante hasta llegar al límite en que su número es mayor que la cmc (concentración micelar crítica), por lo cual comienzan a agruparse para formar las “micelas” con forma esférica (ver figura 1.7).

Conforme sigue el proceso de extracción, se llega a la tercera etapa en la que estas micelas empiezan a formar los tubos (en el caso de una estructura hexagonal). Finalmente, en la última etapa la estructura se solidifica y tenemos la formación de la red hexagonal. Esta estructura sólida tiene como marco estructural a la sílica que rodea la micela, ambas regiones están separadas por una interfase iónica, la cual está compuesta por las cabezas de las moléculas del surfactante y ahí tenemos cierta cantidad de agua. Mientras que en el interior es la región orgánica que está conformada por las colitas (tail) de las moléculas del surfactante, y es altamente hidrofóbica<sup>[2]</sup>.

En la figura 1.6 se muestra un esquema del proceso de la formación de la micela durante la deposición de la película.



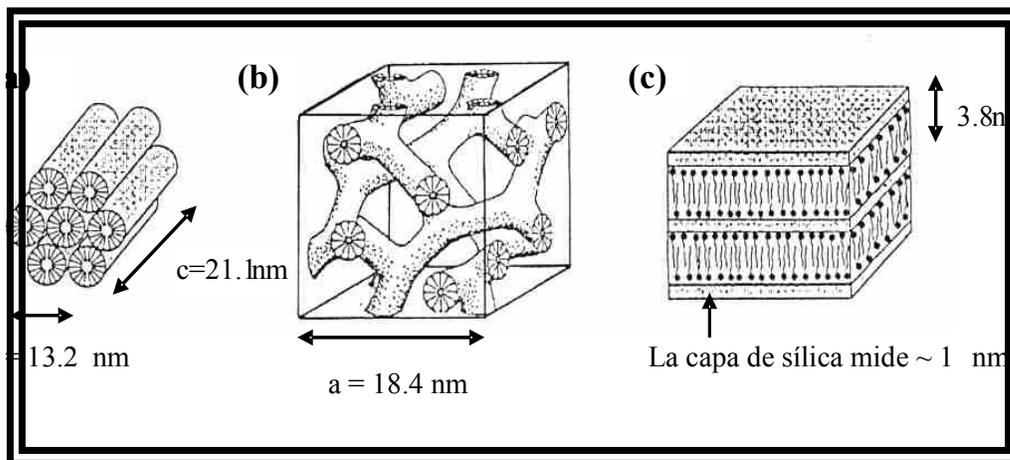
**Figura 1.6. Esquema que muestra el proceso de la formación de la micela durante la deposición de la película. En la etapa inicial del proceso dip-coating se tiene una solución que contiene todos los componentes que formarán el sólido final.**

Entre las moléculas de surfactante que pueden formar diversos tipos de estructuras existen micelas de forma esférica, globular o de tipo rodillo, o vesículas de dos capas esféricas, éstas se ilustran en la figura 1.7, las cuales proporcionan el tamaño y forma del agregado resultante.



**Figura 1.8. Representación esquemática de los agregados de surfactante en solución acuosa diluida.**

Las películas delgadas nanoestructuradas obtenidas por el método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) poseen diversas morfologías como hexagonal, cúbica y de láminas (figura 1.8) que presentan un alto ordenamiento. Mediante la técnica de difracción de rayos X se puede determinar si las películas delgadas nanoestructuradas poseen la fase lamelar, de tubos o cúbica<sup>[2]</sup>. Estas distintas morfologías se obtienen al usar surfactantes iónicos como el SDS y el CTAB.



**Figura 1.8. Tres tipos de estructura detectadas en las nanofases de sílica-surfactante: (a) hexagonal 3D, (b) cúbica bicontinua, Ia3d, y (c) lamelar.**

Las muestras estudiadas fueron elaboradas con los surfactantes iónicos Sulfato Dodecil de Sodio (Sodium dodecyl Sulfate=SDS) y el Bromuro de Cetiltrimetilamonio (Cetiltrimetilammonium bromide=CTAB), los cuales producen estructuras de tipo lamelar y hexagonal, respectivamente.

#### 1.1.4.1 Películas Nanoestructuradas con SDS Y CTAB<sup>[2,17]</sup>.

El surfactante aniónico SDS produce una estructura lamelar cuando se agrega el 1.5 % en peso a la solución. Las micelas de SDS tienen carga negativa, ya que la parte que consta de los carbonos y S es negativa, así que el Na es positivo para que las cargas estén balanceadas. Su estructura molecular se ilustra en la figura 1.9, así como su tamaño a escala en los planos que produce. Este modelo de capas representa cómo están ordenados los planos producidos al usar este surfactante

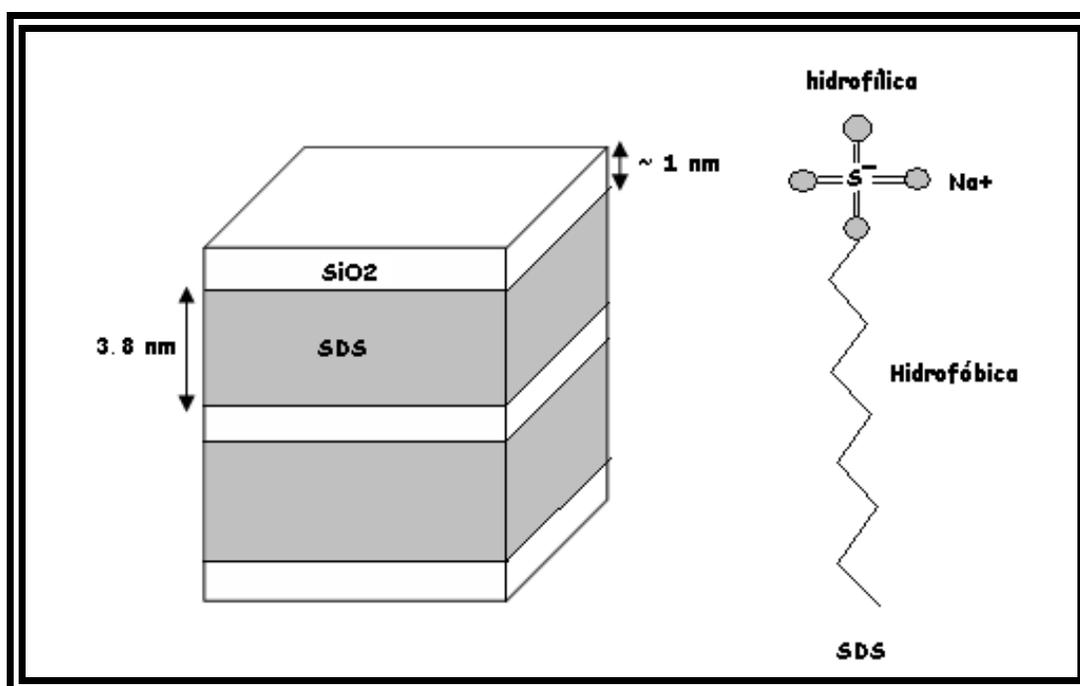


Figura 1.9. Esquematación de las capas o planos agrupados, se muestra el espesor promedio de 3.8 nm entre ellas. También se muestra la estructura molecular del Sulfato Dodecil de Sodio (SDS).

Durante la formación de la fase lamelar en las películas, la interacción entre las moléculas del SDS juega un papel dominante al dirigir la estructuración en las películas. El espaciamiento más pequeño adyacente a las capas del surfactante tiene un valor de ~3.8 nm, como lo indica la figura 1.9. La capa de sílica es delgada (~5-10 nm) comparada con la capa de surfactante.

El surfactante catiónico CTAB produce una estructura hexagonal cuando se agrega el 2.5-3.5 % en peso, a la solución y la velocidad de extracción está en el intervalo de 3.55-5.9 cm/min. Las micelas del CTAB tienen carga positiva, ya que la parte que consta de los carbonos y N es positiva, así que el Br es negativo para que las cargas estén balanceadas. Su estructura molecular se ilustra en la figura 1.10 (b). A altas concentraciones, otras fases aparecen (lamelar y cúbica). En la figura 1.10 (a) se observa la sección transversal de la estructura de la fase hexagonal de una película delgada sol-gel nanoestructurada con 2.5 % en peso de CTAB.

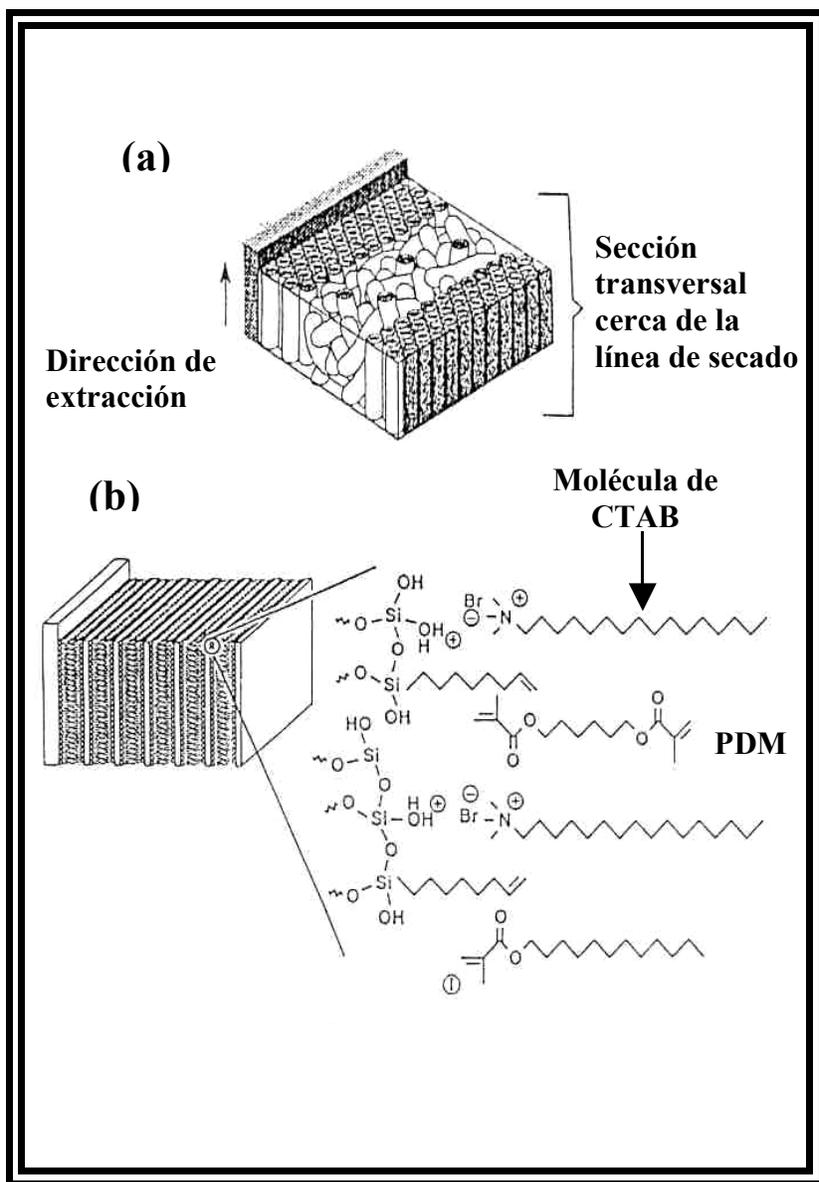


Figura 1.10. (a) Sección transversal de la región ordenada de una película sol-gel nanoestructurada con CTAB, representando las regiones interfaciales del ordenamiento líquido cristalino. Las regiones hexagonales crecen desde las interfaces substrato-película y película-aire hacia el interior de la película. El interior muestra una estructura micelar tipo gusano desordenada. La superficie ayuda al alineamiento de las micelas para formar una estructura ordenada. (b) Sección transversal de las capas del nanocompuesto PDM (polidimetilsiloxano)/sílica que muestra el arreglo de surfactante-monomero. Se ilustra la estructura molecular del surfactante CTAB.

La transformación de micelas de CTAB en solución acuosa ha sido bien estudiada. Los cambios observados en solución acuosa son similares al comportamiento del CTAB observado en películas sol-gel<sup>[14]</sup>.

Las películas con estructura tubular que se estudiaron en el presente trabajo tuvieron una preparación con el 3.5 % en peso de CTAB. El diámetro aproximado de los tubos en esta fase, es de 2.2 nm.

## 1.2 Absorción Óptica.

Una técnica utilizada para estudiar el comportamiento de las moléculas cuando se orientan es la espectroscopia de absorción, con ello se determina la evolución de los espectros de absorción de las moléculas a medida que se orientan con el campo eléctrico.

El fenómeno de absorción puede ser explicado de forma simple si se toma en cuenta la visión cuántica de la estructura de un material: los electrones en los átomos que lo constituyen pueden acceder a ciertos estados o niveles de energía discretos, determinados por la forma específica del átomo en cuestión. Al incidir sobre el sistema radiación electromagnética, los electrones que se encuentren en un estado energía  $E_1$  pueden ser excitados al siguiente estado energético,  $E_2$ , si los fotones incidentes tienen una longitud de onda tal que  $E_2 - E_1 = hc/\lambda$  donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de estos fotones. Así, un fotón excita un electrón llevándolo al estado  $E_2$ , siendo él mismo absorbido por el átomo para cumplir con la conservación de la energía. A este proceso se le llama absorción<sup>[18]</sup>, éste se ilustra en la figura 1.11. Cuando el modelo se extiende para describir el comportamiento de moléculas poliatómicas, las complicaciones necesarias hacen difícil un tratamiento tan simplificado.



**Figura 1.11 Proceso de Absorción**

Para entender el proceso de absorción de luz en los colorantes láser se ha usado un modelo cuántico altamente simplificado como lo es el modelo de gas de electrones libres. Este modelo se basa en el hecho de que las moléculas del colorante son esencialmente planas, todos los átomos de la cadena conjugada están en un plano común y unidos por enlaces  $\sigma$ ; los electrones  $\pi$ , además de tener un nodo en dicho plano, forman una nube de carga arriba y debajo de él, a lo largo de la cadena conjugada, a una distancia de media longitud de enlace. Esto causa que el potencial electrostático para cualquier electrón  $\pi$  moviéndose en el campo del resto de la molécula pueda considerarse constante<sup>[10]</sup>.

Además si se supone que la cadena conjugada, que se extiende una longitud de enlace a la izquierda y una a la derecha más allá de los átomos terminales, tiene longitud  $L$ , entonces la energía del  $n$ -ésimo eigenestado de dicho electrón  $\pi$  esta dado por:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (1.5)$$

Con  $h$  la constante de Plank,  $m$  la masa del electrón y  $n$  el número cuántico que da el número de antinodos de la eigenfunción a lo largo de la cadena. De acuerdo al principio de Pauli, cada estado puede ser ocupado por dos electrones. Si se tienen  $N$  electrones, con  $N$  par que es el caso de las moléculas estables, entonces los  $N/2$  estados más bajos están llenos y los demás estados superiores están vacíos. La absorción de un fotón con energía

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.6)$$

con  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación absorbida, excita un electrón de un estado ocupado a uno vacío, y por lo tanto la absorción a la mayor longitud de onda posible, ó lo que es lo mismo la que menos energía requiere para realizarse, corresponde a la transición del más alto estado ocupado al más bajo estado vacío:

$$E_{min} = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \quad \text{ó} \quad \lambda_{max} = \frac{8mcL^2}{h(N + 1)} \quad (1.7)$$

Estas expresiones se obtienen haciendo un cálculo directo. Por lo tanto en primera aproximación, la posición de la banda de absorción del colorante láser solo depende de la longitud de la cadena conjugada  $L$  y el número de electrones  $\pi$  ( $N$ ). Para moléculas grandes se ha encontrado gran concordancia entre las longitudes de absorción calculadas y las observadas, mientras que para moléculas pequeñas se ha tenido que considerar además la repulsión entre los electrones  $\pi$ <sup>[19]</sup>.

Cuando sobre la superficie de un material dado incide radiación electromagnética, una parte es reflejada, mientras otra atraviesa el material y otra más es absorbida por él. El espectro de absorción es la región del espectro electromagnético que resulta absorbido. Puede ser encontrado con ayuda de un espectrofotómetro, un aparato que mide la cantidad de luz absorbida por la sustancia en cuestión al ser iluminada con diferentes longitudes de onda.

Un espectro de absorción se presenta usualmente como una gráfica de *densidad óptica* (*O.D.*, también llamada *absorbancia*) vs *longitud de onda de la iluminación*. La densidad óptica es un parámetro cuyo significado puede aclararse al considerar el siguiente modelo para la absorción: Supóngase que una muestra de cierto material es iluminada con luz que, en su superficie, tiene una intensidad  $I_0$ . Parte de la luz es reflejada y parte transmitida a través de la muestra.

La intensidad de cualquier onda electromagnética incidente en un medio sigue la ley de Bouguer-Lambert-Beer, de acuerdo a la cual la intensidad dentro del medio está dada por

$$I = I_1 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (1.8)$$

donde  $I_1 = I_0(1-R^2)$  (con  $R$  el coeficiente de reflexión del material) es la intensidad de la luz que logra penetrar en la muestra,  $d$  es la distancia recorrida por la onda electromagnética dentro de ella y  $\alpha(\lambda)$  es su *coeficiente de absorción óptica*, el cual está definido como el cambio relativo de la intensidad de la luz  $L(h\nu)$  a lo largo de la dirección de propagación:

$$\alpha \equiv \frac{1}{L(h\nu)} \cdot \frac{dL(h\nu)}{dx} \quad (1.9)$$

La razón entre la intensidad  $I_1$  que penetra en el material y la intensidad  $I$  que se observa después de recorrida una distancia  $d$  es un parámetro que revela la cantidad de luz absorbida por el objeto iluminado. La *densidad óptica (O.D.)* es el logaritmo de base 10 de este cociente, utilizado por razones de escala<sup>[20]</sup>. Puede entonces verse fácilmente que la densidad óptica está dada por:

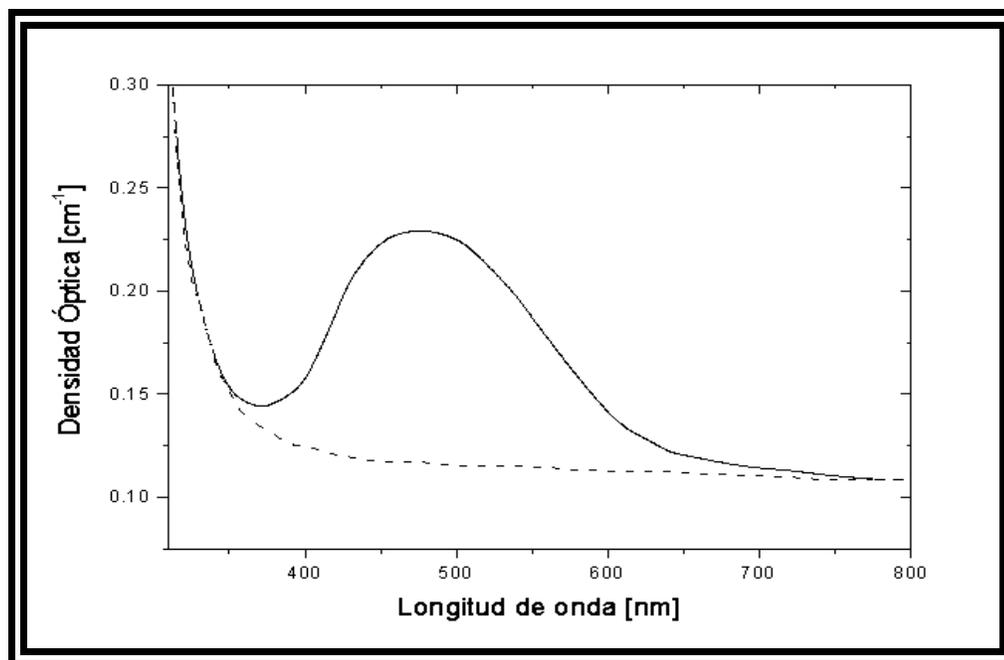
$$O.D. = \log_{10} \left( \frac{I_1}{I} \right) = \alpha d \log_{10}(e) \quad (1.10)$$

de manera que si se conoce el espesor  $d$  de la muestra estudiada, y se cuenta con un espectro en el cual determinar la densidad óptica absorbida por ella, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se obtiene inmediatamente, despejando de la ecuación (1.7); y queda dado por

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \log_{10}(e)} \quad (1.11)$$

En la figura 1.12 se aprecia un espectro característico de la absorción óptica para una muestra dopada con DR1 y carbazol. Puesto que la película se halla sobre un sustrato de vidrio, el espectro muestra la absorbancia (*O.D.*) del sistema película-sustrato, y no puede obtenerse directamente el coeficiente de absorción de la película a partir de él.

Ahora bien, la línea sólida de la figura 1.14 representa el espectro de absorción óptica correspondiente al sistema película-sustrato, la línea punteada representa el espectro del sustrato de vidrio. De esta manera, si se resta el segundo del primero, se obtendrá la absorbancia de la película<sup>[2]</sup>. La línea punteada se define como la línea base con respecto a la cual se mide la densidad óptica. Una vez obtenido este valor se procede a calcular el coeficiente de absorción óptica.



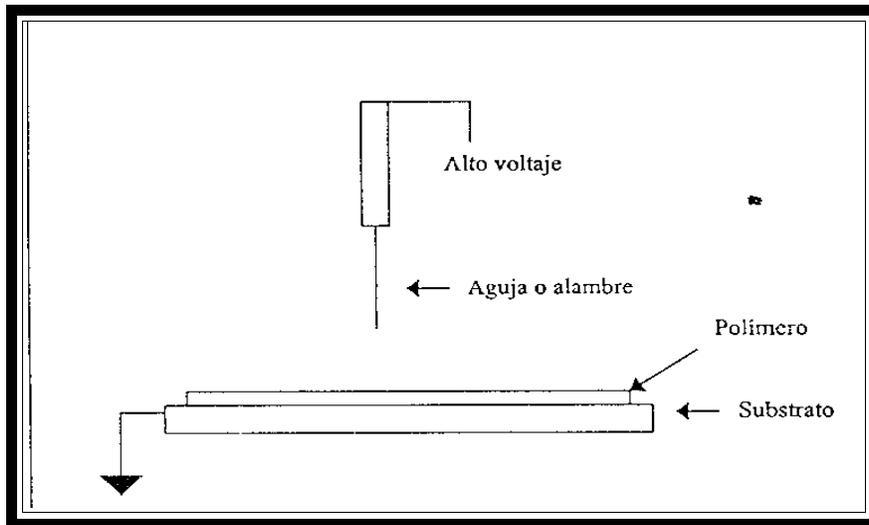
**Figura 1.12.** Espectro de absorción típico de una película delgada dopada con DR1 y carbazol sobre un sustrato de vidrio. La línea sólida es el espectro del sistema película-sustrato. La línea punteada, el del sustrato sin película.

### 1.3 Tratamiento de Polarización: Efecto Corona

Los colorantes orgánicos, en esta caso las moléculas dopantes, proporcionan al material interesantes propiedades no-lineales, cuya optimización requiere que se les oriente en una dirección privilegiada dentro de la película. Esta orientación fue conseguida mediante efecto corona.

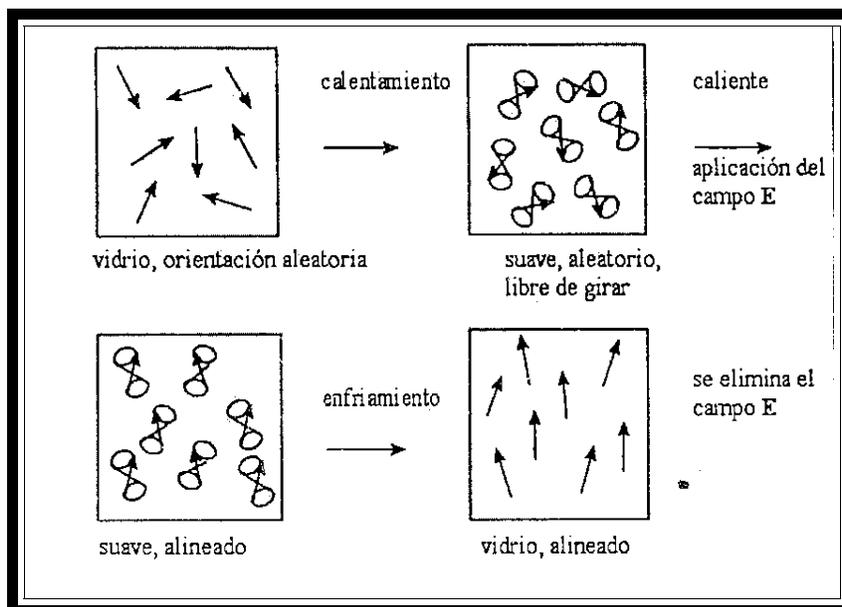
El efecto corona es un mecanismo de descarga eléctrica que ocurre como resultado de la ionización continua de un gas. Este gas ionizado es el resultado de una fuente externa que proporciona energía suficiente para separar algunos electrones de los átomos ó moléculas del gas que usualmente es el aire. Esta fuente externa puede ser por ejemplo la aplicación de un voltaje. Mientras el proceso de ionización se efectúa, los iones positivos y negativos forman nubes separadas. En algún instante crítico estas nubes se recombinan localmente, entregando su exceso de energía en forma de un pequeño arco de descarga. Cuando la formación y recombinación de las nubes se vuelve casi instantánea y continua, ocurre el fenómeno de la descarga corona. La energía desprendida durante la descarga corona se manifiesta en forma de calor, luz y otras ondas electromagnéticas<sup>[2, 9]</sup>

Esta técnica requiere de una aguja ó alambre sometido a un alto voltaje (aprox. 10 kV) creando una corona cerca del electrodo. Ver figura 1.13. Una corriente comienza a fluir hacia tierra logrando una deposición de carga en la superficie del polímero. La polarización por efecto corona puede lograr campos de polarización muy grandes, volviéndola una técnica de polarización útil y sencilla.



**Figura 1.13. Esquema sencillo del dispositivo de polarización por efecto corona.**

Diversos estudios han comprobado que a temperatura ambiente el movimiento de orientación del medio es inhibido por interacciones con la matriz polimérica<sup>[22]</sup>. Al aumentar la temperatura la movilidad aumenta hasta que el ente óptico no lineal está listo para orientarse. En este estado de alta movilidad, se aplica el campo eléctrico que orienta las moléculas mediante el acoplamiento al momento dipolar molecular. Luego el vidrio ó el polímero, se enfría manteniendo aplicado el campo para “congelar” la orientación<sup>[9]</sup>. Tal proceso se muestra en la figura 1.14



**Figura 1.14 Proceso de orientación con campo eléctrico E.**

Se supone que las moléculas están dotadas de un momento dipolar permanente  $\mathbf{p}_0$  (debido a su geometría, los centros de carga positiva y negativa no coinciden) y libres de orientarse en cualquier dirección. En presencia de un campo eléctrico externo  $\mathbf{E}$ , un material

dieléctrico tiende a reacomodar sus moléculas de manera que generen un campo que se oponga al primero. Así, la polarización se define como la densidad de momentos dipolares. Cuando estos se hallan orientados al azar, la polarización es nula; este no es el caso, cuando el campo eléctrico externo es distinto de cero, el campo ejerce una torca sobre los dipolos tratando de orientarlos en su dirección. Si el campo alcanza una magnitud suficiente, todos los dipolos presentes en el sistema se orientarán y la polarización llegará a un valor de saturación<sup>[2]</sup>.

Por definición, la polarización está dada por<sup>[22]</sup>:

$$\mathbf{P} = N \mathbf{p}_m \quad (1.9)$$

donde  $N$  es el número total de moléculas por unidad de volumen presentes y  $\mathbf{p}_m$  es el momento dipolar molecular promedio. La probabilidad de encontrar a una molécula con energía  $\varepsilon$  está dada por el factor de Boltzmann

$$\frac{e^{-\varepsilon / kT}}{\int e^{-\varepsilon / kT} d\Omega} \quad (1.10)$$

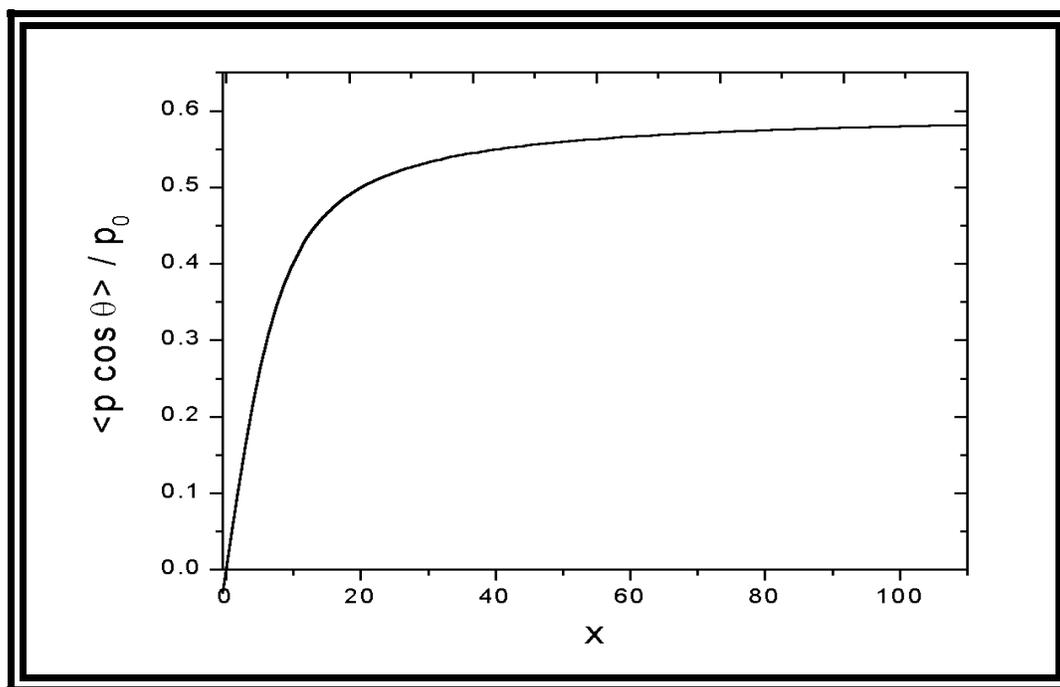
donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. Entonces, si el sistema se encuentra a una temperatura  $T$  y como  $\varepsilon = -p_0 E \cos\theta$  es la energía potencial de los dipolos en presencia del campo eléctrico externo, el momento dipolar promedio efectivo a lo largo de  $E$  resulta ser

$$\langle p_0 \cos\theta \rangle = \frac{\int p_0 \cos\theta e^{p_0 E \cos\theta / kT} d\Omega}{\int e^{p_0 E \cos\theta / kT} d\Omega} \quad (1.11)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $kT$  es la energía térmica del sistema. La integración sobre el ángulo sólido  $\Omega$  es resultado de considerar todas las posibles orientaciones de los dipolos. Si en la ec. (1.11) se hace  $x = p_0 E / kT$ , se obtiene:

$$\langle p_0 \cos\theta \rangle = p_0 \left[ \coth x - \frac{1}{x} \right] \quad (1.12)$$

la cual es la conocida fórmula de Langevin, cuyo comportamiento muestra un valor de saturación a medida que aumenta el campo. Ver gráfica ilustrada en la figura 1.15.



**Figura 1.15** Gráfica de la ecuación de Langevin, para  $x = p_o E / kT$

El modelo de Langevin y Debye describe el comportamiento de un sistema de moléculas dipolares bajo la presencia de un campo eléctrico de polarización externo. El proceso de saturación ocurre al aplicar dicho campo eléctrico durante un tiempo suficientemente largo, incluso si su magnitud se mantiene constante. Puede entonces afirmarse que los dipolos moleculares presentes en la película delgada responden a la presencia del campo eléctrico orientándose no inmediata, sino paulatinamente, y que a un determinado tiempo llegan a una configuración –un valor de la polarización total- estable. El tiempo de respuesta es afectado por la naturaleza de la matriz en que fueron encapsuladas las moléculas y por la forma de las interacciones molécula-molécula y molécula-matriz<sup>[2]</sup>.

La orientación en las moléculas dopantes afecta de manera importante varias propiedades físicas de la película, entre ellas se encuentra su espectro de absorción óptica, gracias a lo cual es posible determinar el estado de polarización de la muestra al analizar el efecto del tratamiento sobre el espectro.

Estudios recientes han mostrado que hay un decremento en el coeficiente de absorción de la película en función del tiempo de polarización, este decremento puede entenderse en los siguientes términos: en su estado inicial, los dipolos de las moléculas dopantes tienen una orientación azarosa sobre el plano de la película. Al aplicar el campo de polarización los dipolos tienden a orientarse en la dirección de este campo, el cual es normal a la superficie de la película. El campo eléctrico de la luz que incide sobre la película al medir su absorción (sobre el plano de la misma) “observa” menos dipolos transversales cuando estos

se van orientando, por esta razón disminuye la absorción con el incremento del tiempo de polarización.

Para verificar cuantitativamente cuánto se polarizan las moléculas del colorante, comúnmente se calcula el parámetro de orden  $\rho$ , que indica la eficiencia de polarización. El parámetro de orden está definido como<sup>[23]</sup>

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (1.13)$$

Donde  $\alpha$  y  $\alpha_0$  son respectivamente los coeficientes de absorción inicial y a un tiempo de polarización posterior. Al graficarse el parámetro de orden en función del tiempo de polarización hay un excelente ajuste mediante una ecuación de Langevin-Debye.

Por su definición, el parámetro de orden es una medida de la eficiencia del proceso de polarización: valores cercanos a cero indican una eficiencia pobre, valores cercanos a uno son indicio de un proceso más eficiente<sup>[2]</sup>.

## 1.4 Luminiscencia

La luminiscencia es el proceso de emisión de la luz por átomos o moléculas excitadas. Una molécula en el estado base es elevada al estado excitado debido a la absorción de fotones que tienen suficiente energía. Las moléculas excitadas experimentan una relajación vibracional del nivel de energía más bajo del estado excitado mediante procesos no radiativos y regresan al estado base emitiendo fotones. De este modo, los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia se encuentran dentro de esta definición. Las características de los espectros de ambos fenómenos pueden ser explicadas por medio de consideraciones orbitales moleculares.

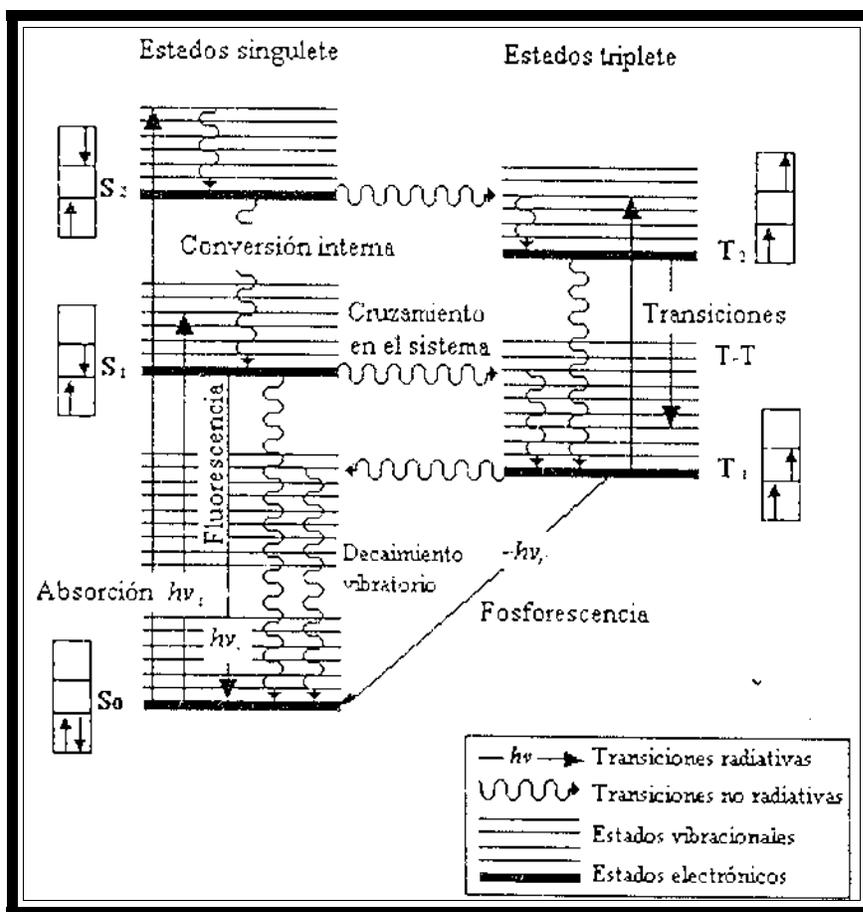
El principio de exclusión de Pauli establece que dos electrones en un átomo no pueden tener el mismo conjunto de los cuatro números cuánticos. La restricción requiere que no más de dos electrones pueden estar en un mismo orbital, además, los dos deberán tener los espines opuestos. Bajo estas circunstancias, se dice que los espines están apareados. Un estado electrónico molecular en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singulete, y no se da una división de los niveles de energía cuando la molécula es expuesta a un campo magnético. Cuando uno de los dos electrones en una molécula es excitado a un nivel de energía más alto, un estado singulete o triplete es permitido. En el estado excitado singulete, el espín del electrón promovido está aún apareado con el electrón que está en el estado base; en el estado triplete, sin embargo, los espines de ambos electrones se desaparean.

El modelo de gas de electrones permite explicar que para cada estado singulete existe un estado triplete con energía un poco menor, ya que las transiciones de absorción de un estado base singulete a un estado triplete son muy difíciles de observar, porque son espín prohibidas, y por esta razón solo se encuentra un electrón en algún estado triplete cuando

decae a él desde el estado de singulete inmediato superior. Este decaimiento llamado cruzamiento de sistemas, también es espín prohibido por lo que es no radiativo (ocurre mediante fonones) y puede ocurrir debido a acoplamientos espín-órbita ó a sustituyentes con núcleos más pesados<sup>[10]</sup>.

En términos de decaimiento se define a la fluorescencia como el decaimiento radiativo del estado singulete  $S_1$  al estado base  $S_0$ . Este decaimiento ocurre muy rápido, en alrededor de 1 ns. Por el contrario, el tiempo de vida media de los estados de triplete es muy grande. Es por esto que su decaimiento al estado base resulta en fosforescencia cuando se produce vía un fotón, pues también puede decaer mediante procesos no radiativos.

Generalizando la función de onda de dos electrones a la función de onda de N electrones, se obtienen la imagen de los eigenestados de la molécula del colorante, como se muestra en la figura 1.16.



**Figura 1.16 Diagrama de Jablonsky**

Esta representación se conoce como diagrama de Jablonsky y muestra las diferentes trayectorias de los procesos que pueden ocurrir entre los diferentes estados vibracionales y electrónicos de una molécula de colorante.

Es importante mencionar que una característica de los colorantes láser es el ancho de sus bandas de absorción, excitación y emisión, siendo este ancho de hasta decenas de

nanómetros; esto se explica porque cada molécula de colorante tiene 50 ó más átomos, dando lugar a cerca de 150 vibraciones normales del esqueleto molecular. Estas vibraciones están relacionadas con las transiciones electrónicas, ya que estas causan cambios en las densidades electrónicas de los enlaces que constituyen la cadena conjugada, a esto se le añaden las perturbaciones electrostáticas y de colisiones provocadas por las moléculas del solvente y al hecho de que cada subnivel vibracional de cada estado electrónico tiene sobrepuesta toda una serie de subniveles excitados rotacionalmente, por lo tanto cada nivel electrónico se desdobra en un casi continuo de estados vibracionales.

La fluorescencia de un colorante láser no depende mucho de la longitud de onda de excitación porque los electrones excitados a estados singulete diferentes del primero, decaen a este de manera no radiativa<sup>[10]</sup>, a este proceso se le llama conversión interna. La fluorescencia tiene lugar al decaer un electrón radiativamente del primer estado excitado de singulete al estado base, aunque también podrá decaer no radiativamente, de modo que la conversión interna y el entrecruzamiento de sistemas, los cuales se ilustran en la figura 1.15, presentan una alta competencia para la fluorescencia.

La emisión fluorescente está condicionada por la estructura molecular de la sustancia fluorescente: tipos de enlace electrónico, rigidez de la molécula, estructuras multicíclicas, arreglos moleculares, presencia de grupos donadores ó aceptores de electrones, introducción de un átomo de número atómico elevado, etc.; y por otros factores dependientes del medio con el que interactúa: tipo de disolvente, nivel de pH, oxígeno disuelto, temperatura, etc.

En un espectro de excitación se observa la intensidad de la fluorescencia en función de la longitud de onda de excitación a una determinada longitud de onda de emisión. En un espectro de emisión se observa la intensidad de la emisión fluorescente en función de la longitud de onda de emisión, a longitud de onda de excitación fija.

Cuando un electrón es excitado, debido a una absorción de una longitud de onda  $\lambda_0$ , y este decae de forma no radiativa a otro nivel de energía para después regresar al estado base emitiendo una radiación de longitud de onda  $\lambda_f$ , entonces  $\lambda_f > \lambda_0$ , éste es el denominado corrimiento de Stokes<sup>[19]</sup>.

Los estudios de luminiscencia se caracterizan con respecto de los de absorción por<sup>[24]</sup>:

a) Sensibilidad. Los métodos fluorimétricos son más sensibles que los absorciométricos. En general, los métodos fluorimétricos suelen ser entre 10 y 100 veces más sensibles que los espectrofotométricos.

b) Selectividad. La selectividad de los métodos luminiscentes suele ser mayor que la de los absorciométricos: hay muchas especies capaz de absorber radiación, pero el número de ellas que puede reemitir es mucho menor; además en los métodos de luminiscencia tanto la longitud de onda de excitación, como la de emisión, pueden seleccionarse para minimizar interferencias, mientras que en espectrofotometría, solo la longitud de onda de absorción es seleccionable.

## **Capítulo 2**

### **Desarrollo Experimental**

Este trabajo consistió en estudiar la respuesta de la luminiscencia de películas nanoestructuradas de SiO<sub>2</sub> dopadas con el cromóforo DR1, y películas nanoestructuradas de PMMA dopadas también con el cromóforo DR1, en función de la orientación dipolar por efecto corona. Con este objeto, se aplicó a cada muestra un tratamiento de polarización por efecto corona a distintos tiempos y se obtuvieron los respectivos espectros de absorción, excitación y emisión óptica, con el fin de monitorear estas respuestas en función del grado de orientación de las moléculas del DR1.

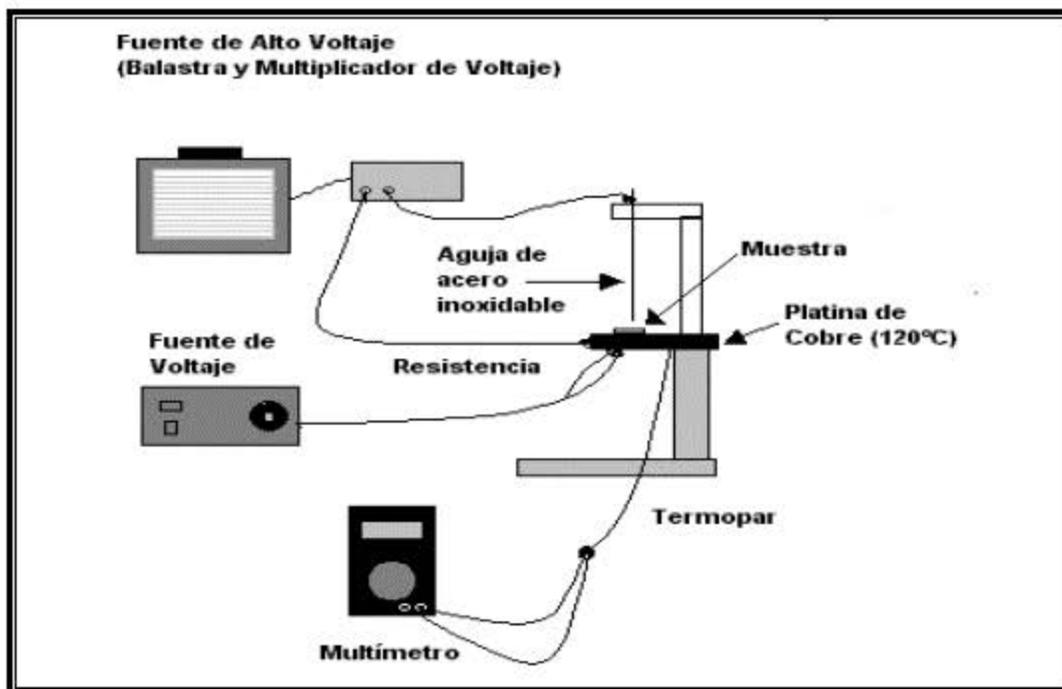
El primer lote de muestras consistió en películas de SiO<sub>2</sub>:DR1 en distintas fases: amorfa, lamelar y tubular. El segundo lote consistió en películas de PMMA:DR1 en distintas fases (de igual manera): amorfa, lamelar y tubular. La motivación de esta selección fue, como se comentó en la introducción, caracterizar la respuesta de la orientación dipolar del DR1 como función de la matriz y los arreglos moleculares presentes en cada muestra.

Todas las muestras estudiadas fueron elaboradas por el Dr. Alfredo Franco Pérez, en el Laboratorio de Fotónica de Geles en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A continuación se describe el dispositivo de polarización mediante el cual se orientaron las moléculas del DR1, así como los dispositivos utilizados para la obtención de los espectros de absorción, excitación y emisión óptica. Por último, se detalla el método experimental empleado en cada muestra.

## **2.1 Dispositivo de Polarización**

Como ya mencionamos, la polarización en las muestras bajo estudio se realizó por el método de efecto corona, el cual consiste, como ya se mencionó en el marco teórico, en la aplicación de un intenso campo eléctrico en dirección perpendicular a la superficie de la película, usando como electrodo una aguja metálica suspendida a poca distancia de la superficie. El dispositivo que se utilizó consiste en una platina de cobre que se apoya en una base de acero por medio de un sujetador de teflón (Ver figura 2.1). La platina tiene sobre su superficie un poste de teflón con un cubo de lucita mediante el cual, por medio de un tornillo, se sostiene la aguja y se puede ajustar la distancia a la que se quiere colocar ésta de la superficie. Para tener las muestras a una temperatura adecuada para los experimentos, la platina se calienta por medio de una resistencia de 136Ω y 150W que está pegada a ésta, y que es alimentada por una fuente de voltaje. La platina de cobre tiene un orificio por el que se introduce un termopar de cromel-alumel para monitorear la temperatura empleando un multímetro. Por último, para aplicar el campo eléctrico se utiliza una fuente fabricada en el laboratorio que tiene una balastra, un multiplicador de voltaje y un variac. Con esta fuente se alcanzan voltajes en un intervalo de 0 a 12,000 volts. La terminal positiva se conecta a la aguja y la negativa a la platina de cobre.



**Figura 2.1** Dispositivo de polarización. Se coloca la muestra en la platina, la cual es calentada por medio de una resistencia que es conectada a una fuente de voltaje. Al llegar a 120° C se aplica una tensión de 9.5 kV entre la aguja, que es el electrodo positivo, y la platina que es el electrodo negativo. Después de un tiempo determinado, se enfría la platina para “congelar” la orientación en las moléculas. Finalmente, se interrumpe la aplicación del campo.

Se utilizó una aguja de acero inoxidable con las siguientes dimensiones: 6.5 cm. de largo, y un radio de curvatura de 1  $\mu\text{m}$ . El campo eléctrico y el radio de curvatura de la aguja están relacionados de la siguiente manera:

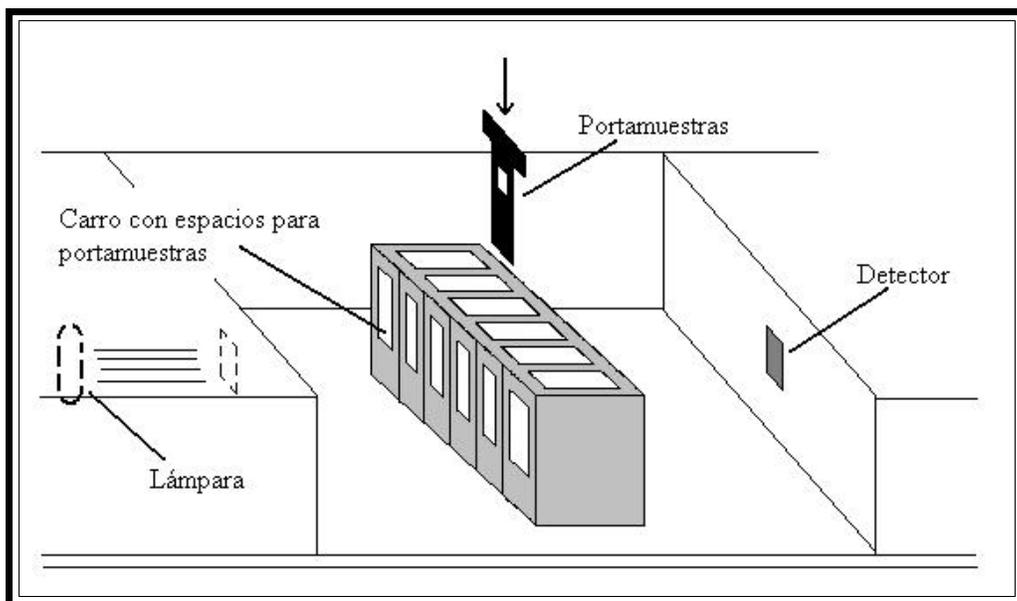
$$E = V / 2r \quad (2.1)$$

En los intervalos de tiempo en los que no se realizaron experimentos, se protegió la aguja de la oxidación con una capa de esmalte de uñas.

## 2.2 Equipo de absorción óptica.

Para monitorear el grado de orientación de las moléculas del DR1 en las muestras, se hizo un análisis del espectro de absorción óptica. Empleando el espectrofotómetro Genesis 2, se obtuvieron los espectros de absorción óptica de las muestras, para los distintos tiempos de polarización. El Genesis 2 cuenta con un carro con ocho espacios para igual número de portamuestras, dos lámparas para iluminación en un amplio intervalo de longitudes de

onda, y un fotodetector para determinar las que logran pasar a través de una muestra del material de interés. (ver figura 2.2).

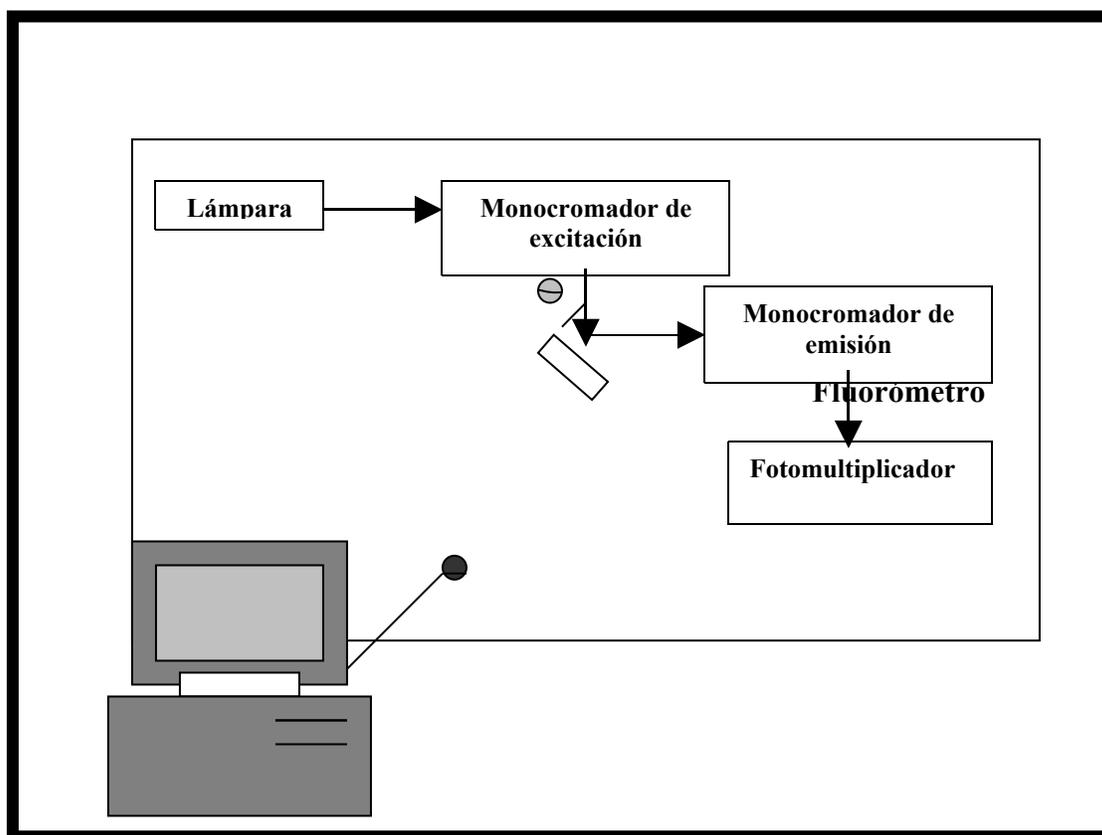


**Figura 2.2. Esquema del espectrofotómetro Genesis 2. La muestra es colocada en el portamuestras y éste, en su lugar en el carro. Acto seguido, la lámpara emite radiación en las longitudes de onda deseadas y el detector en el otro extremo, registra la radiación transmitida, es decir, la que no ha sido absorbida.**

El portamuestras consiste en un cartoncillo negro el cual tiene un orificio en el centro, éste se coloca en uno de los ocho espacios disponibles y la muestra se fija con plastilina del otro lado del carro, entre el portamuestras y el detector. La función del portamuestras es delimitar el área bajo estudio en la película, aprox.  $0.25 \text{ cm}^2$ . Por lo tanto, se debe tener especial cuidado en polarizar exactamente la zona que posteriormente se va a estudiar. Para operar el equipo se utiliza una computadora la cual cuenta con el Software *Win Spec*, donde se indican los parámetros necesarios para la adquisición de datos, como son: el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se quiere tomar el espectro, la velocidad de barrido, etc. Es necesario tomar una referencia de la cantidad de luz que incide en la muestra, para esto se utiliza un sustrato de vidrio limpio que es colocado en la primera posición del carro, con su respectivo portamuestras. Posteriormente se toma el espectro de absorción: la lámpara emite radiación en el intervalo de longitudes de onda especificado y el detector en el otro extremo registra la radiación transmitida, es decir, la que no ha sido absorbida por la muestra. Como se comentó anteriormente, el espectro de absorción óptica es la región del espectro electromagnético que resulta absorbido por la muestra, éste es graficado con el mismo programa.

## 2.3 Equipo de Luminiscencia

Para estudiar el efecto de la polarización de las moléculas del colorante en la luminiscencia, se obtuvieron los espectros de excitación y emisión óptica en el fluorómetro Perkin Elmer LS55, el cual contiene una lámpara de Xenón de 150 Watts, dos monocromadores con intervalo de operación de 220 nm hasta 830 nm, con una resolución de 2 nm, y un fotomultiplicador R372F. La salida de la señal del fluorómetro se conecta a la computadora, la cual, mediante el software *FwinLab* le da las indicaciones necesarias para operar tales como: el ancho de las ventanas, la velocidad de lectura, el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se quiere tomar el espectro, la longitud de onda de excitación, en caso de requerirse el espectro de emisión, o la longitud de onda de emisión, para el caso de que se requiera obtener el espectro de excitación. En la figura 2.3 se muestra un breve esquema de dicho equipo.



**Figura 2.3** Esquema del fluorómetro Perkin Elmer LS55. El haz de radiación emitido por la lámpara, dirigido a la muestra, pasa a través del monocromador de excitación donde se selecciona la longitud de onda que se desea incida en la muestra. El haz de radiación fluorescente emitido por la muestra, se dirige al monocromador de emisión donde se selecciona la longitud de onda de salida que se requiere monitorear. La señal llega al fotomultiplicador, y finalmente se envía a la computadora.

El ángulo  $\theta$  entre el monocromador de excitación y el de emisión, es de  $30^\circ$ . La luz de la lámpara de Xenón pasa a través del monocromador de excitación, donde se selecciona la longitud de onda del haz de excitación ( $\lambda_{exc}$ ) que incide sobre la muestra provocando la fotoluminiscencia. La luz emitida por la muestra es en todas direcciones pero es mas conveniente a un ángulo de  $90^\circ$  con respecto al haz incidente, por lo tanto el haz es dirigido al monocromador de emisión, el cual permite las salidas a una longitud de onda específica ( $\lambda_{em}$ ), para finalmente llegar al fotomultiplicador, el cual proporciona la señal que va hacia la computadora y es proporcional a la intensidad de la luz emitida.

El fluorómetro tiene un sistema automático que le permite realizar un barrido por las diferentes longitudes de onda, tanto en el monocromador de excitación, como en el de emisión. Si el monocromador de excitación se fija en una longitud de onda, la cual se determina a partir del espectro de absorción, y el monocromador de emisión realiza un barrido por un intervalo de longitudes de onda, se obtendrá el llamado espectro de emisión. Si por el contrario es el monocromador de emisión el que se fija en una longitud de onda mientras el monocromador de excitación realiza un barrido por un intervalo de longitudes de onda, se obtendrá el denominado espectro de excitación<sup>[11, 25]</sup>.

Uno de los detalles que retrasó la obtención de resultados, es que el dispositivo es considerablemente sensible a la posición, por tal motivo fue necesario adaptar la muestra a una celda especial para que ésta se pudiera mantener fija y se ubicara justamente en el punto focal del dispositivo. La rutina experimental incluyó varias repeticiones de la obtención de los espectros con el fin de garantizar la reproducibilidad del experimento.

También fue necesario elaborar unas ventanas de cartoncillo negro con el fin de hacer coincidir la zona de polarización con la zona de estudio (aprox.  $0.25 \text{ cm}^2$ ) en los espectros de absorción, excitación y emisión óptica.

## **2.4 Método Experimental.**

A continuación se describe el tratamiento que se aplicó a cada muestra, y la forma en la que se tomaron sus respectivos espectros.

Previamente se obtuvieron los espectros de absorción, excitación y emisión óptica en las condiciones iniciales, es decir, sin tratamiento de polarización. En el espectro de absorción se localizó el máximo para determinar la longitud de onda de excitación en el espectro de emisión; y para determinar la longitud de onda de emisión en el espectro de excitación, se tomó el máximo del espectro de emisión. De estos experimentos también se determinaron los intervalos de longitud de onda entre los cuales se obtendrían los posteriores espectros.

Primero se aplicó el tratamiento térmico y de polarización. Se colocó la muestra sobre la platina de cobre, de tal manera que la aguja quedara ubicada sobre la zona que posteriormente se iba a analizar en el espectrofotómetro y el fluorómetro. La aguja se dispuso a 0.5 cm de la superficie. La platina se calentó hasta alcanzar el equilibrio térmico en 120 °C. Estudios recientes<sup>[26]</sup> han mostrado que a esta temperatura las moléculas del DR1 adquieren una mayor movilidad dentro de la matriz polimérica, lo cual es una condición óptima para el tratamiento de polarización. Se aplicó un campo eléctrico de aproximadamente 9.5 kV, después de un tiempo determinado se enfrió la muestra sin dejar de aplicar el campo. Los intervalos de tiempo fijados para las muestras de SiO<sub>2</sub>:DR1 fueron 7, 14, 21 y 28 minutos; y para las muestras de PMMA:DR1 fueron 5, 10, 15, 20 y 25 minutos. El tiempo de enfriamiento se estableció de 25 minutos, transcurrido este tiempo se suspendió la aplicación del campo.

A continuación se realizó el estudio de absorción. Se fijó la muestra en el carro del espectrofotómetro con cuidado de hacer coincidir el orificio del portamuestras con la zona polarizada. Se dieron las indicaciones necesarias para operar el espectrofotómetro y se obtuvo el espectro de absorción óptica para un intervalo de lectura de 350 a 700 nm.

Luego se colocó la muestra cuidadosamente en el fluorómetro. Se indicaron los parámetros necesarios para la adquisición de datos, y se tomó el espectro de excitación para una longitud de onda de emisión de 650 nm, en un intervalo de 350 a 580 nm. Después, se obtuvo el espectro de emisión para una longitud de onda de excitación de 505 nm, en un intervalo de 580 a 720 nm.

Por último, se imprimieron y compararon todos los espectros. En cada caso se calculó la intensidad del máximo con respecto a la línea base. Estos cálculos se discuten con más detalle en el apéndice que se encuentra al final del escrito.

## **Capítulo 3**

### **Resultados, Análisis y Conclusiones**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los experimentos, que básicamente consistieron en la obtención de los espectros de absorción, excitación y emisión óptica, para los distintos tiempos de tratamiento de polarización en cada muestra. También se ilustran las gráficas correspondientes a la evolución de la absorción, la excitación y la emisión, en función del tiempo de polarización. Los ajustes se realizaron con el programa *OriginLab* versión 7.5, y el criterio utilizado para las incertidumbres asociadas a los puntos experimentales es discutido en el apéndice que se encuentra al final del presente trabajo.

Las gráficas se comentan brevemente, para posteriormente hacer un análisis de los resultados obtenidos en cada etapa.

Primero se muestran los resultados para las películas de SiO<sub>2</sub>:DR1, y luego los resultados correspondientes a las películas de PMMA:DR1.

### **3.1 Películas delgadas nanoestructuradas de SiO<sub>2</sub>: DR1**

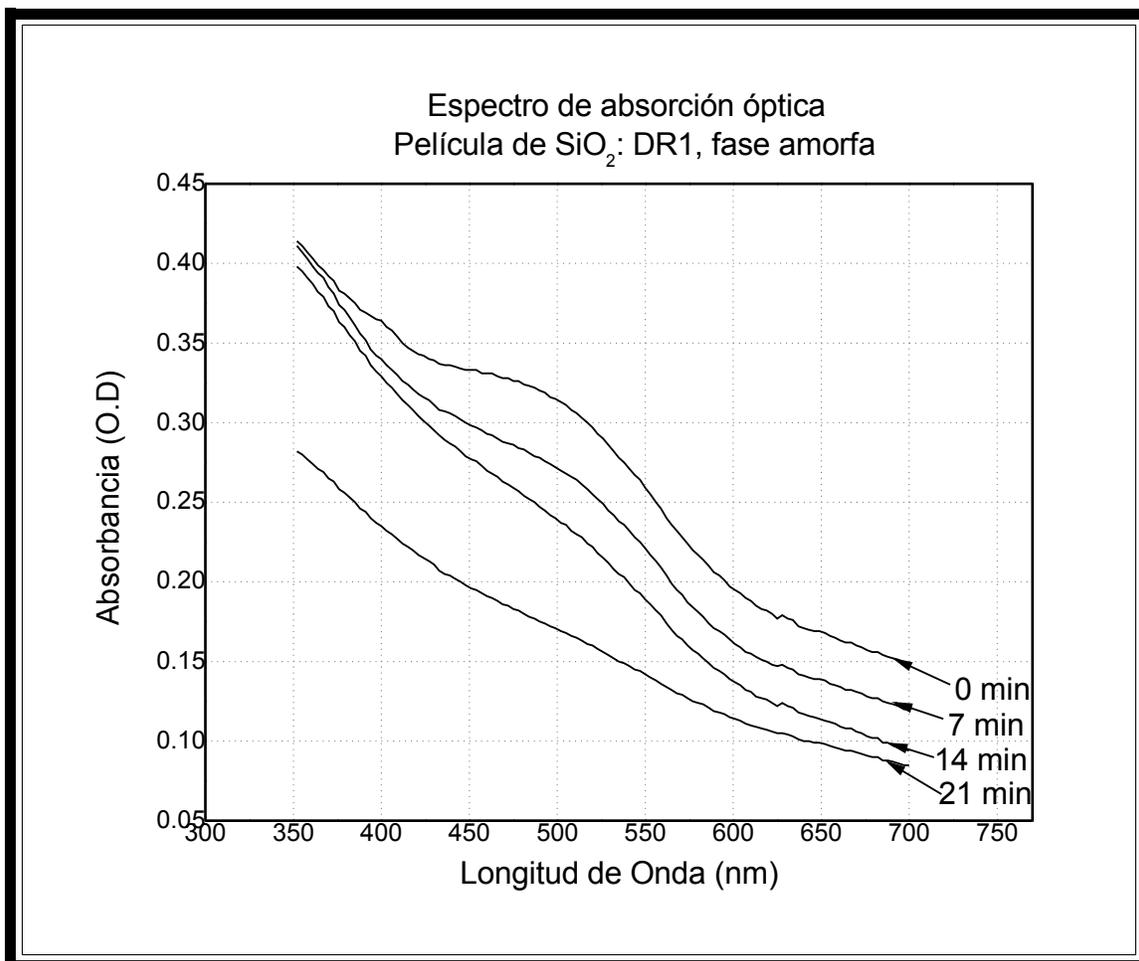
A continuación se presentan los resultados para el primer lote de muestras, que consta de películas de SiO<sub>2</sub> dopadas con el cromóforo DR1 en distintas fases: amorfa, lamelar y tubular. En cada caso se muestran los resultados obtenidos para los estudios de absorción y luminiscencia, así como las gráficas que ilustran su comportamiento, conforme las moléculas del DR1 se orientan con el campo.

Estas películas fueron elaboradas con la siguiente concentración molar relativa:

$$\text{TEOS} : \text{DR1} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.001 : 4 : 10$$

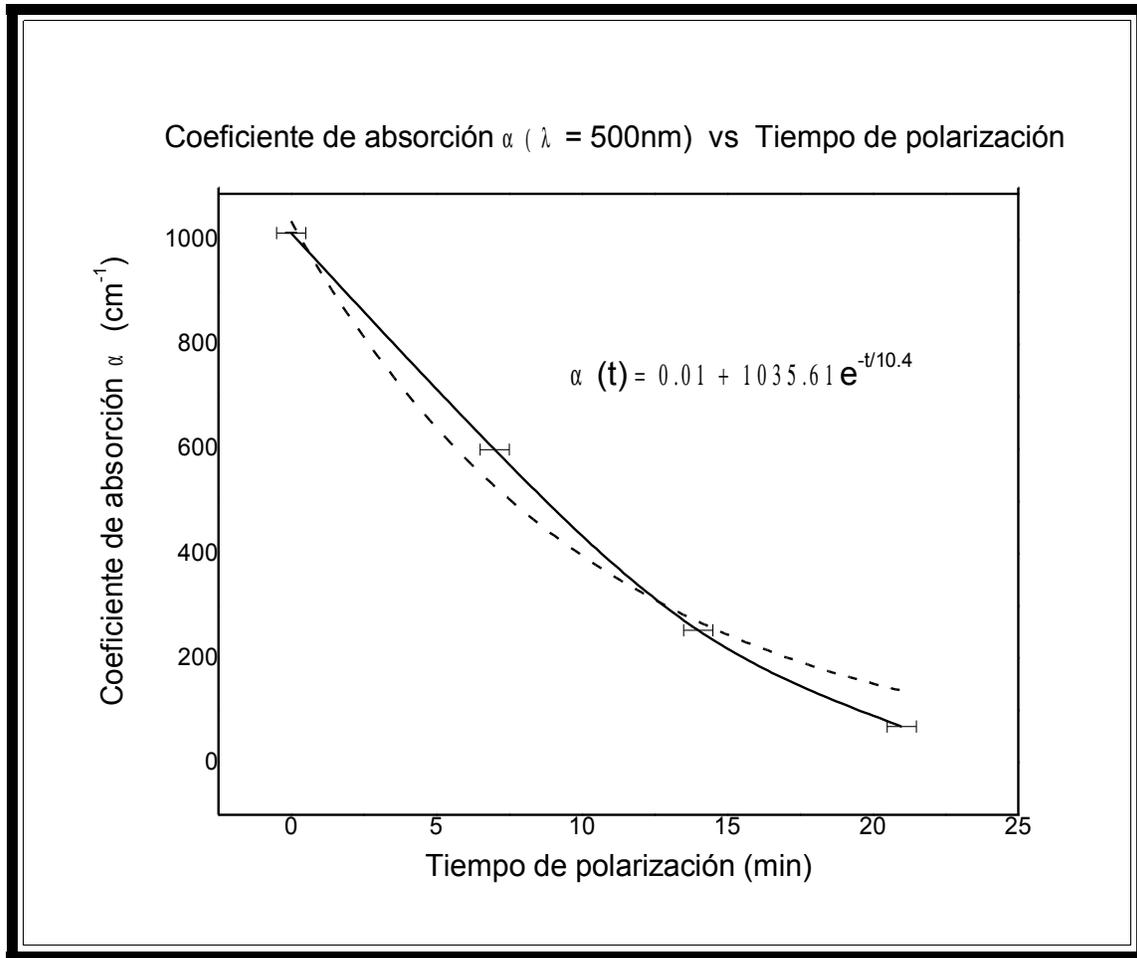
### 3.1.1 Película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase amorfa

En esta película, con un espesor  $d \approx 1 \mu\text{m}$ , se aplicó un tratamiento de polarización de 0, 7, 14 y 21 minutos. En la figura 3.1 se muestran superpuestos los espectros de absorción óptica correspondientes a los distintos tiempos de polarización.



**Figura 3.1** Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En esta gráfica se puede observar que conforme se van orientando las moléculas, la altura de la banda de absorción va disminuyendo, al grado de prácticamente desaparecer en el espectro que corresponde a 21 minutos de polarización. El máximo de absorción se encuentra situado aproximadamente en una longitud de onda de 500 nm. Para hacer una mejor apreciación cualitativa, se realizó la gráfica de la evolución de la absorción en función del tiempo de polarización, utilizando para este cálculo el coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  para una longitud de onda de 500 nm, ésta se ilustra en la figura 3.2.



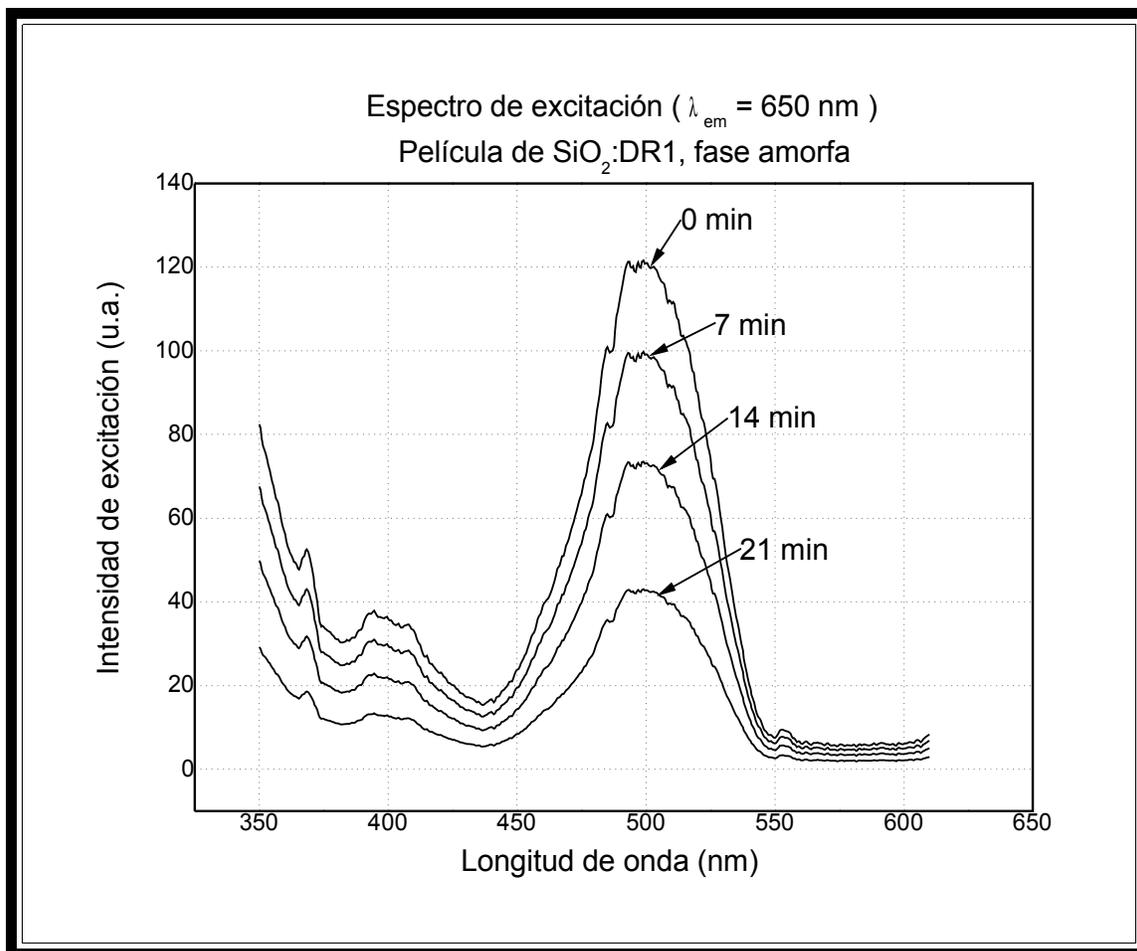
**Figura 3.2 Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500 \text{ nm}$  en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ , en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .**

Aquí se aprecia claramente la disminución anteriormente comentada, pero además se puede ver como a este descenso, se le puede ajustar una función exponencial decreciente, lo cual coincide con nuestra observación, ya que se esperaría que si se aumentara el tiempo de polarización en la muestra, ésta terminaría por no absorber nada, es decir, se comienza a observar la tendencia a la saturación en la misma. Esta ecuación es del tipo:

$$\alpha(t) = A + Be^{-t/C} \tag{3.1}$$

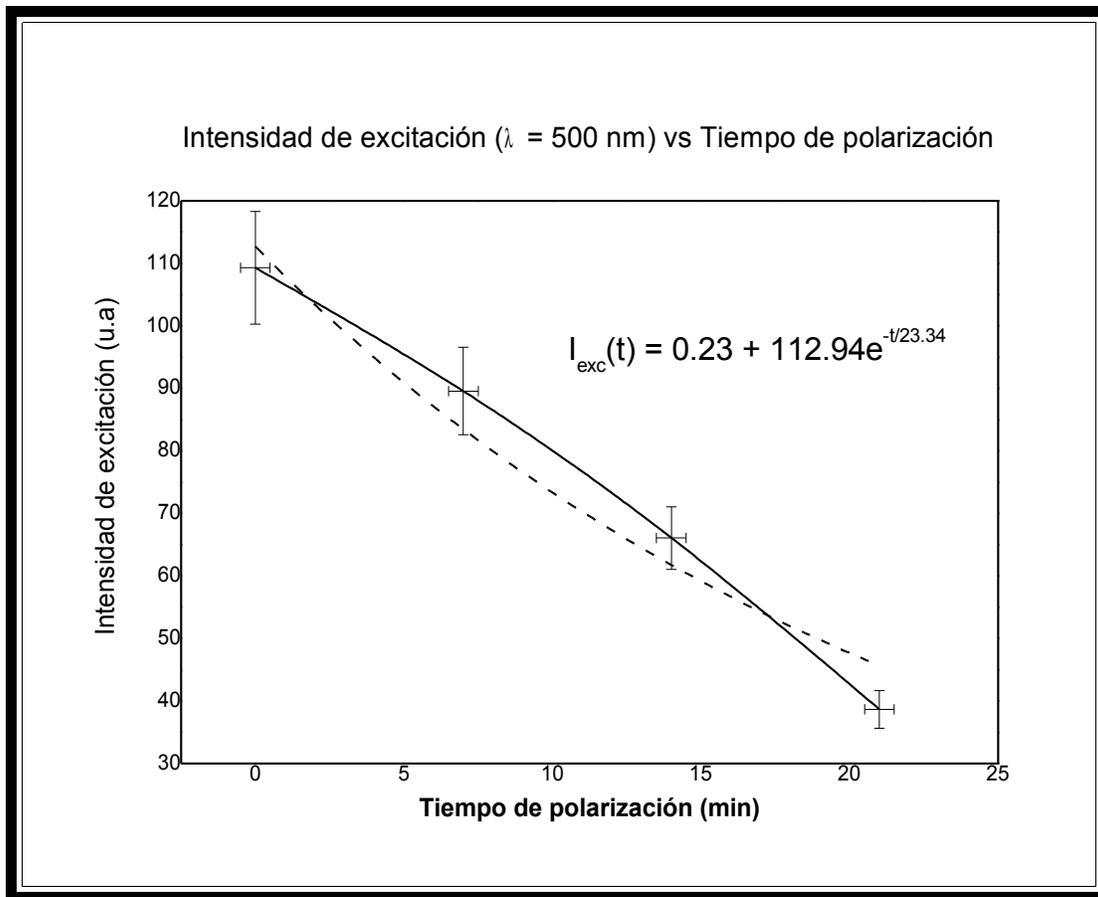
en este caso el valor de A corresponde a la absorción para  $t \rightarrow \infty$ , es decir, la absorción en el momento en el que todas las moléculas del colorante están completamente alineadas con el campo eléctrico;  $A + B$  es la absorción para  $t = 0$ , ó la absorción inicial; y por último, C es la constante de decaimiento, la cual nos da una idea indirecta de la velocidad con la que se orientan las moléculas, ya que como se comentó en la introducción, es el cálculo del parámetro de orden  $\rho$ , el que nos sirve para hacer un análisis de la eficiencia de la polarización en las moléculas.

Por el momento, este valor servirá para tener una idea cuantitativa de esta velocidad, ya que mientras más pequeño sea el valor de C, más rápidamente se acerca a su valor asintótico (ó dicho de otra manera, a la saturación), y viceversa. Cabe señalar que A, B y C deben ser constantes positivas.



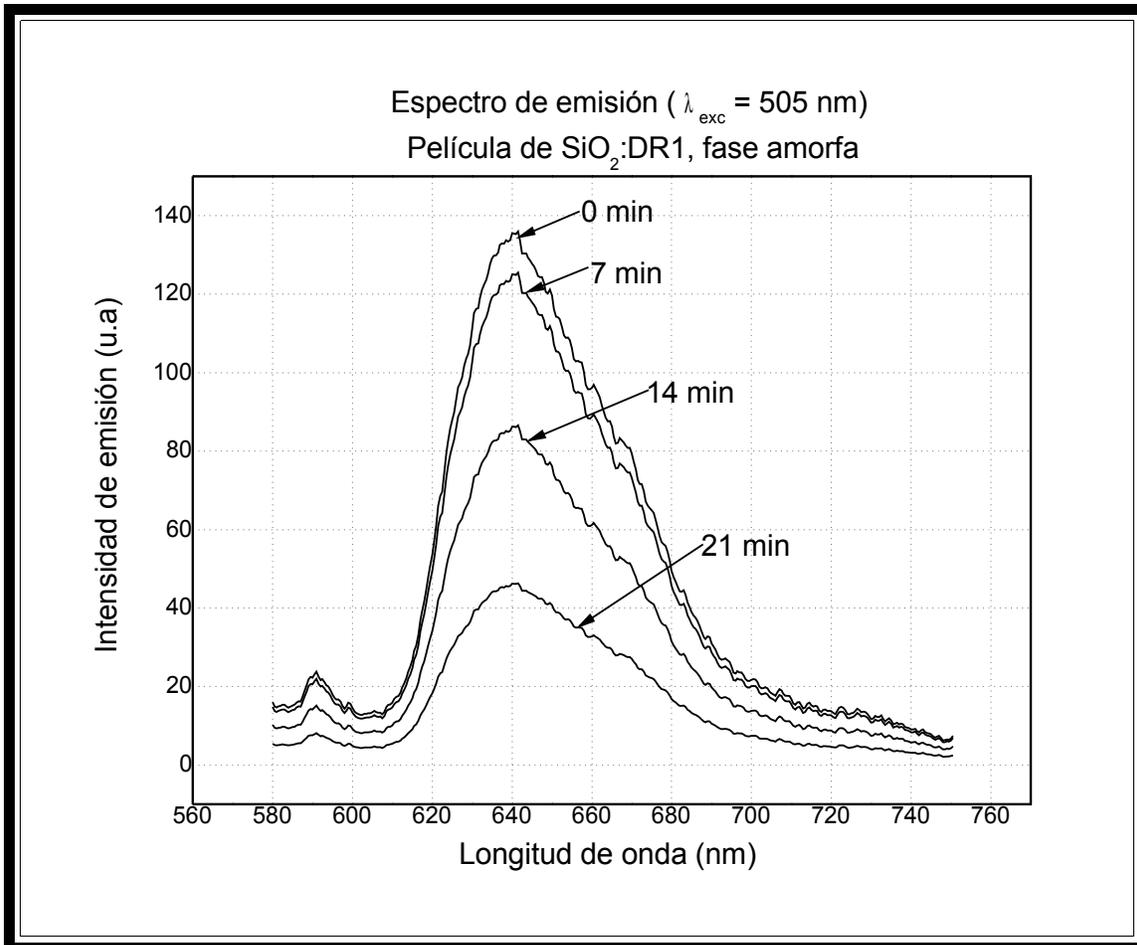
**Figura 3.3** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ , en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.3 se muestran superpuestos los espectros de excitación óptica correspondientes a los distintos tiempos de polarización, donde la longitud de onda de emisión utilizada fue de 650 nm. Se puede observar, que al igual que en el caso de la absorción óptica, conforme se van orientando las moléculas hay un descenso en la banda de excitación, la cual está centrada en 500 nm. También se aprecia que durante todo el proceso, no hubo corrimientos de longitud de onda del máximo de excitación.



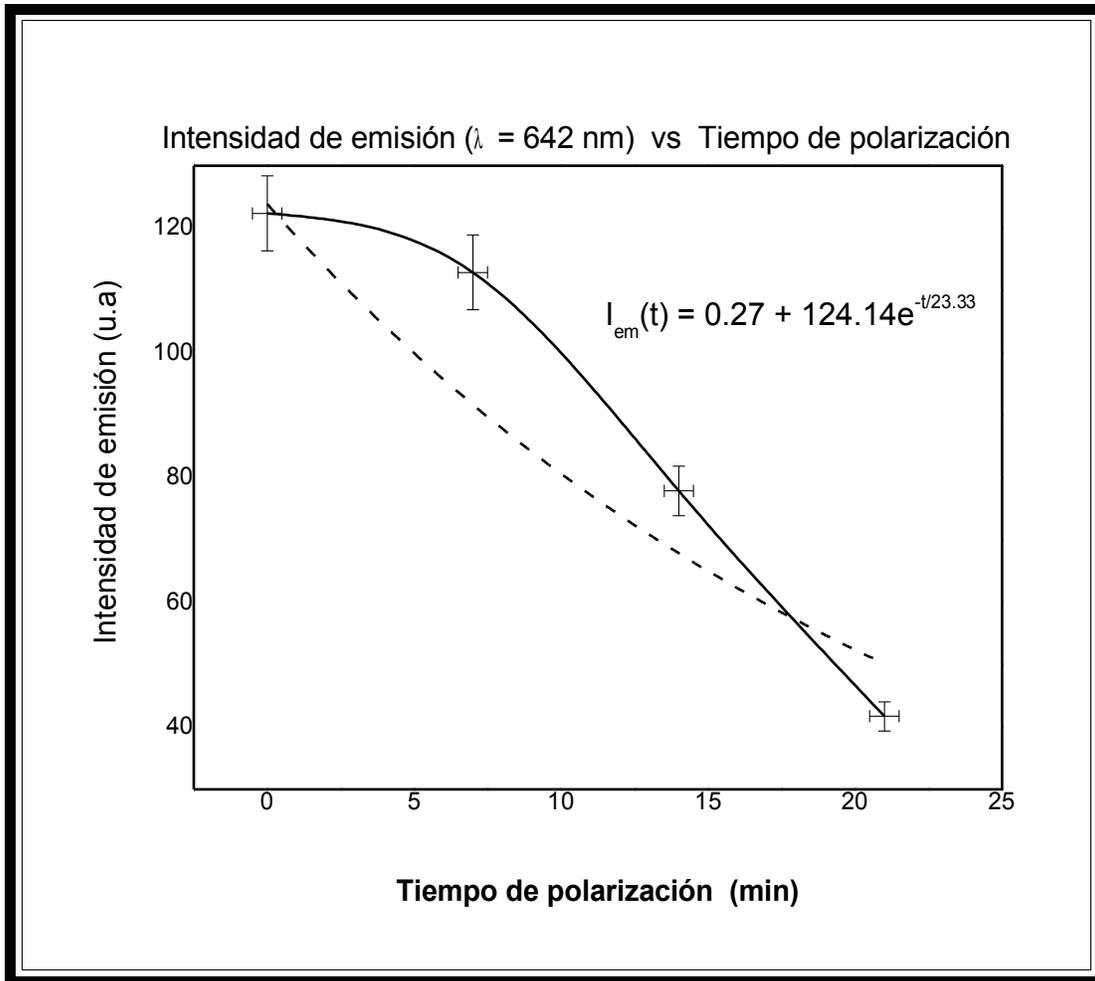
**Figura 3.4** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ , en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.4 se tiene la evolución de la intensidad de excitación óptica para una longitud de onda de 500 nm, en función del tiempo de polarización de las moléculas. En esta gráfica se observa un descenso pronunciado en la excitación óptica conforme se orientan las moléculas. Al comportamiento de dicha gráfica se le puede ajustar una recta, como primera aproximación, sin embargo se observa de la figura 3.3, que si se sigue con esta proporción en el decremento de la intensidad, llegará un momento en el cual desaparecerá la banda de excitación, por tal motivo se realizó un ajuste exponencial.



**Figura 3.5** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización en una película de  $\text{SiO}_2:\text{DR1}$  en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.5 se muestran por último, los espectros superpuestos de la emisión óptica, correspondientes a los distintos tiempos de polarización, donde la longitud de onda de excitación fue de 505 nm (valor cercano al máximo de excitación, 500 nm). Aquí se observa cómo la banda de emisión, centrada en 642 nm, va disminuyendo, conforme se orientan las moléculas.



**Figura 3.6** Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase amorfa,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.6 se atiende a la evolución de la intensidad de la emisión para una longitud de onda de 642 nm (el correspondiente al máximo en el espectro de emisión), en función del tiempo de polarización. En esta gráfica se puede observar un primer ligero descenso para los primeros 7 minutos, y luego un descenso un poco más pronunciado para los tiempos restantes. Esto indica una resistencia inicial de las moléculas del colorante a ser orientadas. De igual manera que para la evolución en el tiempo de la excitación, la ecuación que mejor se ajusta a este comportamiento es una línea recta, no obstante, basándose en un argumento análogo, se llega a la conclusión de que no se puede hacer un ajuste definitivo, sin embargo se realizó un ajuste exponencial para darse una idea aproximada de la intensidad de la emisión al inicio y al final del tratamiento de polarización.

### 3.1.2 Película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase lamelar (SDS).

Esta película tuvo un grosor  $d \approx 1 \mu\text{m}$ , y los tiempos de polarización a los que se sometió fueron 0, 7, 14, 21 y 28 minutos. En la figura 3.7, se observan sus respectivos espectros de absorción óptica, para distintos tiempos de polarización. Aquí, aunque se puede apreciar un descenso en la banda de absorción conforme el transcurso del tiempo, no se puede distinguir con claridad la relación existente entre dichos cambios. De igual manera se observa esta banda centrada en 500 nm.

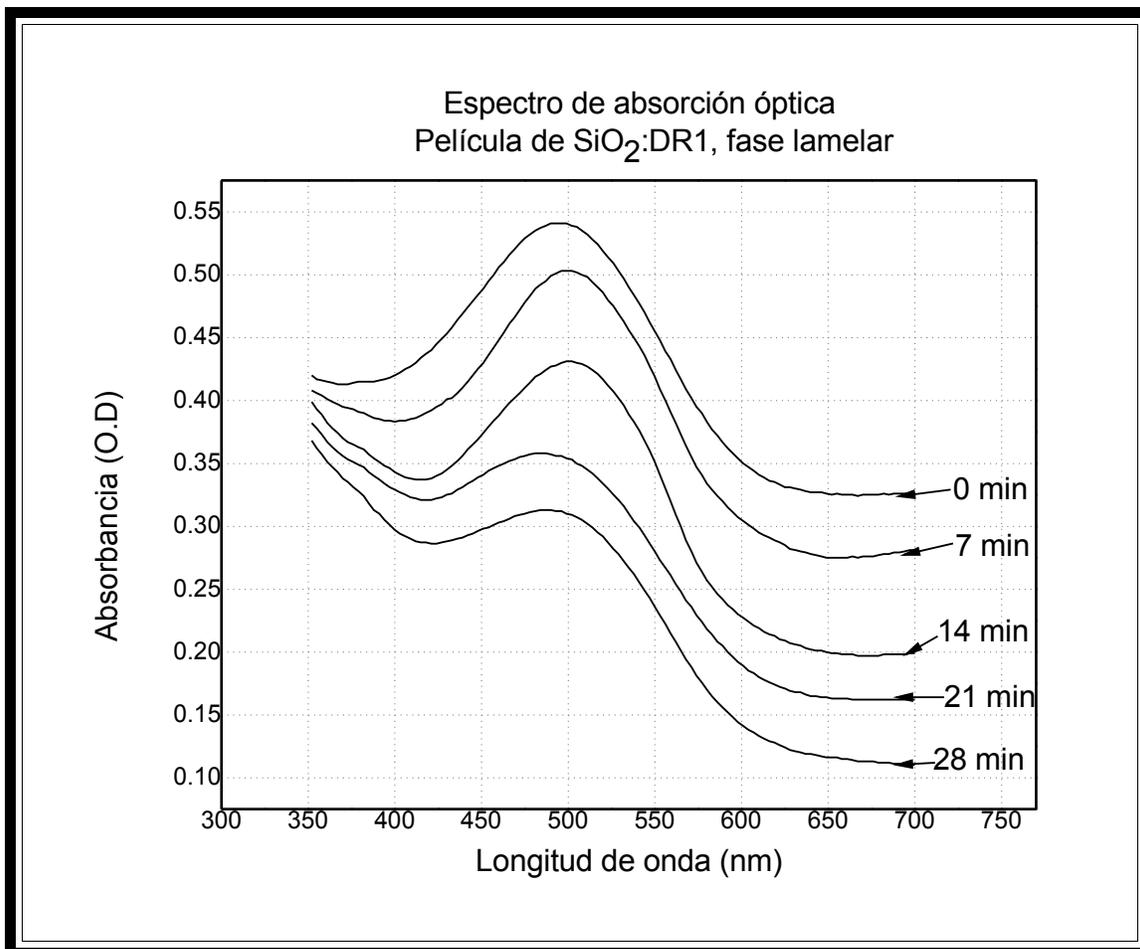
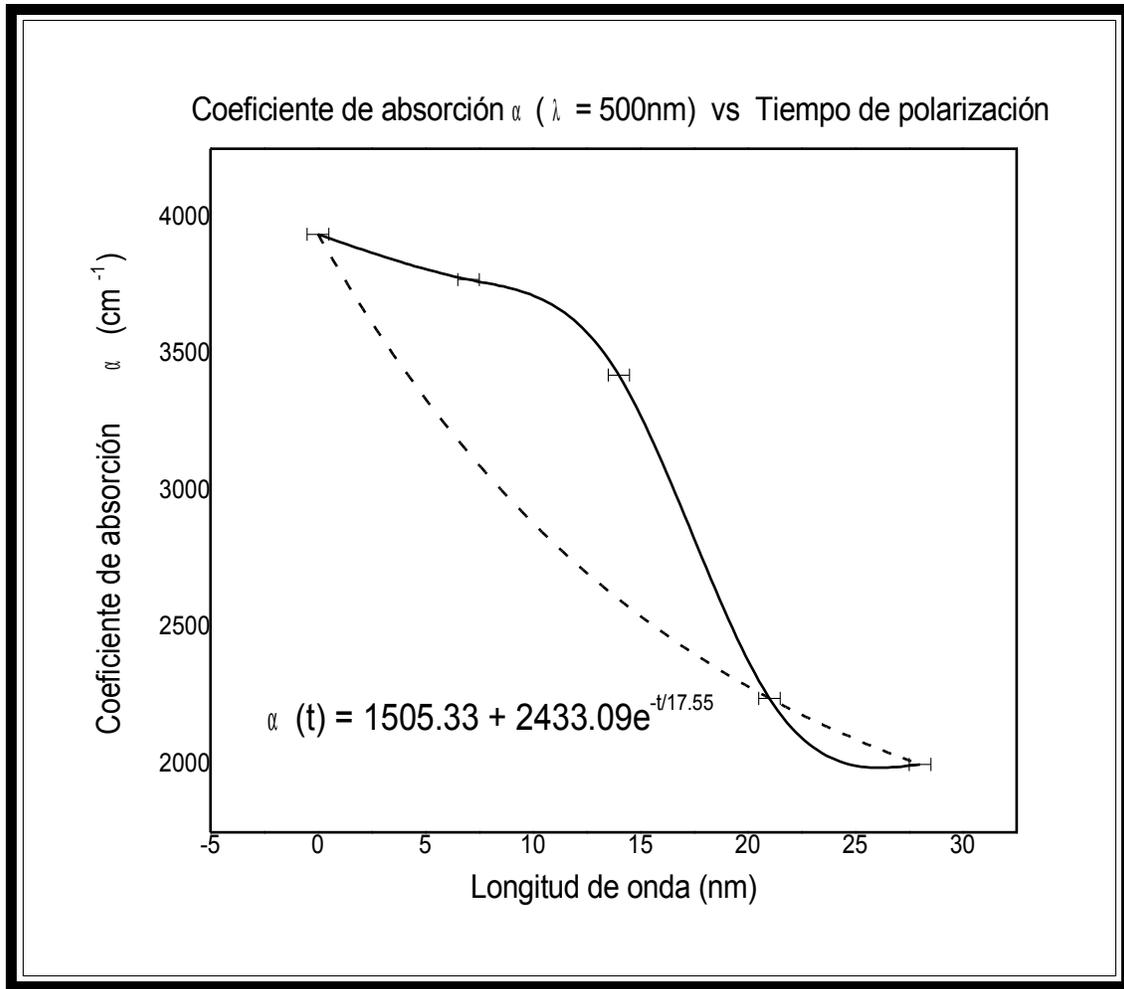
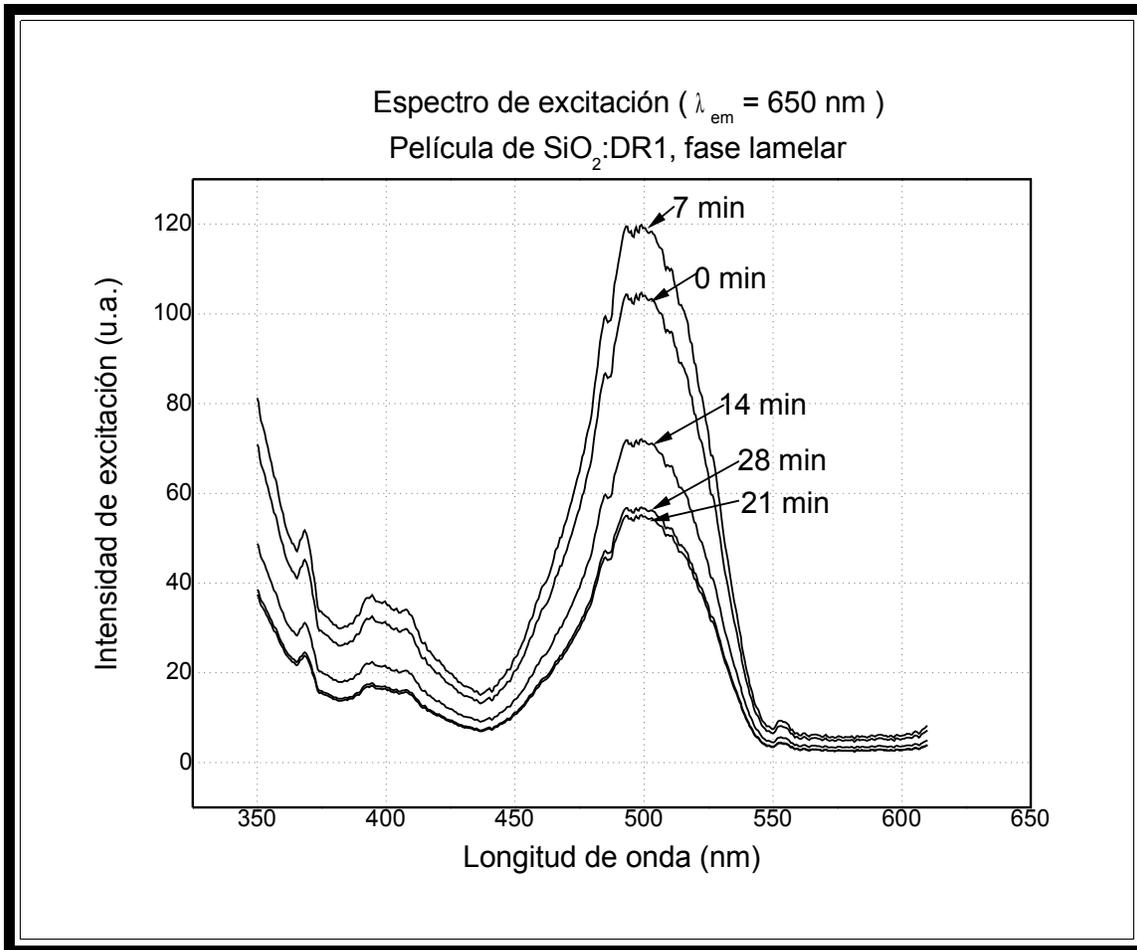


Figura 3.7 Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una Película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase lamelar,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .



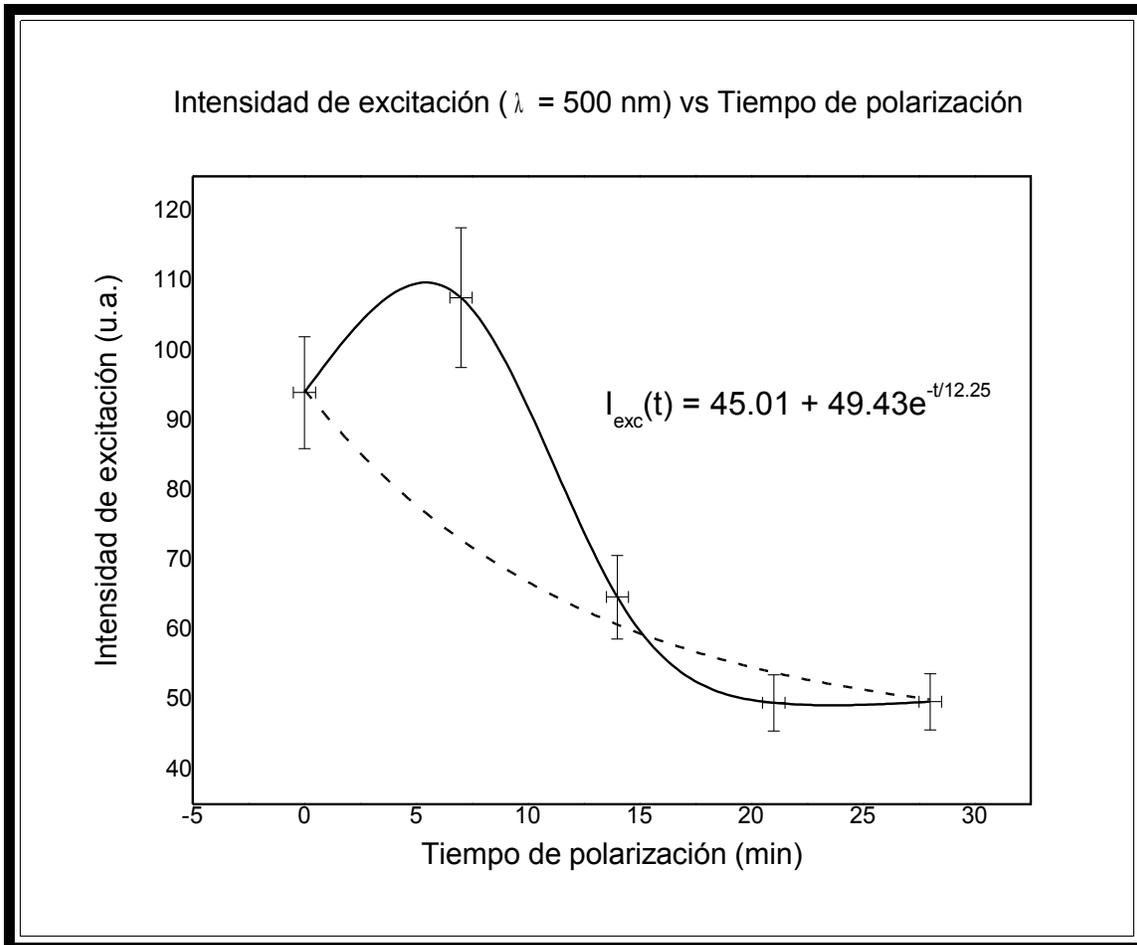
**Figura 3.8** Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500\text{ nm}$  en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$ , en fase lamelar,  $d \approx 1\ \mu\text{m}$ .

En la figura 3.8 se ilustra la evolución del coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  en función del tiempo de polarización, para el máximo de absorción ubicado en 500 nm. De manera cualitativa, se aprecia una resistencia de las moléculas a alinearse con el campo en los primeros 14 minutos de tratamiento, posteriormente se tiene una pronunciada caída en el coeficiente de absorción  $\alpha$ , y finalmente se observa la tendencia a la saturación. Analizando el trasfondo de este comportamiento se advierte que se puede realizar un ajuste exponencial decreciente.



**Figura 3.9** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase lamelar,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

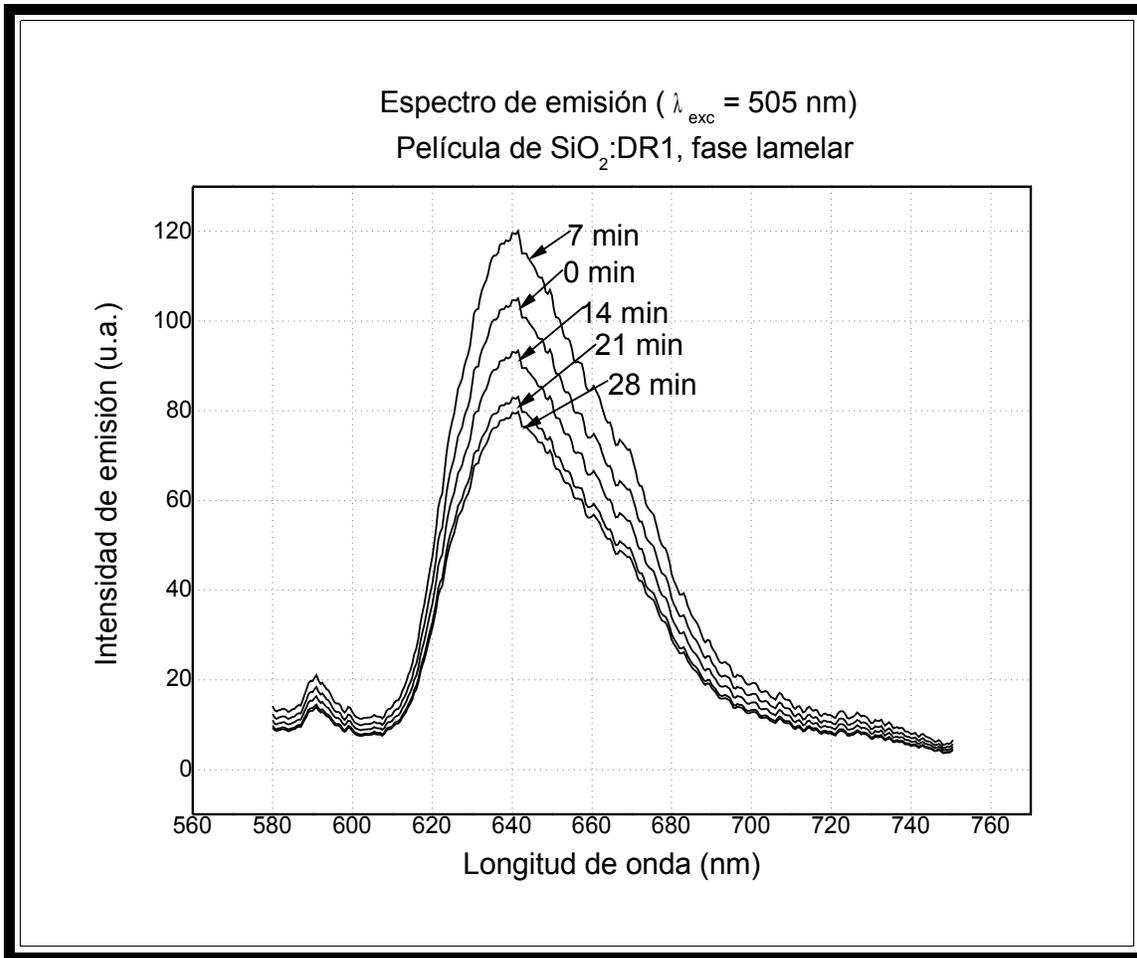
En la figura 3.9 se ilustran los espectros de excitación correspondientes a los distintos tiempos de polarización, para una longitud de onda de emisión de 650 nm. Aquí se puede observar un aumento en la altura de la intensidad de la banda de excitación para los primeros 7 minutos de polarización, luego se aprecia un pronunciado descenso, hasta que los espectros correspondientes a 21 y 28 minutos de tratamiento, son prácticamente indistinguibles entre sí.



**Figura 3.10** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase lamelar,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

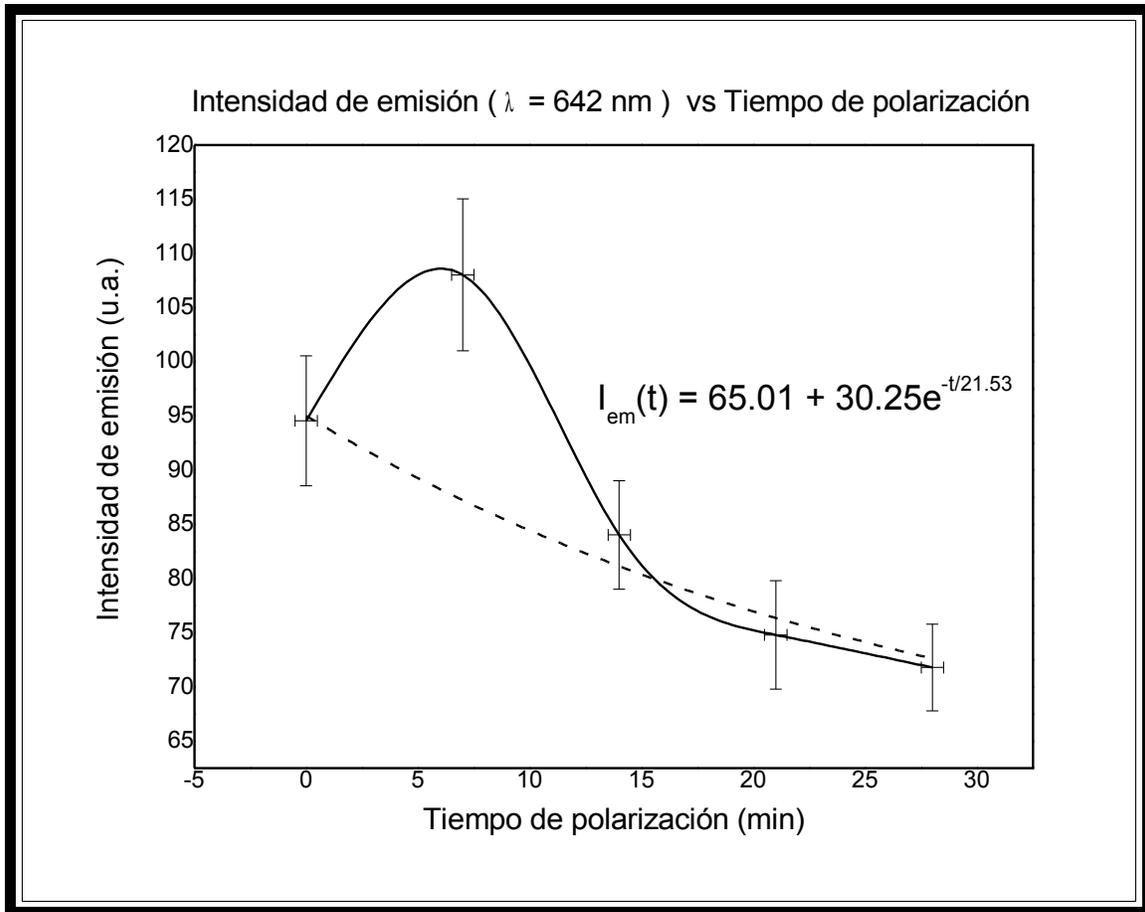
En la figura 3.10 se muestra la gráfica de la evolución de la intensidad de excitación para el máximo ubicado en 500 nm, en función del tiempo de polarización. Esta gráfica presenta un comportamiento muy interesante, ya que para los primeros 7 minutos, contrario a lo que se esperaba, hubo un aumento en la intensidad de la excitación, y a partir de aquí, decae, para finalmente mostrar un comportamiento asintótico.

Este resultado sugiere un tiempo óptimo en la polarización para la luminiscencia. Por otro lado, se observa que con excepción del segundo punto en la gráfica, a los demás se les puede ajustar una ecuación exponencial, por lo tanto se puede concluir que para la luminiscencia, después de un tiempo determinado se llega también a un comportamiento de saturación.



**Figura 3.11** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase lamelar,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.11 se ilustran los espectros de emisión óptica correspondientes a los distintos tiempos de polarización, con una longitud de onda de excitación de 505 nm. De la misma manera que para los espectros de excitación, se observa que la banda de emisión centrada en 642 nm, incrementa su valor para los primeros 7 minutos de polarización, de ahí en adelante ésta decrece hasta ser casi indistinguible la diferencia entre los espectros que corresponden a 21 y 28 minutos de polarización.



**Figura 3.12 Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase lamelar,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .**

En la figura 3.12 se presenta la evolución de la intensidad de la emisión para una longitud de onda de 642 nm (máximo en el espectro de emisión), en función del tiempo de polarización. En esta gráfica se puede apreciar que la emisión tiene un comportamiento muy similar a la excitación, ya que primero se localiza un máximo a los 7 minutos de polarización, y después la intensidad decae hasta llegar a la saturación. A los últimos puntos de la gráfica se les puede ajustar muy bien una exponencial decreciente.

En esta muestra, se observa que el proceso de luminiscencia se ve favorecido en los primeros minutos de tratamiento de polarización prevaleciendo al final la tendencia a la saturación, cabe destacar aquí, que el seguimiento de la evolución de la excitación y la emisión, nos puede permitir obtener información extra con respecto a los arreglos moleculares, ya que ésta, se pierde un poco en el análisis de la evolución de la absorción, la cual es un promedio sobre varias longitudes de onda.

### 3.1.3 Película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase tubular (CTAB)

En esta película con espesor  $d \approx 1 \mu\text{m}$ , se aplicó el tratamiento de polarización durante 0, 7, 14, 21 y 28 minutos. En la figura 3.13 se ilustran superpuestos los espectros de absorción óptica que corresponden a los distintos tiempos de polarización. Se observa un descenso en la altura de la banda de absorción, centrada en 500 nm. Esta banda prácticamente desaparece en 28 minutos.

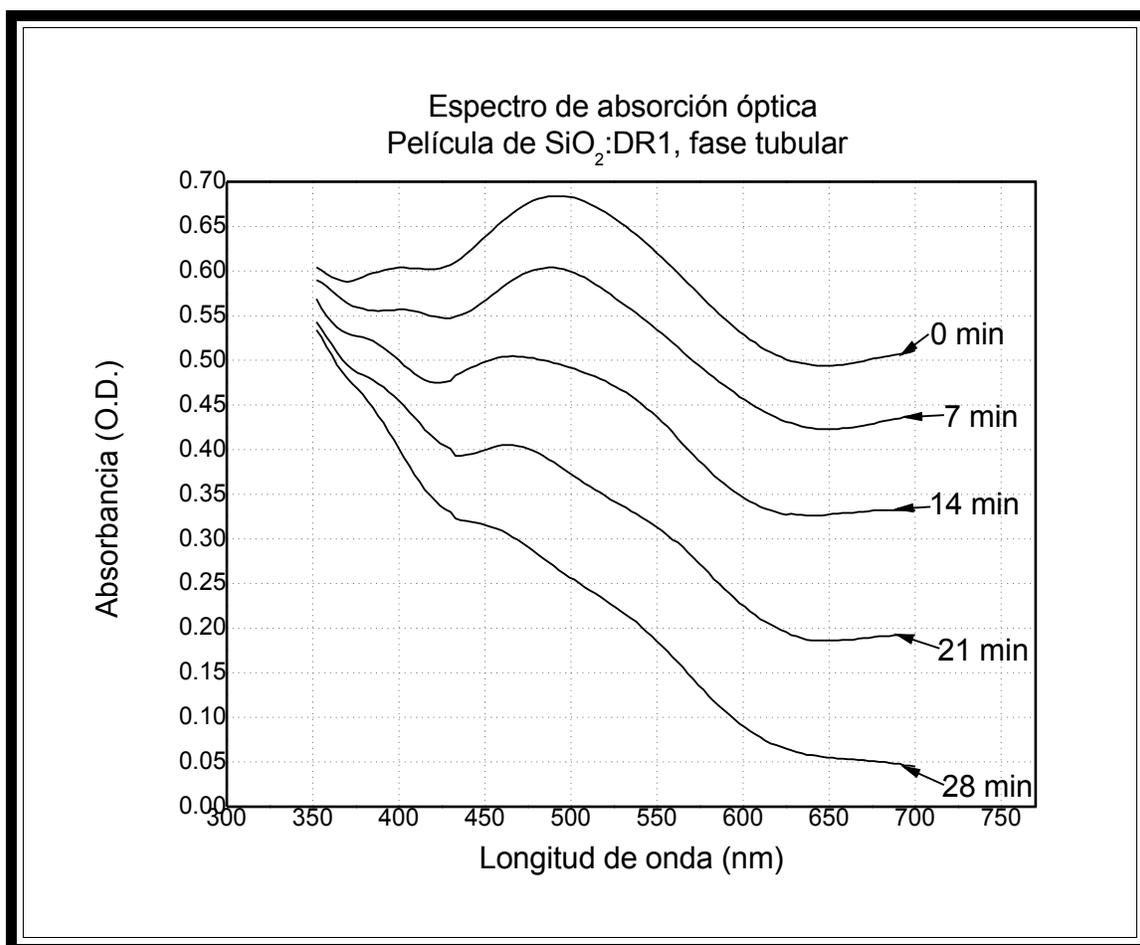
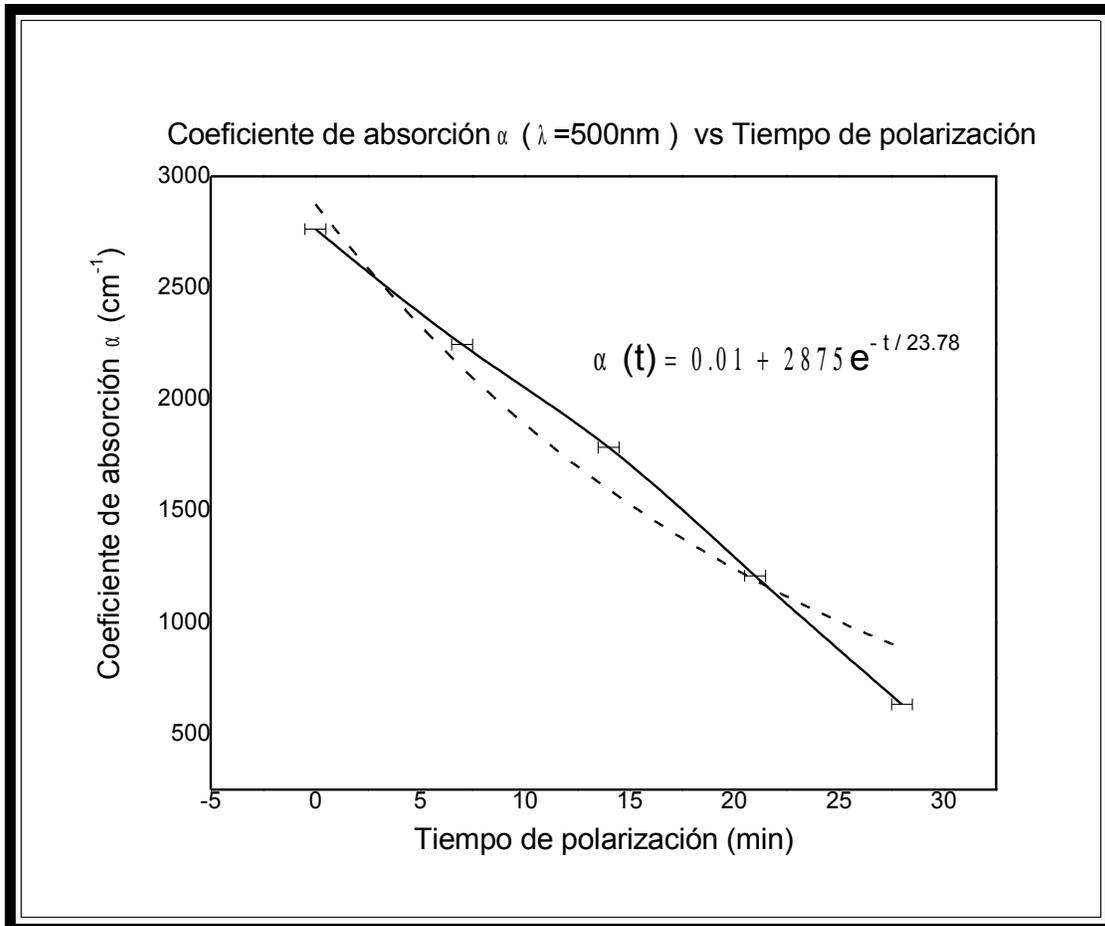
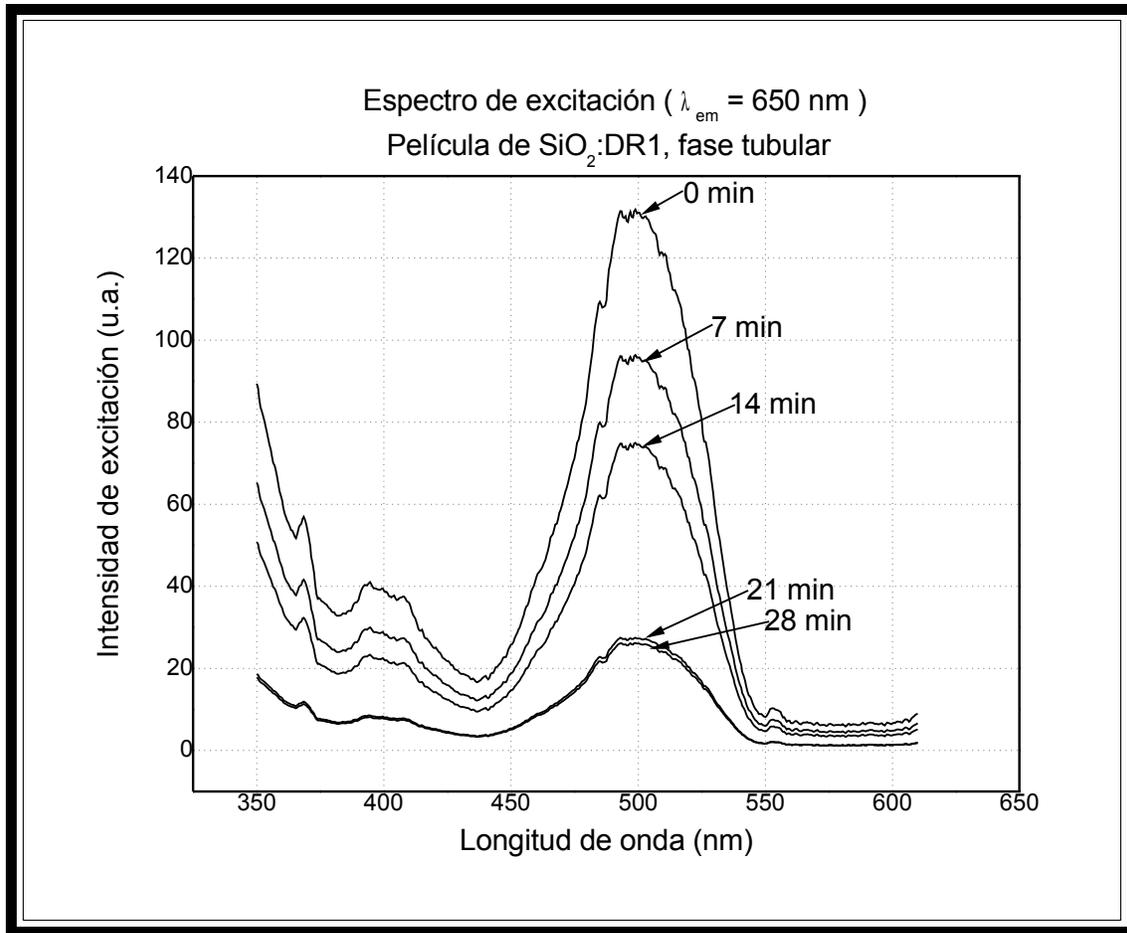


Figura 3.13 Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una película de SiO<sub>2</sub>:DR1 en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .



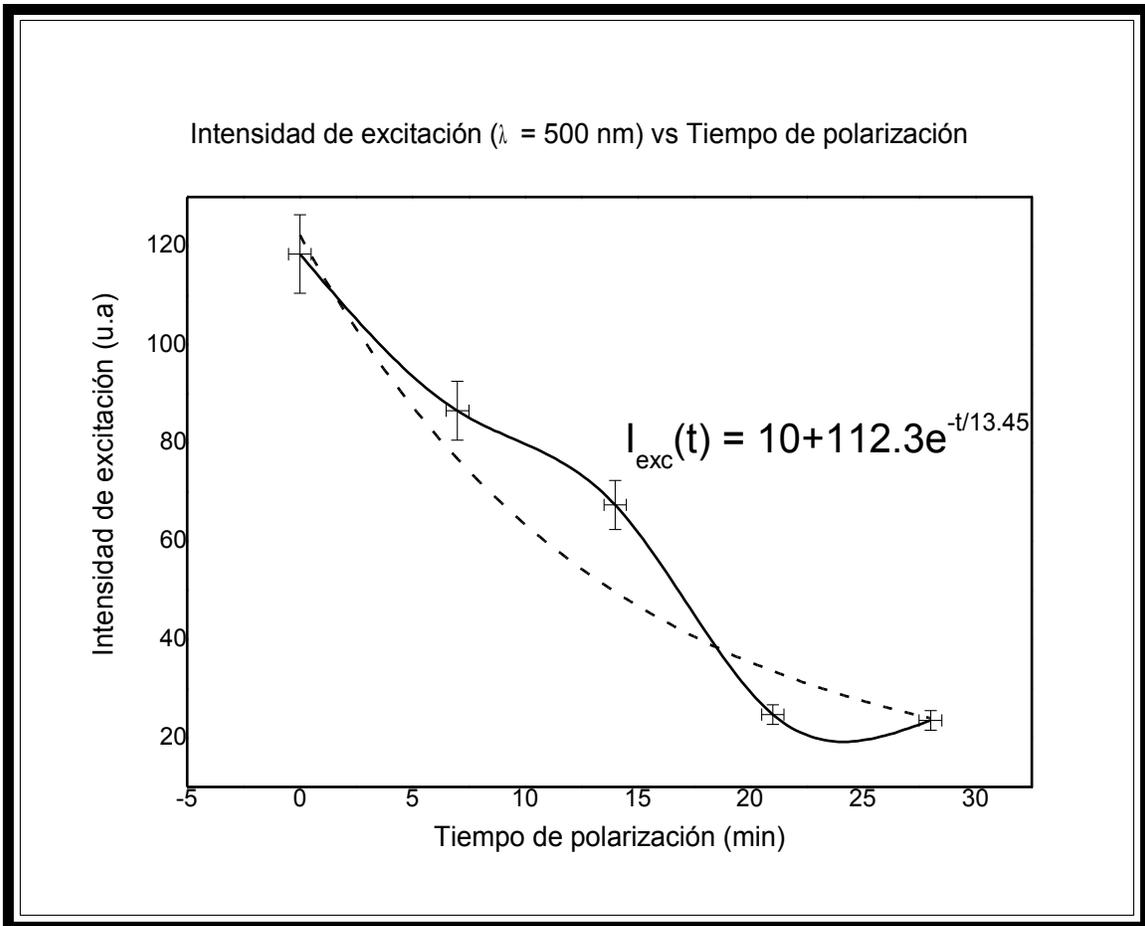
**Figura 3.14 Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500$  nm en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .**

En la figura 3.14 se tiene la gráfica de la evolución del coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  para una longitud de onda de 500 nm, en función del tiempo de polarización. En esta gráfica se puede advertir un descenso al que se le puede ajustar una línea recta, sin embargo, de la figura 3.13 se puede apreciar también, que en 28 minutos la banda de absorción prácticamente se aplanan, por lo que se esperaría que para un tiempo extra, digamos de 35 minutos, no se observaría un cambio muy grande, de modo que al trasladar este dato a la gráfica correspondiente a la evolución del coeficiente de absorción, éste último indicaría la tendencia a la saturación, lo que le haría corresponder más adecuadamente una ecuación de tipo exponencial decreciente. El ajuste realizado nos da una idea aproximada del coeficiente de absorción óptica al inicio y al final del tratamiento.



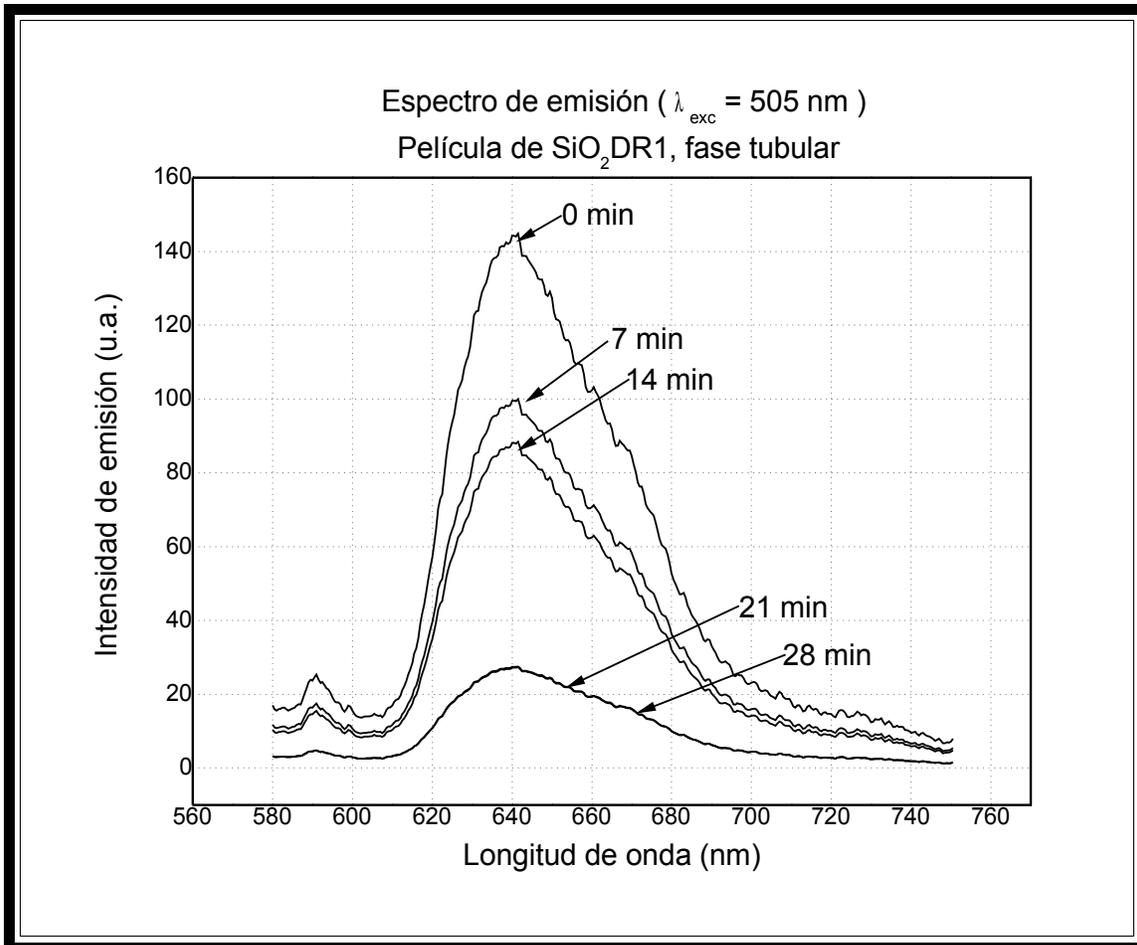
**Figura 3.15** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.15 se tienen superpuestos los espectros de excitación a los distintos tiempos de polarización. Se advierte claramente como la altura de la banda de excitación va decreciendo conforme se aumenta el tiempo de polarización, hasta llegar a ser mínima la diferencia entre las alturas de las bandas de los espectros de 21 y 28 minutos de tratamiento.



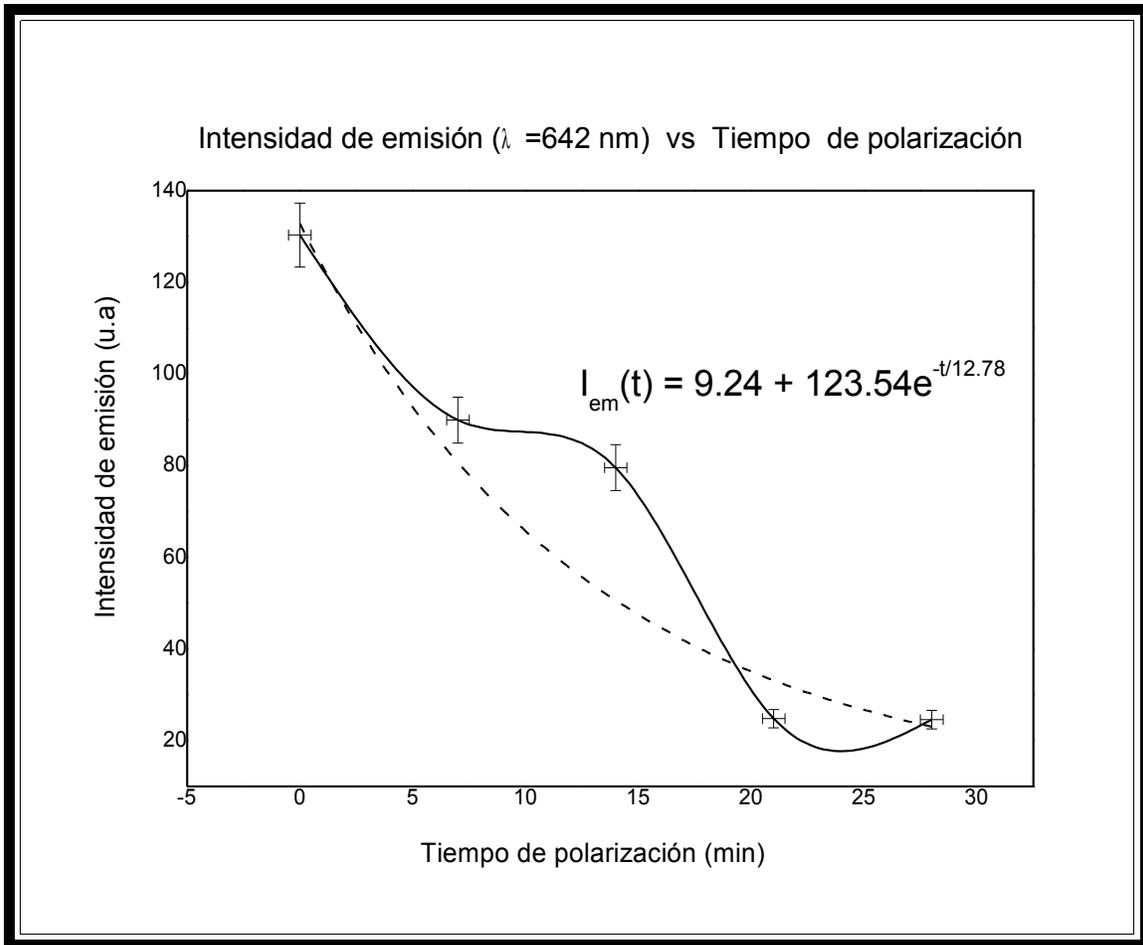
**Figura 3.16** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.16 se presenta la evolución de la excitación en función del tiempo de polarización, para una longitud de onda de 500 nm (el máximo del espectro de excitación). Se aprecia que al descenso en la excitación se le puede asociar un comportamiento exponencial, aún cuando se ofrece una ligera resistencia en 14 minutos de polarización.



**Figura 3.17** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .

Por último, en la figura 3.17 se muestran superpuestos los espectros de emisión óptica a una longitud de onda de excitación de 505 nm, para los distintos tiempos de polarización. Se observa un claro decremento en la altura de la banda de excitación conforme el tiempo de polarización y, de igual manera que para la excitación los espectros correspondientes a 21 y 28 minutos son casi indistinguibles entre sí.



**Figura 3.18 Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$  en fase tubular,  $d \approx 1 \mu\text{m}$ .**

La figura 3.18 ilustra la gráfica de la evolución de la intensidad de emisión en una longitud de onda de 642 nm (máximo del espectro de emisión), en función del tiempo de polarización. Al igual que para la excitación, a este comportamiento también se le puede ajustar una ecuación exponencial decreciente, sin embargo, la resistencia que se observa a los 14 minutos de polarización, se puede apreciar un poco más marcada en la emisión. En esta muestra, al igual que en la muestra con estructura lamelar, se observa, si bien en el trasfondo un comportamiento de saturación, una resistencia a la orientación, la cual prácticamente es indistinguible en el análisis de la evolución del coeficiente de absorción óptica.

### 3.2 Películas de PMMA:DR1.

En esta segunda parte, se muestran los resultados obtenidos para el segundo lote de muestras que corresponde a las películas de PMMA dopadas con DR1, en distintas fases: amorfa, lamelar y tubular. Estas películas fueron elaboradas con un 80% en peso de THF(Tetrahydrofurano), y 20% en peso de PMMA y DR1, de esta proporción el 95% en peso es PMMA y el 5% en peso es DR1.

#### 3.2.1 Película de PMMA:DR1 en fase amorfa.

En esta película con espesor  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ , se aplicaron los tratamientos de polarización de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 minutos. En la figura 3.19 se muestran superpuestos los espectros de absorción óptica respectivos a cada tiempo de polarización. Aquí podemos apreciar, primeramente, una forma distinta en el espectro de absorción, con un pico extra situado aproximadamente en 430 nm, el cual se pierde conforme se aumenta el tiempo de aplicación del campo.

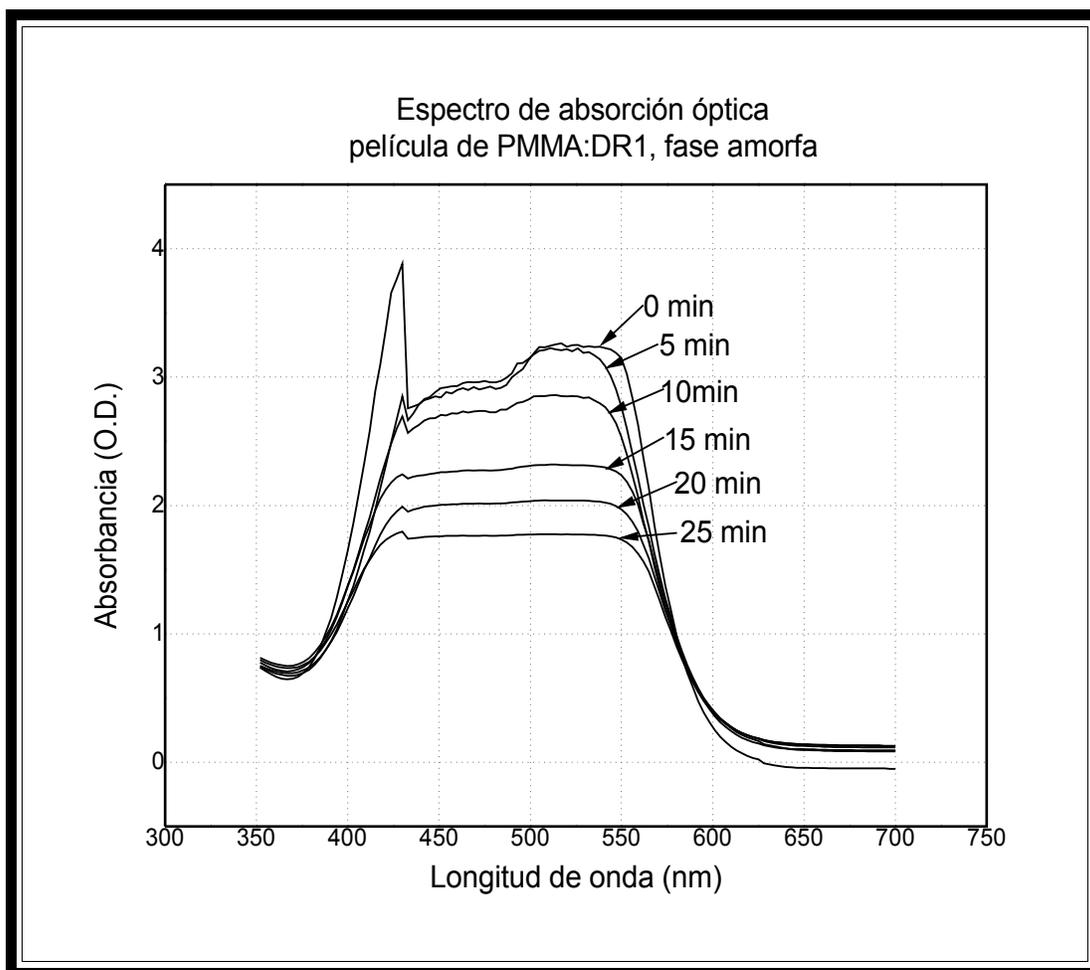
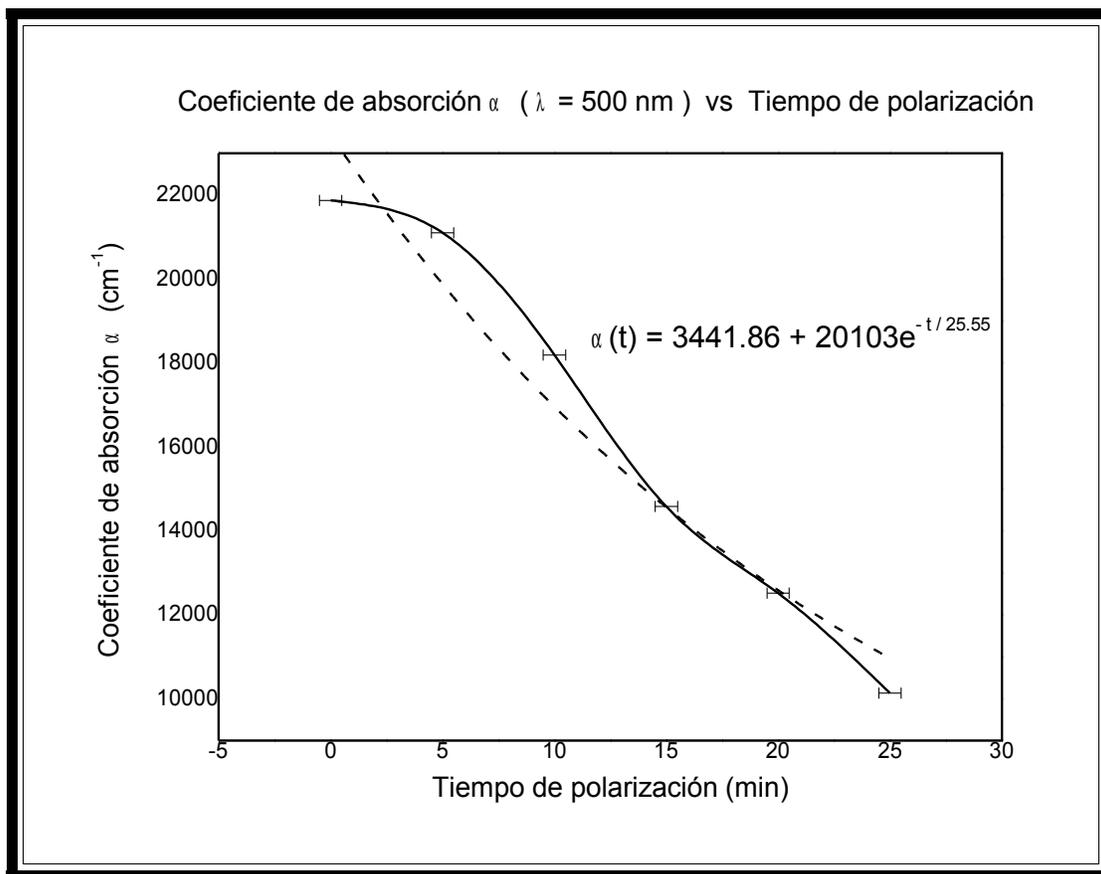


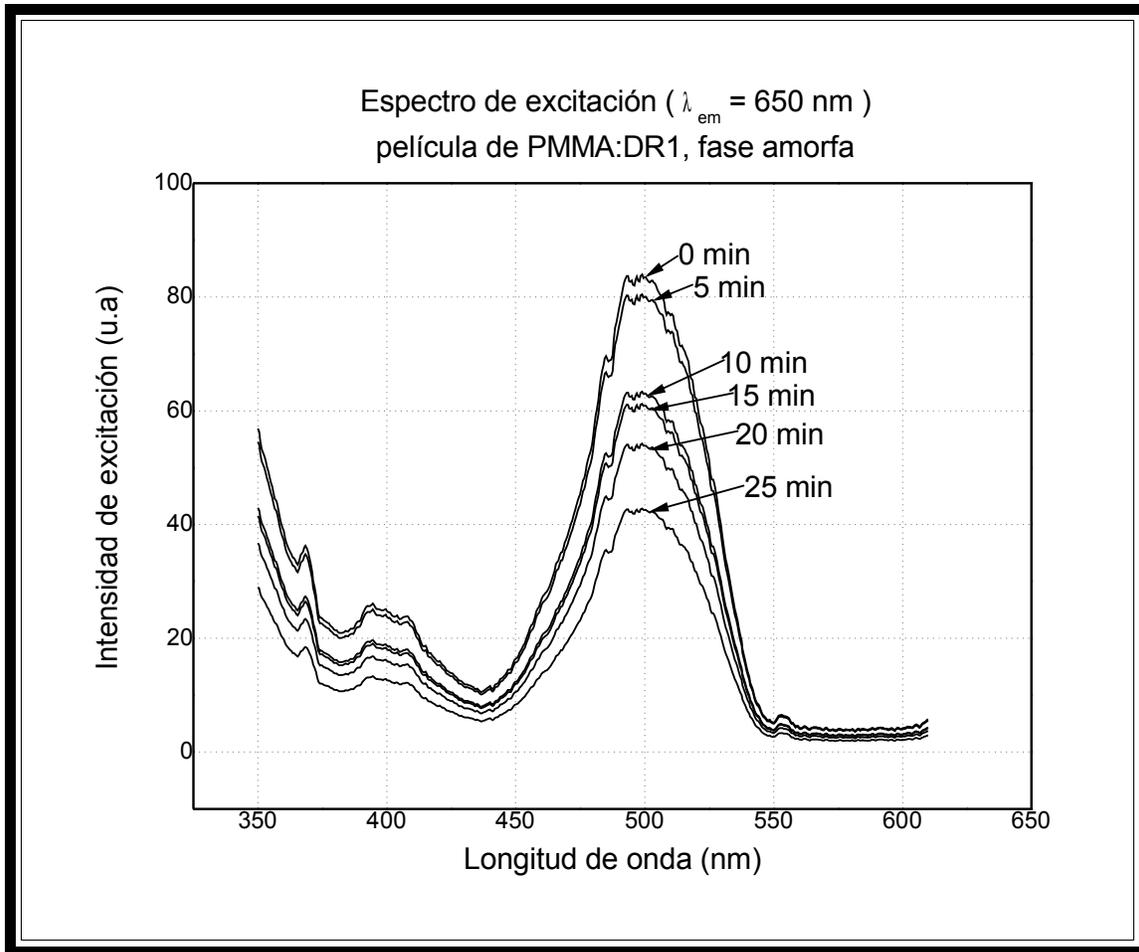
Figura 3.19 Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.20** Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500 \text{ nm}$  en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

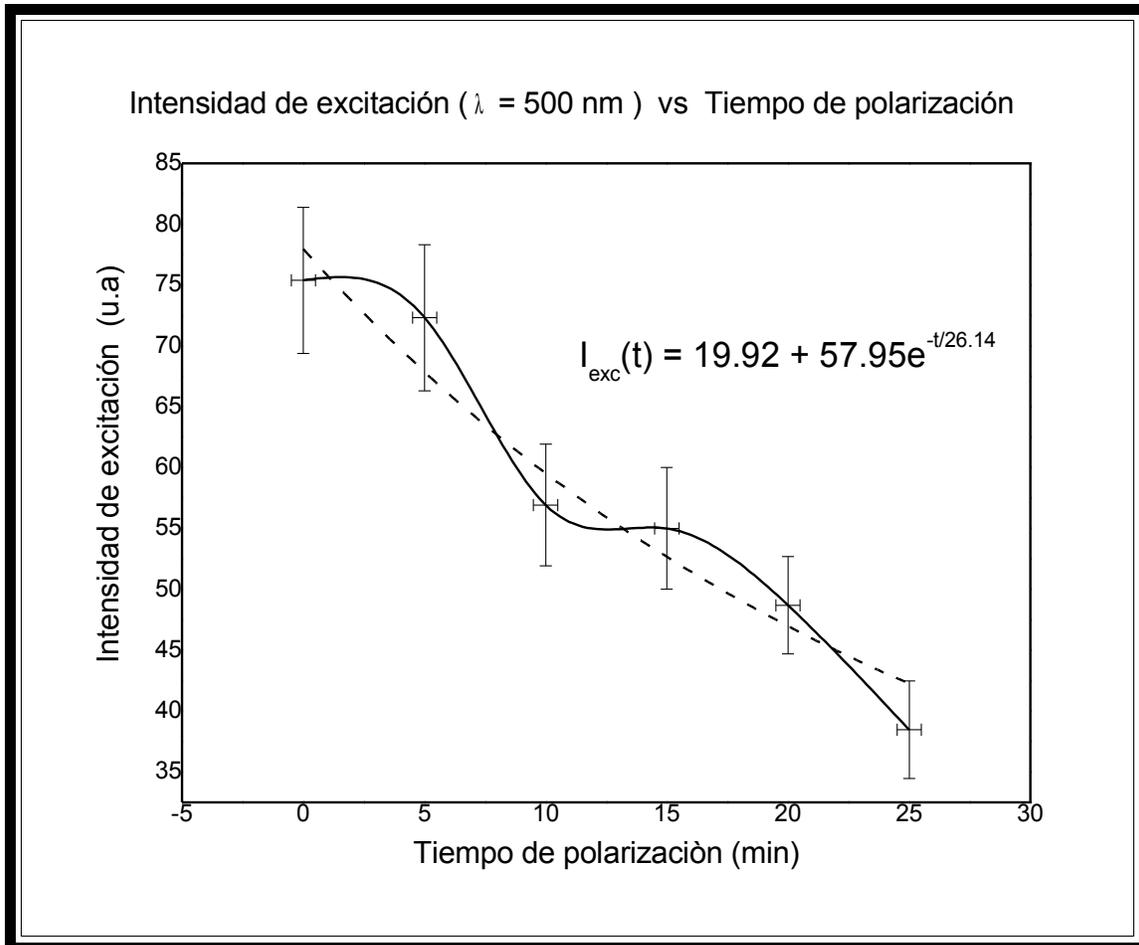
En general se puede ver que la banda centrada en  $500 \text{ nm}$ , también registra un descenso en su altura conforme se orientan las moléculas del DR1.

En la figura 3.20, se tiene la evolución en el tiempo del coeficiente de absorción  $\alpha$  para una longitud de onda de  $500 \text{ nm}$ . Se observa el descenso comentado en la figura anterior, donde parece que en los primeros 10 minutos hubo una ligera resistencia a la orientación de las moléculas, pero a partir de ese punto se observa una caída regular, la cual no alcanza a revelar completamente el estado de saturación en la muestra, sin embargo se le puede realizar con buena aproximación un ajuste exponencial decreciente.



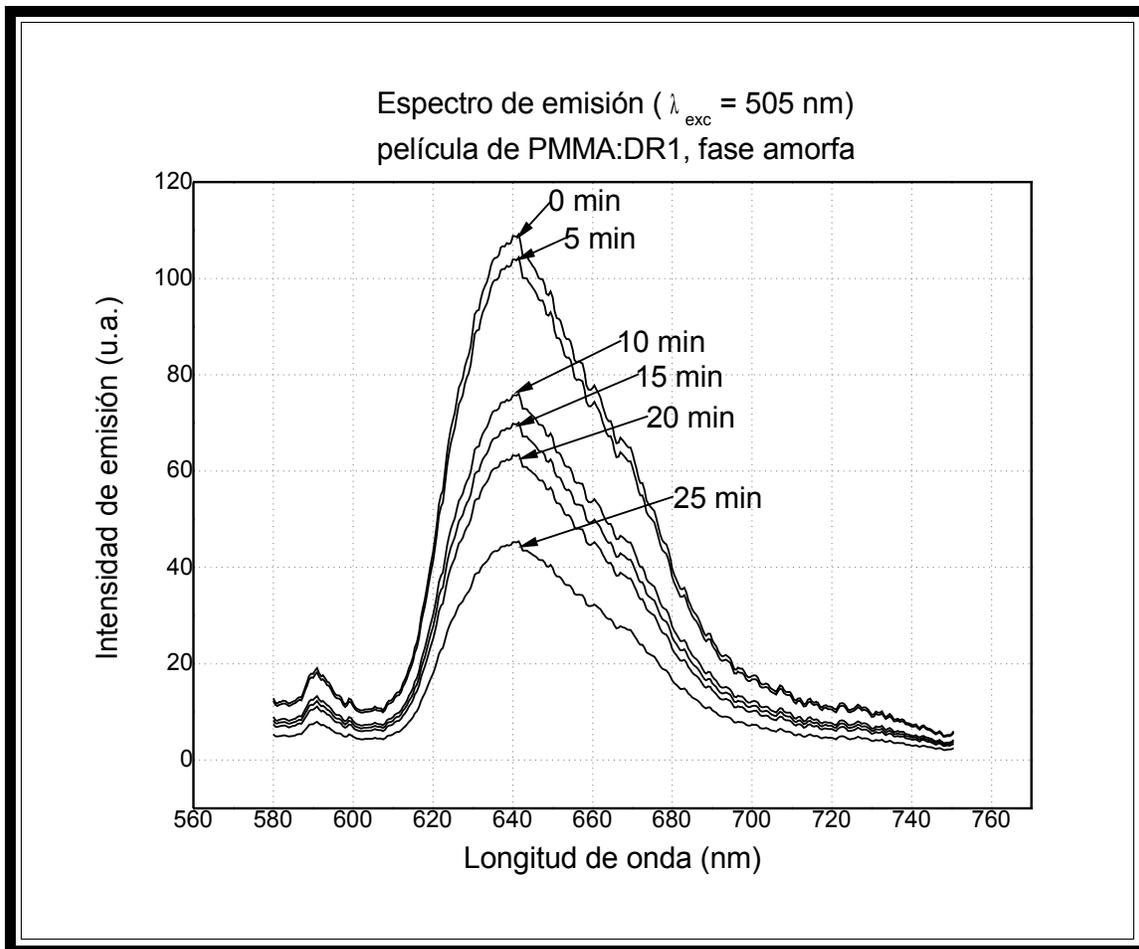
**Figura 3.21** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.21 se muestran los espectros de excitación óptica correspondientes a los distintos tiempos de polarización, con una longitud de onda de emisión de 650 nm. Se observa claramente, que al aumentar el tiempo de polarización, disminuye la altura de la banda de excitación centrada en 500 nm.



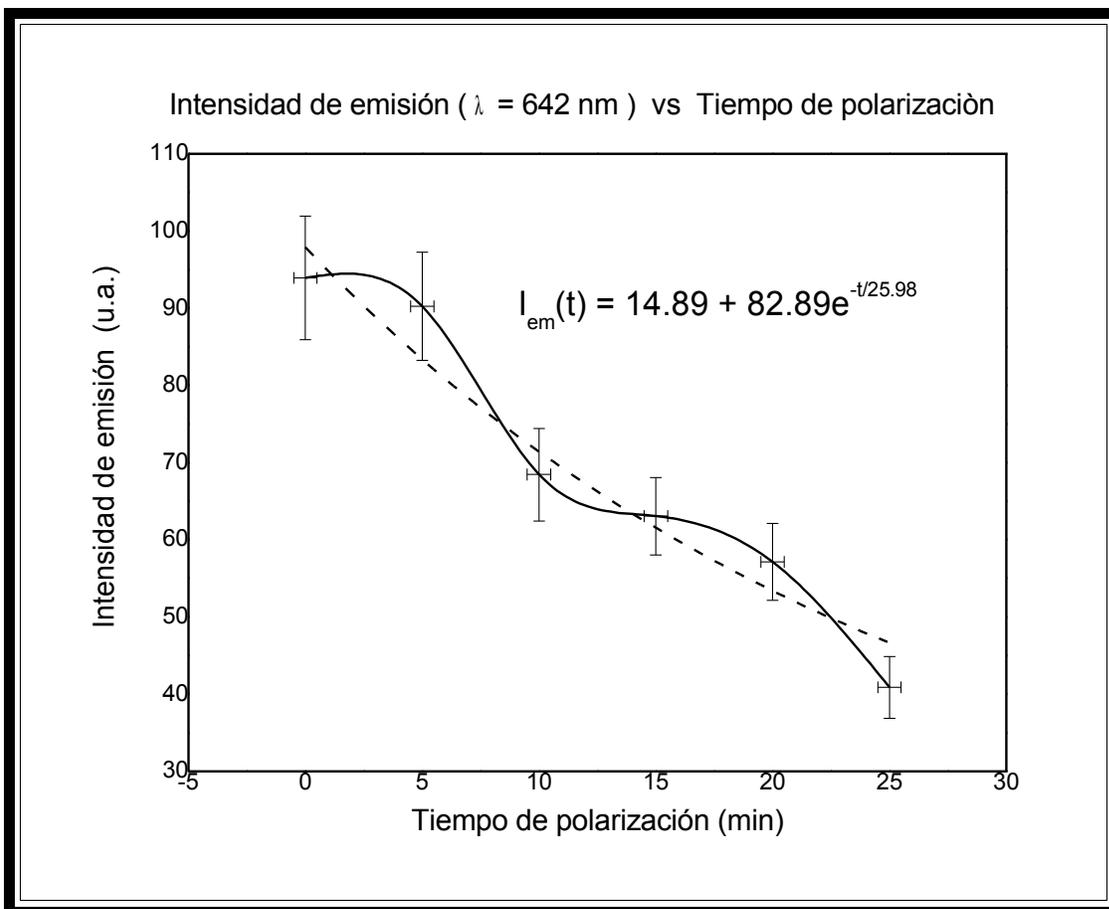
**Figura 3.22** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.22 se tiene la evolución de la intensidad de excitación para la longitud de onda de 500 nm, en función del tiempo de polarización. Esta gráfica exhibe un comportamiento al cual se le puede ajustar muy bien una ecuación exponencial decreciente, cabe mencionar aquí, que la constante de decaimiento en la ecuación ajustada, indica que el estado de saturación en esta muestra, se alcanza lentamente, de hecho, como segunda aproximación también se puede ajustar una recta. Las oscilaciones mostradas indican una serie de desorientaciones periódicas del DR1 con el tiempo de polarización, fenómeno que valdría la pena estudiar con más detalle.



**Figura 3.23** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3,23 se tiene los espectros de emisión para los distintos tiempos de polarización, con una longitud de onda de excitación de 505 nm. Se puede observar un descenso en la altura de la banda de excitación a distintas proporciones conforme se aumenta el tiempo de polarización, solo que al parecer existe una diferencia más notable entre las alturas de las bandas de los espectros correspondientes a 5 y 10 minutos, esto se puede apreciar mejor en la figura 3.24.



**Figura 3.24** Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase amorfa,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.24 se muestra la evolución de la intensidad de la emisión para una longitud de onda de 642 nm en función del tiempo de polarización. Al igual que para el caso de la excitación, se puede ajustar a este comportamiento una exponencial decreciente, con muy buena aproximación. La constante de decaimiento de la ecuación ajustada, también denota que la saturación se alcanza lentamente. Nuevamente se observa un comportamiento oscilatorio lo cual indica desorientaciones periódicas de las moléculas del DR1 como función del tiempo de polarización.

### 3.2.2 Película de PMMA:DR1 en fase lamelar (SDS).

En esta muestra, con un espesor  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ , se aplicaron 0, 7, 14, 21 y 28 minutos de tratamiento de polarización. En la figura 3.25 se ilustran superpuestos los espectros de absorción óptica para los distintos tiempos de polarización. Podemos observar nuevamente un espectro de absorción muy parecido, en cuanto a la forma, a los que se obtuvieron para las primeras películas, las cuales tenían una matriz de  $\text{SiO}_2$ . En cuanto a la intensidad, se puede apreciar cómo en el transcurso del tiempo la altura de la banda de absorción, casi centrada en 500 nm, fue disminuyendo.

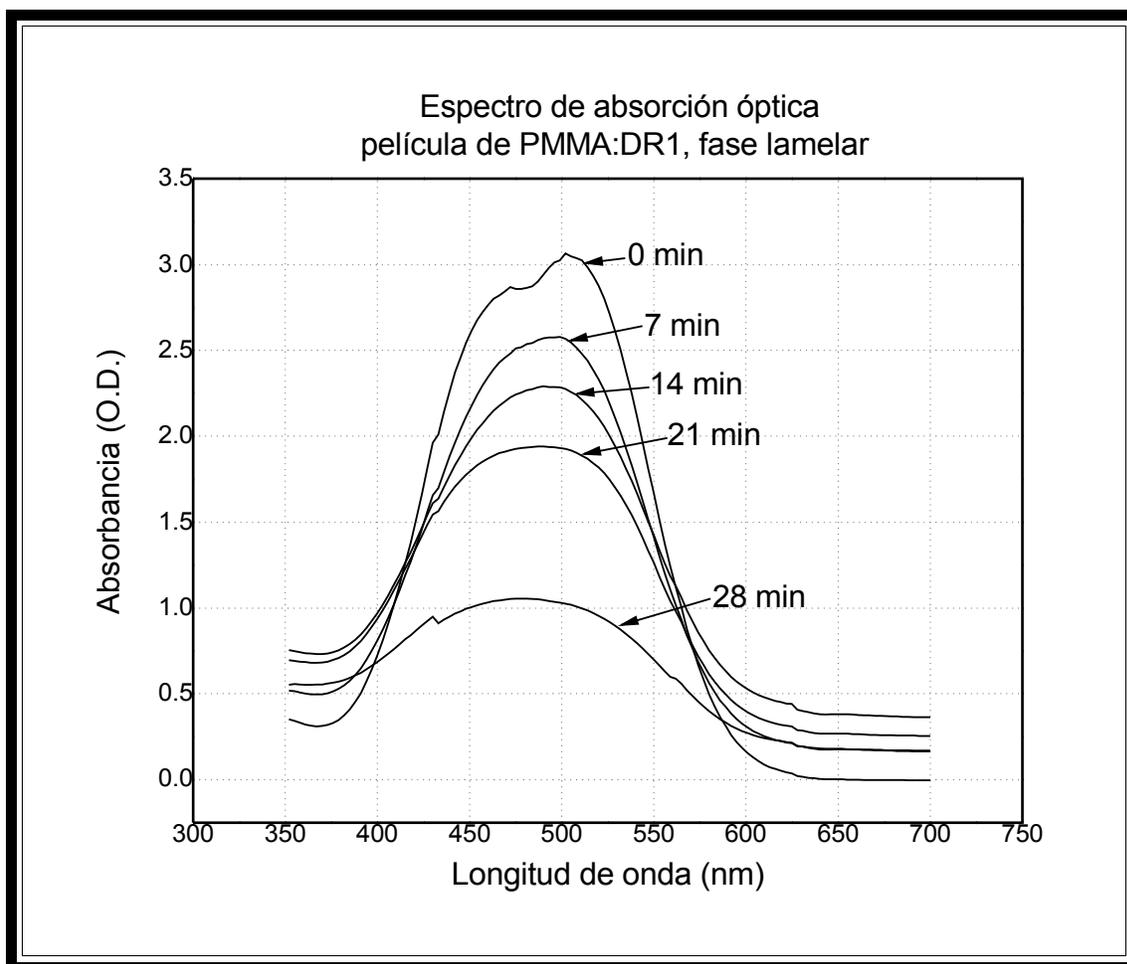
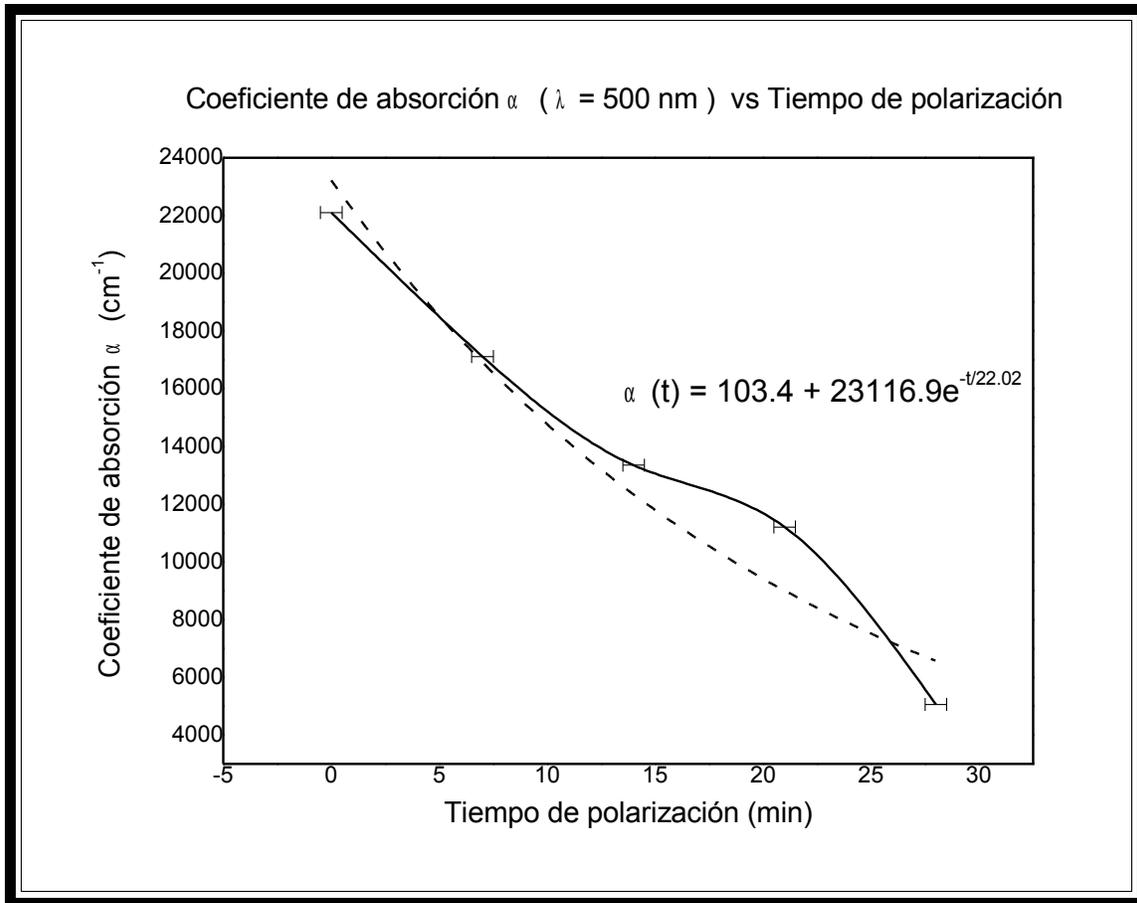
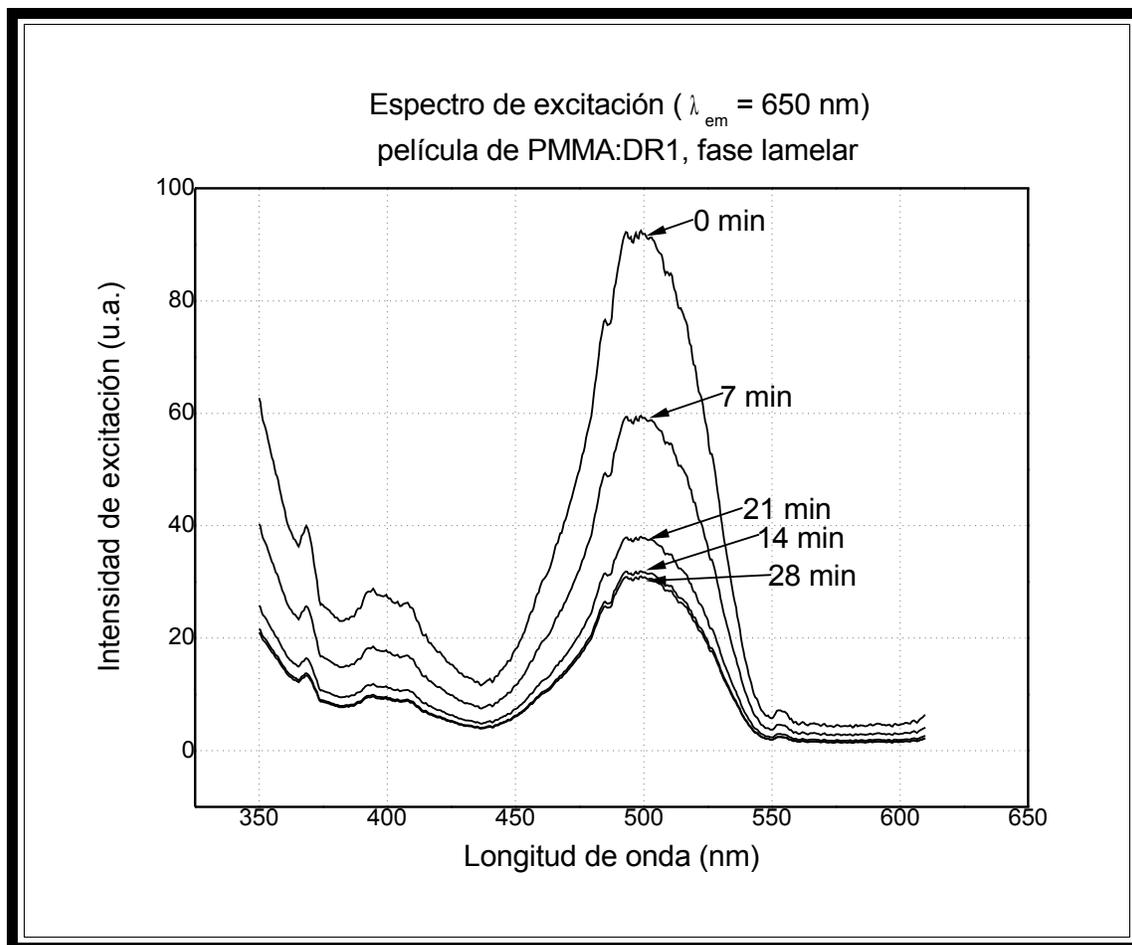


Figura 3.25 Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .



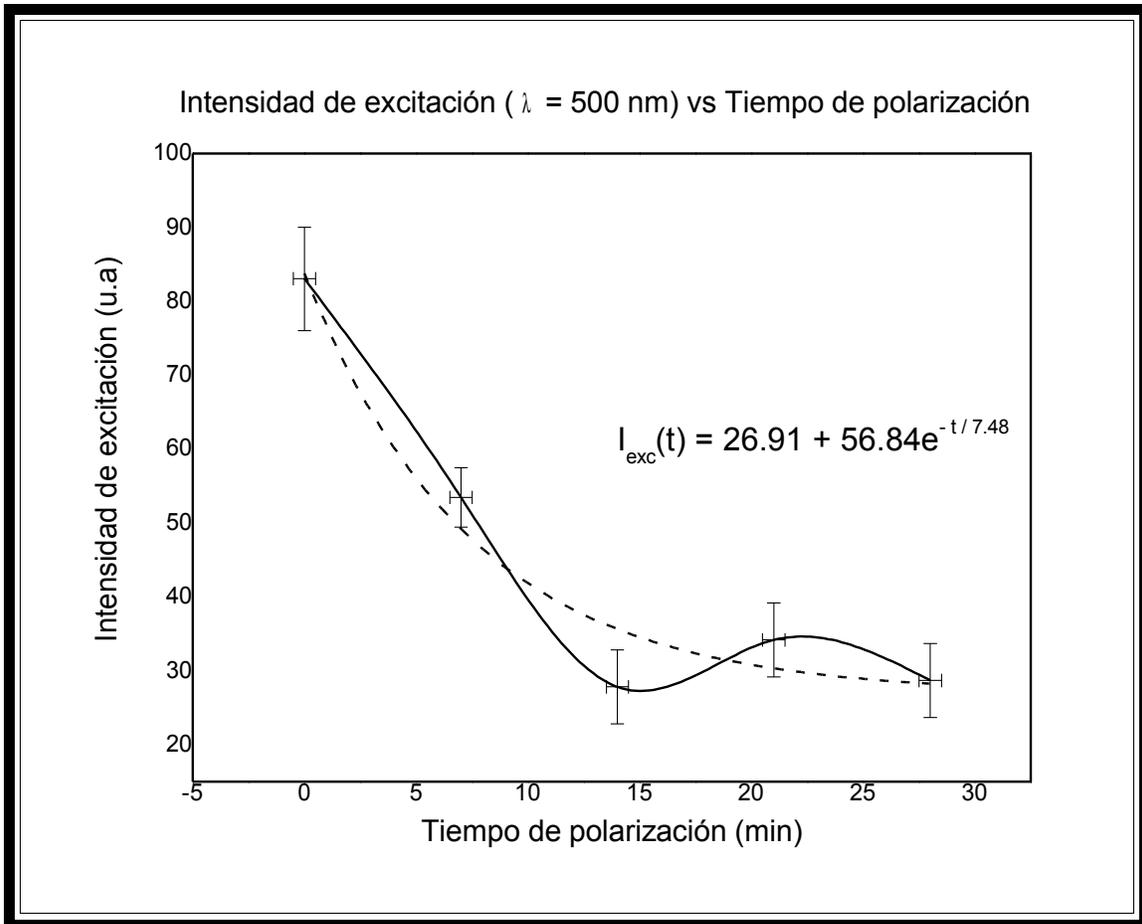
**Figura 3.26 Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500 \text{ nm}$  en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .**

En la figura 3.26 tenemos la evolución del máximo del coeficiente de absorción  $\alpha$ , situado en  $500 \text{ nm}$ , en función de tiempo de polarización. En esta gráfica se advierte en general un descenso muy regular, con una ligera resistencia a la orientación de las moléculas para 20 minutos de tratamiento. Un ajuste lineal resulta más aproximado para describir el comportamiento de la evolución de la absorción para esta muestra, sin embargo un ajuste exponencial que, aunque cuenta con un coeficiente de correlación un poco menos favorable, corresponde mejor al tipo de comportamiento que se quiere describir, ya que se sabe que en algún momento se alcanzará el estado de saturación en la muestra. Hay una ligera desorientación de las moléculas a tiempos largos.



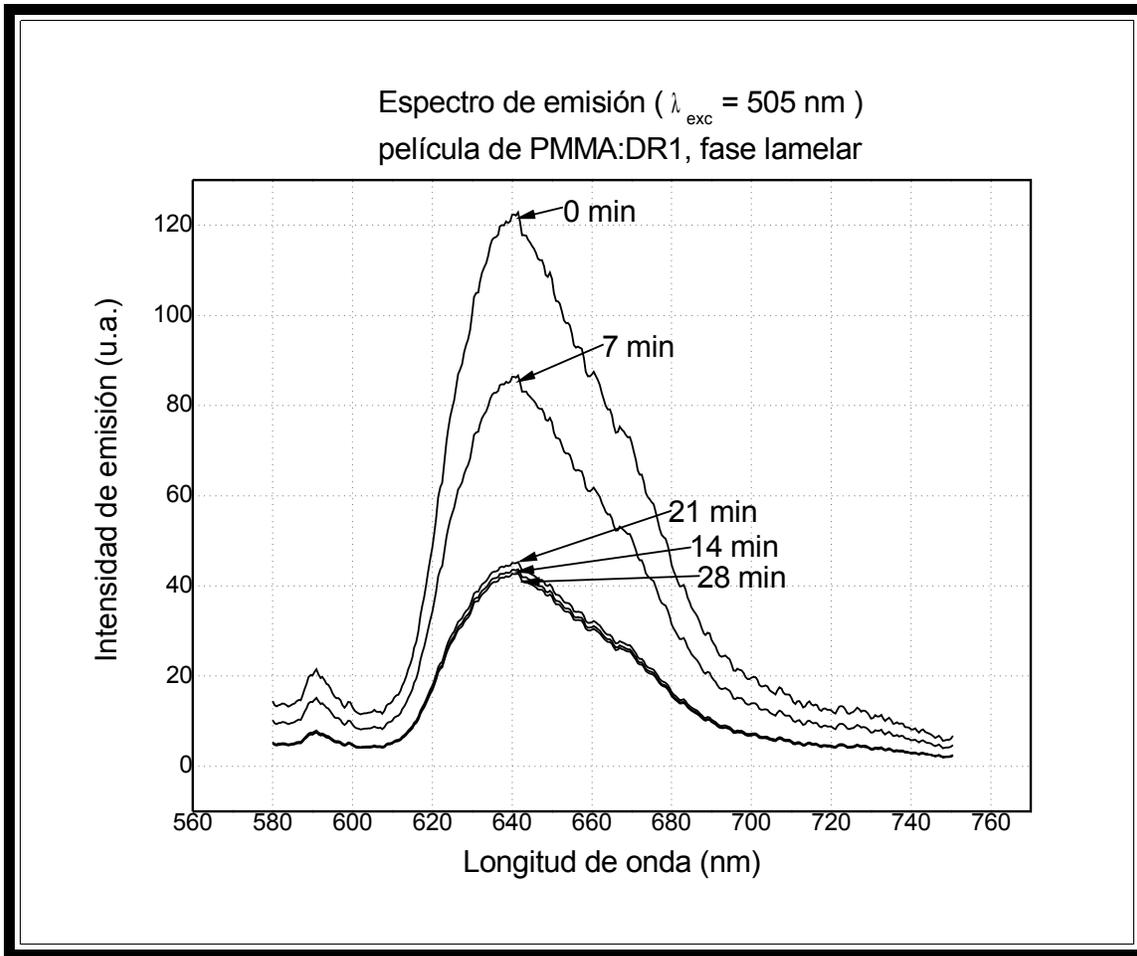
**Figura 3.27** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.27 se muestran los espectros de excitación correspondientes a los distintos tiempos de polarización, para una longitud de onda de emisión de 650 nm. Se advierte en la altura de la banda de excitación un rápido descenso en la intensidad, hasta los primeros 14 minutos, después se observa un ligero incremento en 21 minutos, finalmente los espectros correspondientes a 14 y 28 minutos de polarización se presentan prácticamente indistinguibles.



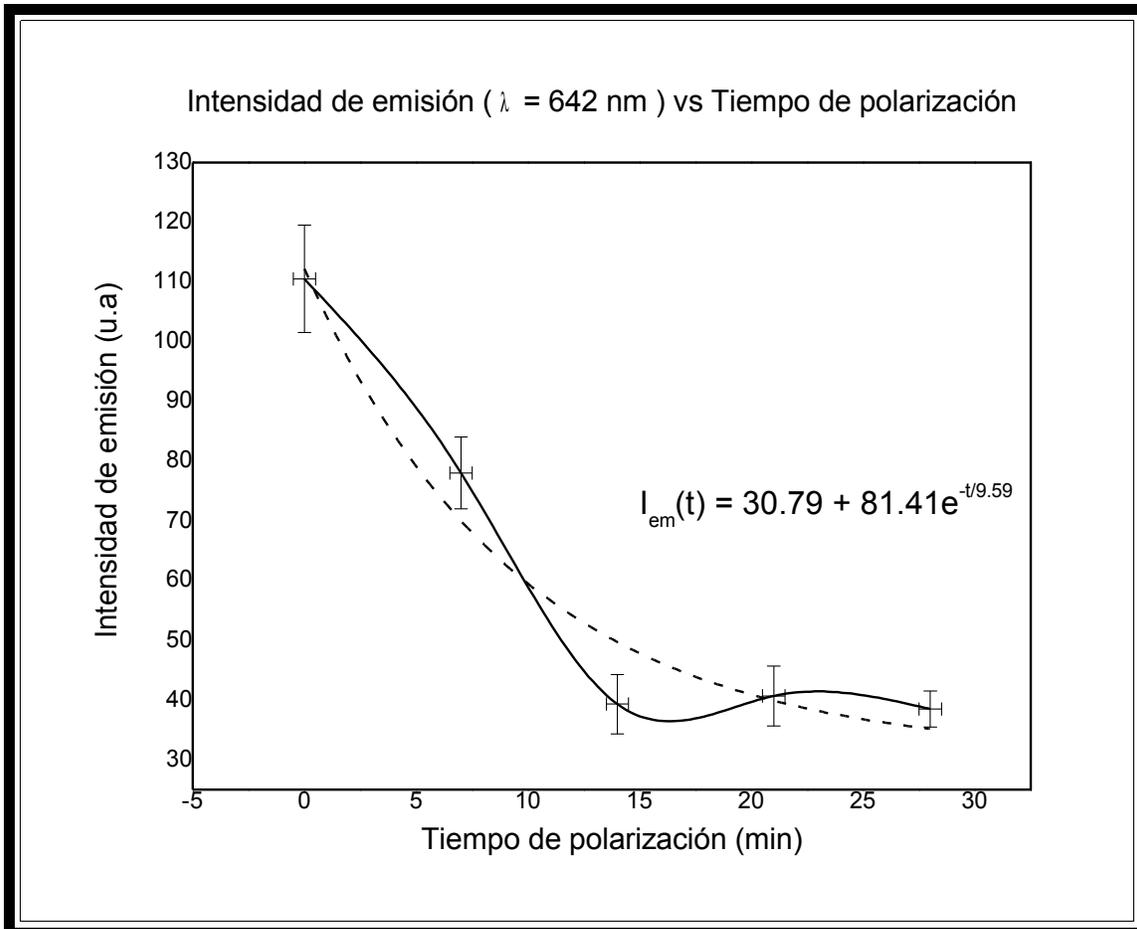
**Figura 3.28** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.28 se tiene la evolución de la intensidad de la excitación en función del tiempo de polarización, para  $500 \text{ nm}$ . En esta gráfica se puede apreciar con más claridad cómo desde los 14 minutos de tratamiento se llega a la saturación. A esta gráfica se le puede ajustar muy bien una ecuación exponencial decreciente, en donde la constante de decaimiento señala, como se comentó anteriormente, la rapidez relativa con la que se alcanza el estado de saturación.



**Figura 3.29** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.29 se presentan los espectros de emisión correspondientes a los distintos tiempos de polarización, para una longitud de onda de excitación de 505 nm. Se puede observar un rápido descenso en la altura de la banda de emisión hasta los primeros 14 minutos, luego los espectros correspondientes a 14, 21 y 28 minutos están prácticamente encimados, de modo que difícilmente se pueden diferenciar entre sí.



**Figura 3.30 Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase lamelar  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .**

En la figura 3.30 se tiene la evolución de la intensidad de la emisión en función del tiempo de polarización, para una longitud de onda de 642 nm. Esta gráfica es muy similar a la que se obtuvo para la excitación (ver figura 3.28). Aquí también se observa que la saturación es alcanzada en los primeros 14 minutos de tratamiento, y el ajuste exponencial asociado a este comportamiento es muy adecuado. De manera cuantitativa, la constante de decaimiento tanto para la excitación, como para la emisión, señalan que el estado de saturación en esta muestra con fase lamelar, se alcanza rápidamente, en comparación por ejemplo, con los resultados que se obtuvieron para la muestra en su fase amorfa (ver figuras 3.22 y 3.24)

### 3.2.3 Película de PMMA:DR1 en fase tubular (CTAB).

En esta muestra, con espesor  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ , se aplicaron 0, 5, 10, 15, 20 y 25 minutos de tratamiento de polarización. En la figura 3.31 se ilustran los espectros de absorción concernientes a los distintos tiempos de polarización. Aquí, dadas las dimensiones, no se alcanzan a distinguir con claridad las diferencias entre los espectros, pero en la figura 3.32, se puede estimar de manera indirecta la disminución de la altura de la banda de absorción conforme se aumenta el tiempo de polarización, ya que ésta es proporcional al coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  (ver ecuación (1.11)). Cabe aquí también señalar, que el espectro de absorción se parece mucho en su forma, al espectro de absorción obtenido para la película de PMMA con DR1 en su fase amorfa (ver figura 3.19).

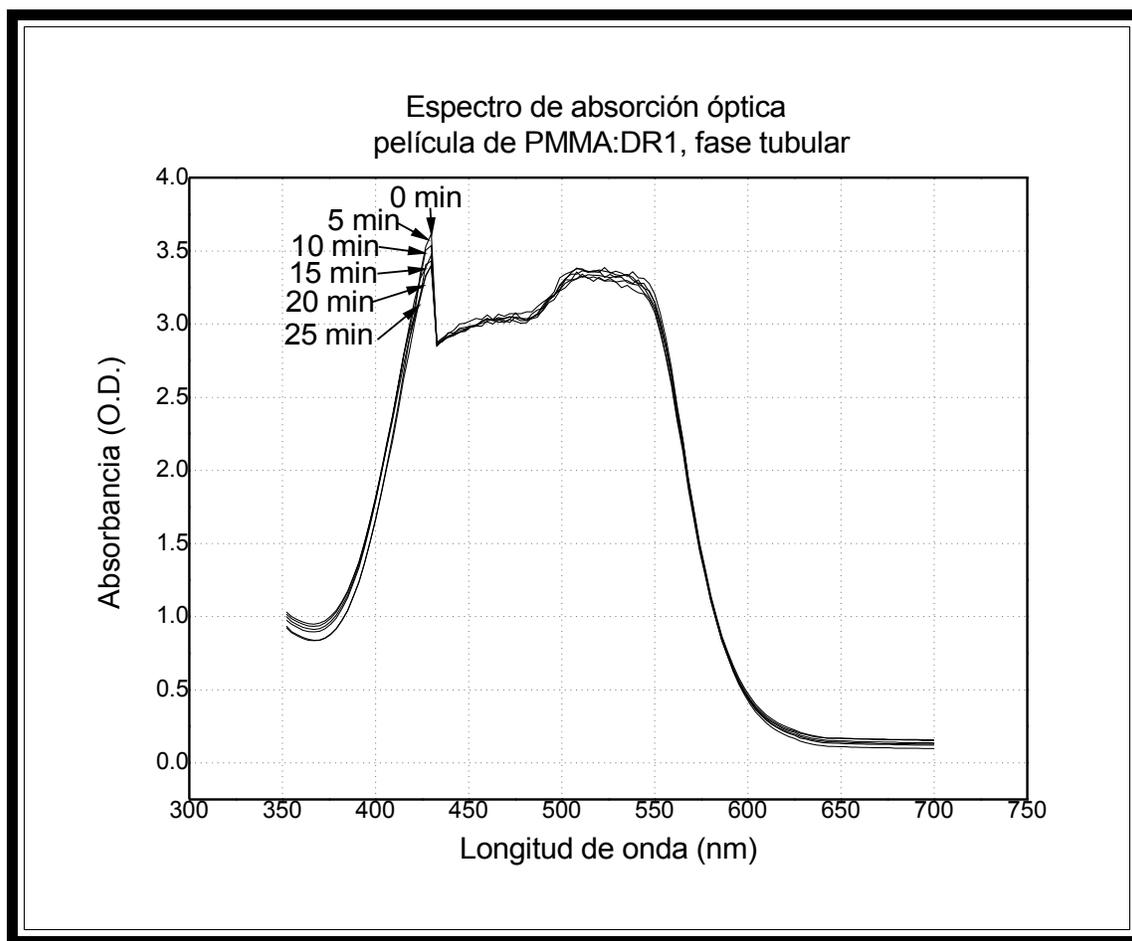
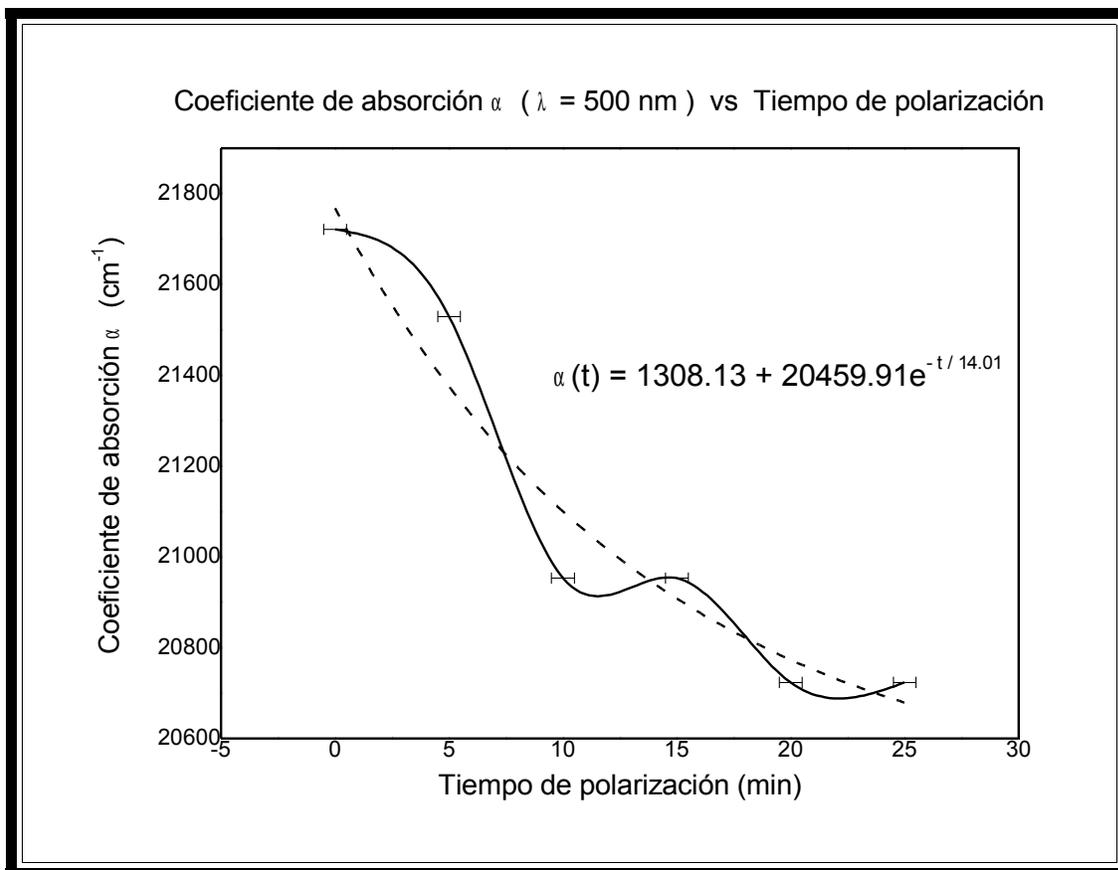
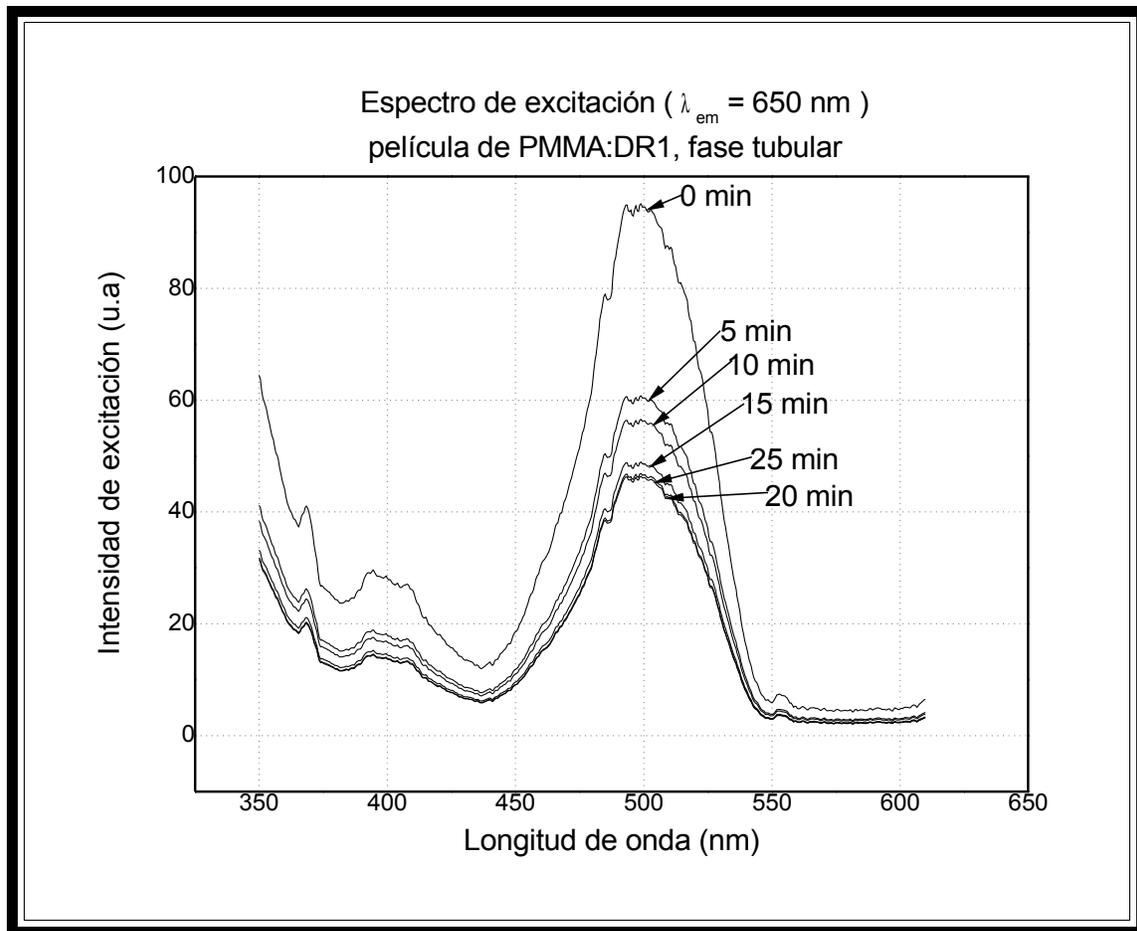


Figura 3.31 Espectros de absorción óptica a distintos tiempos de polarización en una película de PMMA:DR1 en fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .



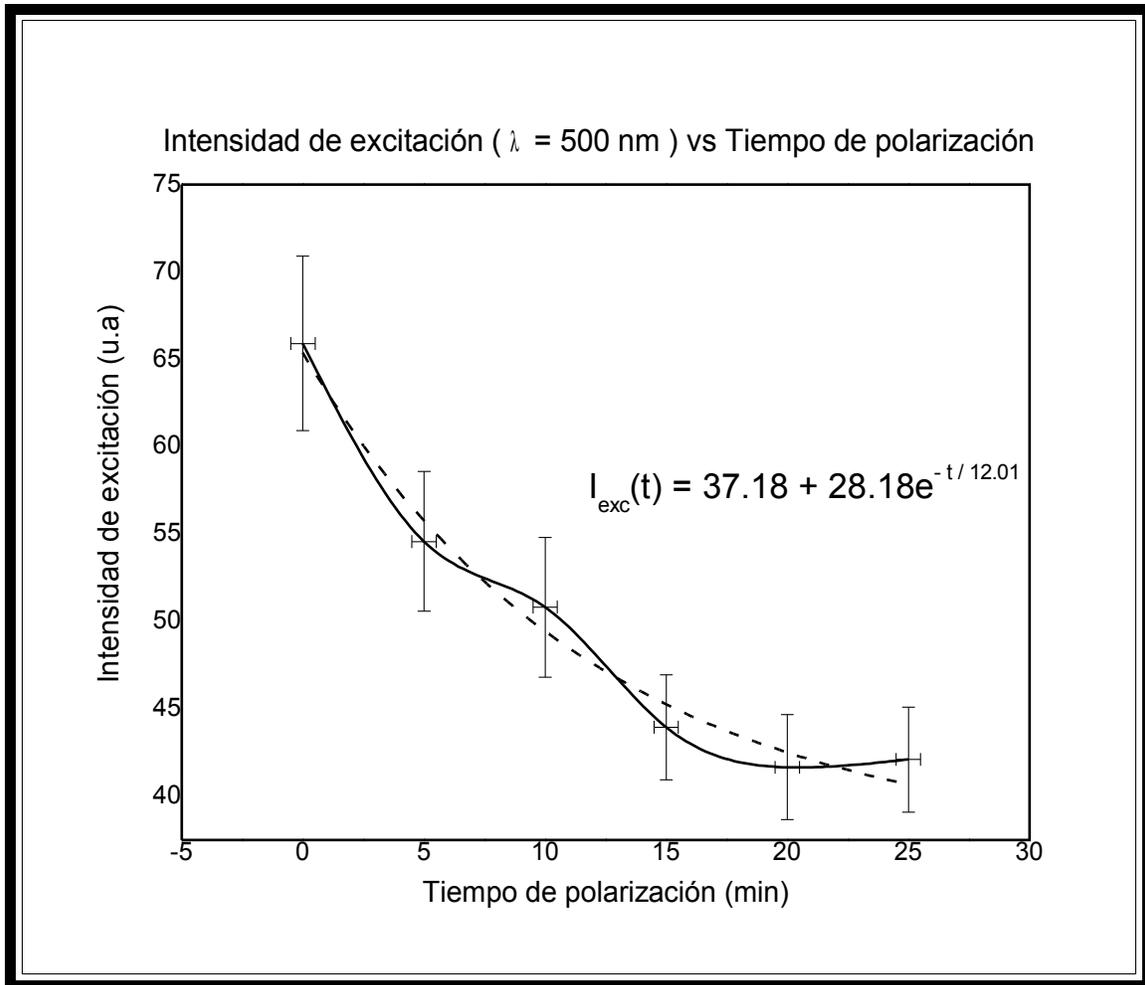
**Figura 3.327 Evolución del máximo de absorción ubicado  $\lambda = 500 \text{ nm}$  en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$**

En la figura 3.32 se presenta la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para  $500 \text{ nm}$ , en función del tiempo de polarización. En esta gráfica se observa que a pesar de la ligera resistencia que se presenta a 5 y 15 minutos de polarización, se puede ajustar relativamente bien una ecuación exponencial decreciente. Se aprecia también que para los últimos minutos de tratamiento, se alcanza el estado de saturación en la muestra.



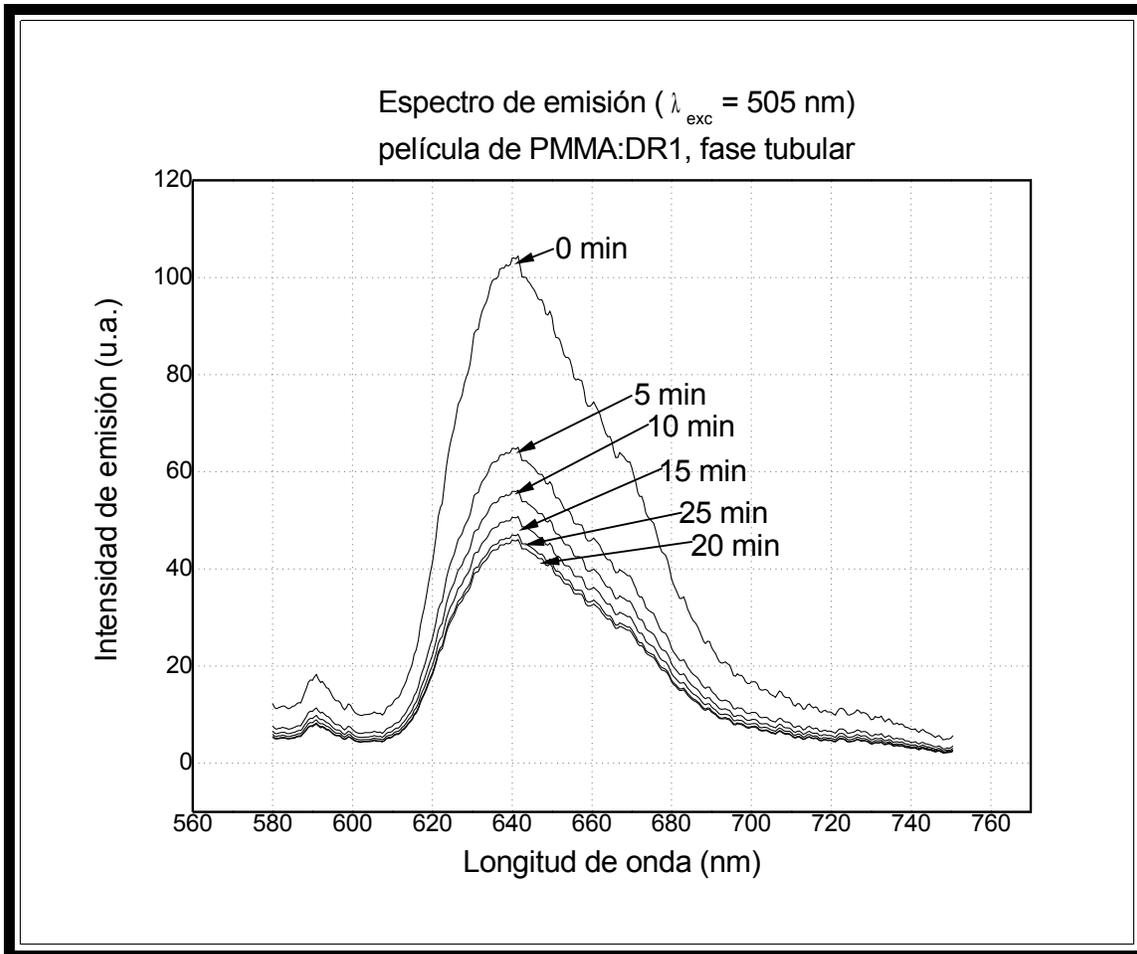
**Figura 3.33** Espectro de excitación con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.33 se tienen superpuestos los espectros de excitación correspondientes a los distintos tiempos de polarización para una longitud de emisión de 650 nm. Aquí podemos advertir un evidente descenso en la altura de la banda de excitación, el cual parece más marcado para los primeros 5 minutos de polarización, hasta que para los espectros correspondientes a 20 y 25 minutos de polarización, esta diferencia es prácticamente nula.



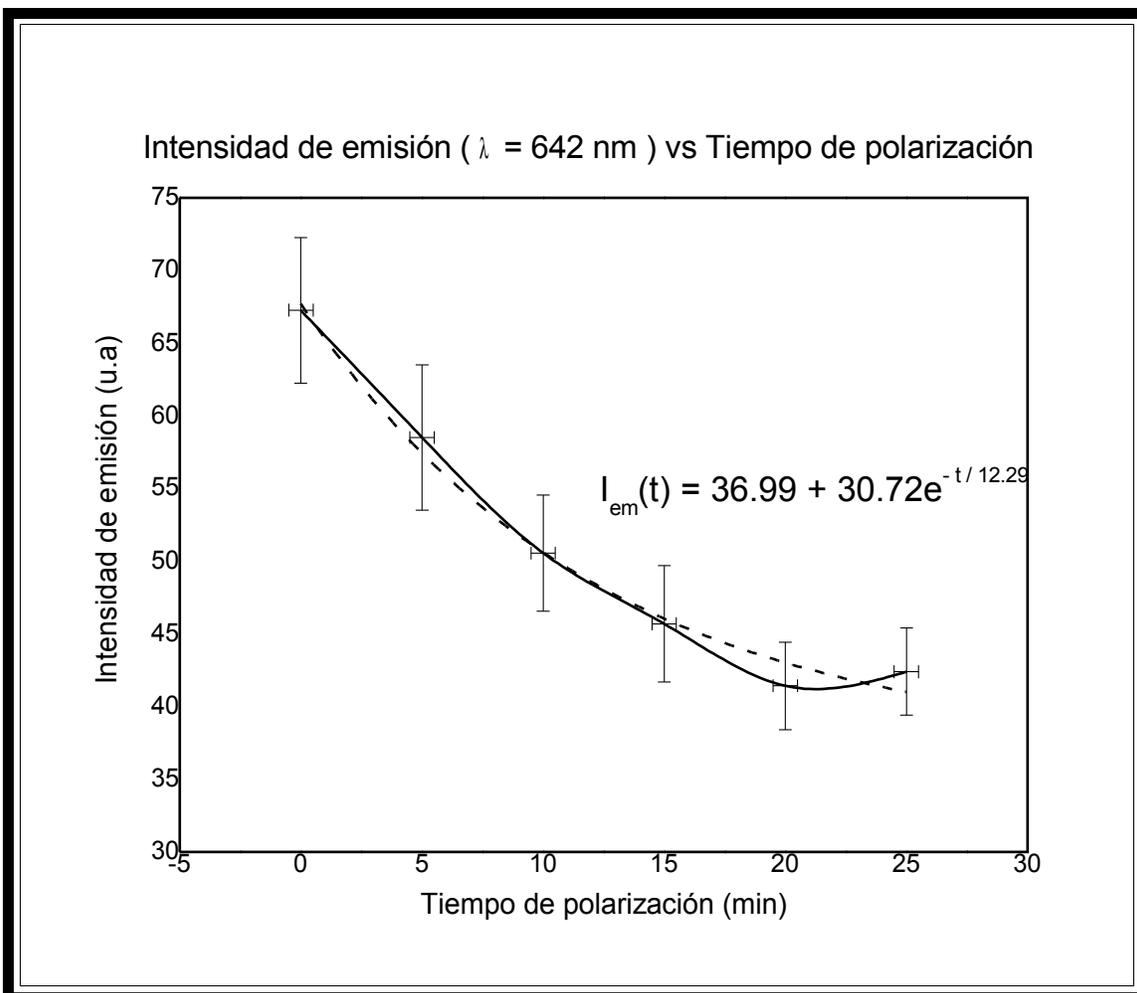
**Figura 3.34** Evolución del máximo de excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1, fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.34 se muestra la evolución de la intensidad de la excitación para una longitud de onda de 500 nm, en función del tiempo de polarización. Se aprecia que la excitación presenta un decaimiento al cual se le puede ajustar una exponencial decreciente, y que a partir de los 15 minutos de polarización prácticamente ha alcanzado el estado de saturación.



**Figura 3.35** Espectro de emisión con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , a distintos tiempos de polarización, en una película de PMMA:DR1 en fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

En la figura 3.35 se ilustran los espectros de emisión correspondientes a los distintos tiempos de polarización, para una longitud de onda de excitación de 505 nm. Al igual que para los espectros de excitación, se observa un evidente descenso en la altura de la banda de excitación, el cual es más pronunciado en los primeros 5 minutos, posteriormente este descenso va disminuyendo en proporción conforme el tiempo, hasta que los espectros correspondientes a 20 y 25 minutos de tratamiento se vuelven indistinguibles entre sí.



**Figura 3.36** Evolución del máximo de emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$  ( $\lambda_{exc}=505 \text{ nm}$ ) en función del tiempo de polarización, en una película de PMMA:DR1, fase tubular,  $d \approx 0.3 \mu\text{m}$ .

Por último, en la figura 3.36 se presenta la gráfica de la evolución de la intensidad de la emisión en función del tiempo de polarización, para una longitud de onda de 642 nm. Aquí se puede apreciar el descenso en la intensidad de la emisión conforme se orientan las moléculas, delatando a la vez, que el estado de saturación es alcanzado en 20 minutos de polarización. Nuevamente, se observa que a este comportamiento se le puede ajustar muy bien una ecuación exponencial decreciente.

### 3.3 Análisis de Resultados

A continuación se recapitulan brevemente y analizan, los resultados obtenidos para las películas de SiO<sub>2</sub>:DR1.

**Absorción.** Comúnmente se analiza la evolución del coeficiente de absorción óptica en función del tiempo de polarización, para darse una idea cualitativa de cómo se van orientando las moléculas dopantes en el transcurso del tiempo. En las figuras 3.2, 3.8 y 3.14, se presentaron estas gráficas para las muestras con fase amorfa, lamelar y tubular, respectivamente. En todos los casos se observó un decremento en el coeficiente de absorción óptica conforme se aumentaba el tiempo de polarización. Como se comentó en la introducción, el decremento en la absorción óptica con el tiempo de polarización, se puede explicar de la siguiente manera: En condiciones iniciales, los dipolos de las moléculas dopantes, se encuentran orientados al azar sobre toda la superficie de la película, dando como resultado una polarización neta nula. Al aplicar el campo, este produce una torca sobre los momentos dipolares individuales orientándolos en la dirección del campo, es decir, perpendicularmente al plano de la película, en estas circunstancias, al hacer incidir luz, ésta “observa” menos dipolos transversales, que cuando no estaban orientados, lo cual tiene como consecuencia una disminución en la intensidad de la absorción.

En las tres muestras se concluyó que el mejor ajuste que se podía asociar para describir este decaimiento, era una exponencial decreciente, lo cual indica que en determinado momento se alcanza un estado de saturación, esto concuerda con estudios anteriores<sup>[9]</sup>. No obstante, en las muestras con fase amorfa y tubular, aún para el mayor intervalo de tiempo de polarización, no se alcanzó a distinguir claramente esta tendencia asintótica; mientras que en la muestra con fase lamelar, a pesar de presentar una resistencia a la orientación de las moléculas en los primeros minutos de tratamiento, al final se observa en el trasfondo un comportamiento asintótico.

**Excitación.** En las figuras 3.4, 3.10 y 3.16, se presentó la evolución en el tiempo de la excitación para las muestras amorfa, lamelar y tubular, respectivamente. En los tres casos se observó un decremento de la intensidad de la excitación conforme se orientaban las moléculas del DR1. Este decaimiento se puede explicar si se considera que los electrones son excitados debido a la absorción de radiación de diferentes longitudes de onda. Entonces, al disminuir la intensidad de la absorción conforme se orientan las moléculas del DR1, se dispone de una menor cantidad de fotones para excitar a los electrones, lo cual tiene un efecto directo en la intensidad de la excitación, por esta razón disminuye la excitación con el tiempo de polarización.

En la muestra sin estructura al parecer faltó un dato extra para poder apreciar una clara tendencia asintótica, sin embargo se le pudo ajustar con buena aproximación una ecuación exponencial. En las muestras con estructura lamelar y tubular, se observó que a este decaimiento se le podía ajustar una exponencial decreciente principalmente para los últimos puntos de la gráfica, donde se aprecia claramente que la muestra alcanza el estado de saturación. Además, en la muestra con SDS, se observó un tiempo óptimo de polarización para la excitación, posteriormente la intensidad decayó rápidamente para acercarse a su valor de saturación, incluso antes que la muestra con CTAB. También se debe señalar, que

para la muestra sin estructura y la muestra con estructura tubular se observó que en ciertos momentos se presenta una ligera resistencia de las moléculas a la orientación con el campo.

**Emisión.** En todos los casos, las gráficas de la evolución en el tiempo de la emisión, figuras 3.6, 3.12 y 3.18, fueron muy similares a las gráficas obtenidas para la excitación. De igual manera se observó un decremento de la emisión conforme se orientaron las moléculas. Como se comentó en la introducción, la fluorescencia de un colorante láser, en este caso el DR1, no depende mucho de la longitud de onda de excitación por lo amplio de la banda de excitación, ya que los electrones excitados a estados singulete diferentes del primero decaen a éste de manera no radiativa, no obstante, sí depende de la cantidad de electrones que llegan a este estado singulete y regresan al estado base de manera radiativa. Entonces, al disminuir la intensidad de excitación conforme se orientan las moléculas, disminuye la cantidad de electrones que llegan al primer estado singulete y emiten luz, por lo tanto la intensidad de la radiación emitida disminuye.

En la muestra amorfa no se alcanzó a distinguir una clara tendencia asintótica por falta de datos; y para las muestras con estructura, se observó la tendencia a la saturación en los últimos puntos experimentales, remarcándose el hecho de que para la muestra con estructura lamelar se observó un tiempo óptimo en la polarización para la emisión, y a continuación alcanzó su estado de saturación antes que la muestra con CTAB. Las muestras sin estructura y con estructura tubular, presentaron en la emisión, un efecto más marcado de la resistencia a la orientación.

En las películas de PMMA:DR1 se obtuvo:

**Absorción.** En las figuras 3.20, 3.26 y 3.32, se presentaron las gráficas correspondientes a la evolución en el tiempo del coeficiente de absorción óptica, para las muestras con estructura amorfa, lamelar y tubular. En los tres casos se observó un decremento de la absorción óptica en el transcurso del tiempo; en el análisis para el primer lote de muestras, se dio una explicación física a este respecto. Se asoció una ecuación exponencial decreciente en todos los casos, aunque en general, también se observó una ligera resistencia a la orientación de las moléculas. Esta resistencia a la orientación fue más evidente en sus respectivos estudios de excitación y emisión.

**Excitación.** Las gráficas de la evolución en el tiempo de la excitación, para las distintas muestras se presentaron en las figuras 3.22, 3.28 y 3.34. En los tres casos, se observó un decaimiento exponencial de la intensidad de la excitación en el transcurso del tiempo, aunque se advierte de manera cualitativa, que el estado de saturación se alcanza más rápidamente en la muestra con SDS, luego en la muestra con CTAB, y por último en la muestra sin estructura. En las tres muestras, además se observó un comportamiento oscilatorio el cual indicó una serie de desorientaciones periódicas del DR1 conforme el tiempo de polarización.

**Emisión.** Por último, en las figuras 3.24, 3.30 y 3.36, se ilustraron las gráficas de la evolución en el tiempo de la emisión. En cada caso, estas gráficas son muy similares a las que se obtuvieron para la excitación. Asimismo en las tres muestras, se pudo asociar al comportamiento una ecuación exponencial decreciente con buena aproximación, y también se advirtió un comportamiento oscilatorio en la orientación de las moléculas del DR1.

Al igual que para el primer lote de muestras, el decremento en la excitación y la emisión óptica como función del tiempo de polarización, se explica al considerarse que la cantidad de luz disponible para los procesos de excitación y emisión, va disminuyendo conforme se orientan las moléculas con el campo, debido a una disminución en la absorción de radiación. Ahora bien, la respuesta a la orientación de las moléculas, la cual se refleja en sus espectros de absorción, excitación y emisión óptica, es afectada por la naturaleza de la matriz en que fueron encapsuladas las moléculas y por la forma de las interacciones molécula-molécula y molécula-matriz, sin embargo en ambos lotes de muestras, en general se observaron dos cosas: un comportamiento al cual se le podía ajustar una exponencial decreciente, y un comportamiento oscilatorio, conforme el aumento del tiempo de polarización. Al respecto, tomemos en cuenta lo siguiente: sobre los dipolos de las moléculas dopantes actúan dos campos, un campo eléctrico externo  $E_{ext}$  proporcionado por la diferencia de potencial entre la aguja y la platina sobre la cual esta colocada la muestra, y un campo eléctrico interno  $E_{int}$  el cual es resultado de la interacción entre los mismos dipolos. De esta manera, el decaimiento exponencial en la intensidad de la absorción, la excitación y la emisión óptica, refleja que los dipolos de las moléculas dopantes no se orientan de manera simultánea con el campo, sino más bien de manera paulatina hasta llegar a una configuración estable ó de saturación, mientras que el comportamiento oscilatorio representa la competencia en la orientación de las moléculas entre el campo eléctrico externo y el que experimentan debido a los demás dipolos presentes en la muestra. Por otro lado, de manera cualitativa también se pueden apreciar comportamientos característicos del tipo de matriz y estructura presentes en cada muestra. En el primer lote de muestras, se observa un comportamiento más homogéneo en el descenso de la intensidad de la absorción, la excitación y la emisión, no obstante en la película con estructura de planos se observó un tiempo óptimo de polarización y en la película con estructura tubular una ligera resistencia a la orientación en 14 minutos de tratamiento. En el caso de las muestras con matriz de PMMA es más evidente la resistencia que las moléculas ofrecen a alinearse con el campo durante las distintas etapas del tratamiento, aunque también es notorio que en las películas con estructura el estado de saturación se alcanza mucho antes que en la muestra amorfa, en particular, parece que la estructura de planos también favorece el tratamiento de polarización.

Enfocándose por el momento, solo en el decaimiento exponencial, tenemos lo siguiente:

En general se observó que al comportamiento de saturación en la excitación y la emisión, se le pudo ajustar una ecuación exponencial decreciente del tipo

$$I(t) = A + Be^{-t/C} \quad (3.2)$$

Esta ecuación es análoga a la ec. 3.1 para el coeficiente de absorción óptica  $\alpha$ . Entonces, A corresponde a la intensidad de excitación ó emisión según sea el caso, cuando  $t \rightarrow \infty$ , es decir, cuando todas las moléculas del DR1 están alineadas con el campo;  $A + B$  es la intensidad en  $t = 0$ , ó la intensidad inicial; y C, es la constante de decaimiento, la cual se relaciona con la velocidad con la cual se orientan las moléculas del DR1. Como se comentó anteriormente, en este caso, estas constantes deben ser positivas.

A continuación, se presentan en la tabla 3.1 las constantes de las ecuaciones de ajuste a la evolución en el tiempo del coeficiente de absorción, la intensidad de excitación y la intensidad de emisión óptica.

Tipo de muestra / Ctes Ec. Exp. Dec	A	B	C
<b>SiO<sub>2</sub>:DR1 Amorfa</b>			
Absorción	0.01	1035.61	10.4
Excitación	0.23	112.94	23.34
Emisión	0.27	124.14	23.33
<b>SiO<sub>2</sub>:DR1 Lamelar</b>			
Absorción	1505.33	2433.09	17.55
Excitación	45.01	49.43	12.25
Emisión	65.01	30.25	21.53
<b>SiO<sub>2</sub>:DR1 Tubular</b>			
Absorción	0.01	2875	23.78
Excitación	10	112.3	13.45
Emisión	9.24	123.54	12.78
<b>PMMA:DR1 Amorfa</b>			
Absorción	3441.86	20103	25.55
Excitación	19.92	57.95	26.14
Emisión	14.89	82.89	25.98
<b>PMMA:DR1 Lamelar</b>			
Absorción	103.4	23116.9	22.02
Excitación	26.91	56.84	7.48
Emisión	30.79	81.41	9.59
<b>PMMA:DR1 Tubular</b>			
Absorción	1308.13	20459	14.01
Excitación	37.18	28.18	12.01
Emisión	36.99	30.72	12.29

**Tabla 3.1 Constantes de las ecuaciones de decaimiento exponencial de tipo  $I(t) = A + Be^{-t/C}$ , en las muestras de SiO<sub>2</sub>:DR1 y PMMA:DR1**

De la tabla 3.1 podemos hacer las siguientes observaciones:

En las películas con matriz de SiO<sub>2</sub>, la comparación numérica del coeficiente de absorción óptica, la intensidad de excitación y la intensidad de emisión, señalan que para la muestra sin estructura y la muestra con estructura tubular, las intensidades en todos los casos al final del tratamiento casi se pierden completamente, mientras que en la muestra con estructura lamelar, la intensidad al final del proceso, aunque ya se haya alcanzado el estado de saturación, es mucho mayor en comparación con las otras muestras, ésto tiene una consecuencia directa en el cociente de la intensidad inicial y final, el cual se puede asociar

con una eficiencia del proceso de polarización, este aspecto se discute más adelante. En cuanto a la velocidad con la que se orientan las moléculas dopantes con el campo, se encuentra un resultado contradictorio, ya que por un lado el análisis de absorción señala que el proceso de orientación fue más rápido para la muestra sin estructura, mientras que los análisis de excitación y emisión óptica, indican que el proceso de orientación fue más rápido en las películas nanoestructuradas, sin embargo, auxiliándose del análisis cualitativo, se observa que en general, la tendencia a la saturación en las muestras, se revela mucho antes en los estudios de luminiscencia. Por lo tanto, bajo este criterio, se puede concluir que la presencia de una estructura en estas muestras, favorece el proceso de orientación en las moléculas dopantes, lo cual se puede explicar por la mayor movilidad adquirida por las moléculas del DR1, debida al alto ordenamiento en estas películas nanoestructuradas.

En las películas con matriz de PMMA se observa que al inicio del tratamiento de polarización, la absorción, la excitación y la emisión óptica, no varían mucho entre las muestras. En cuanto a las intensidades de estos tres fenómenos al final del proceso en cada muestra, no se puede discutir mucho, ya que estos valores entre sí son muy similares, y como se comentó en el análisis para el primer lote de muestras, lo que tiene en realidad importancia aquí es el cociente entre las intensidades al inicio y al final del proceso. Luego, de la comparación de las constantes de decaimiento, se observa que el proceso de polarización fue notoriamente más rápido para las películas con estructura, en primer lugar para la muestra con estructura lamelar, y en segundo lugar para la muestra con estructura tubular. Al igual que para el primer lote de muestras, esto se puede explicar por la mayor movilidad adquirida por las moléculas del DR1, debido a alto ordenamiento proporcionado por la estructura en estas películas. En esta matriz, se exhibe que en particular, la estructura de planos favorece más la respuesta a la polarización.

Ahora bien, el ajuste exponencial decreciente a la evolución en el tiempo de polarización de la excitación y la emisión óptica, también sugiere que es posible seguir el parámetro de orden mediante los estudios de luminiscencia. Como se comentó en el marco teórico, el parámetro de orden se define

$$\rho = 1 - \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad (1.13)$$

Donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción óptica inicial, y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica a un determinado tiempo de polarización. El parámetro de orden por su definición permite monitorear, por medio de la absorción, el proceso de polarización en términos de eficiencias. Al trasladar este concepto al estudio de luminiscencia, se puede definir

$$\rho_{em} = 1 - \frac{I_{exc}}{I_{exc0}} \quad (3.3)$$

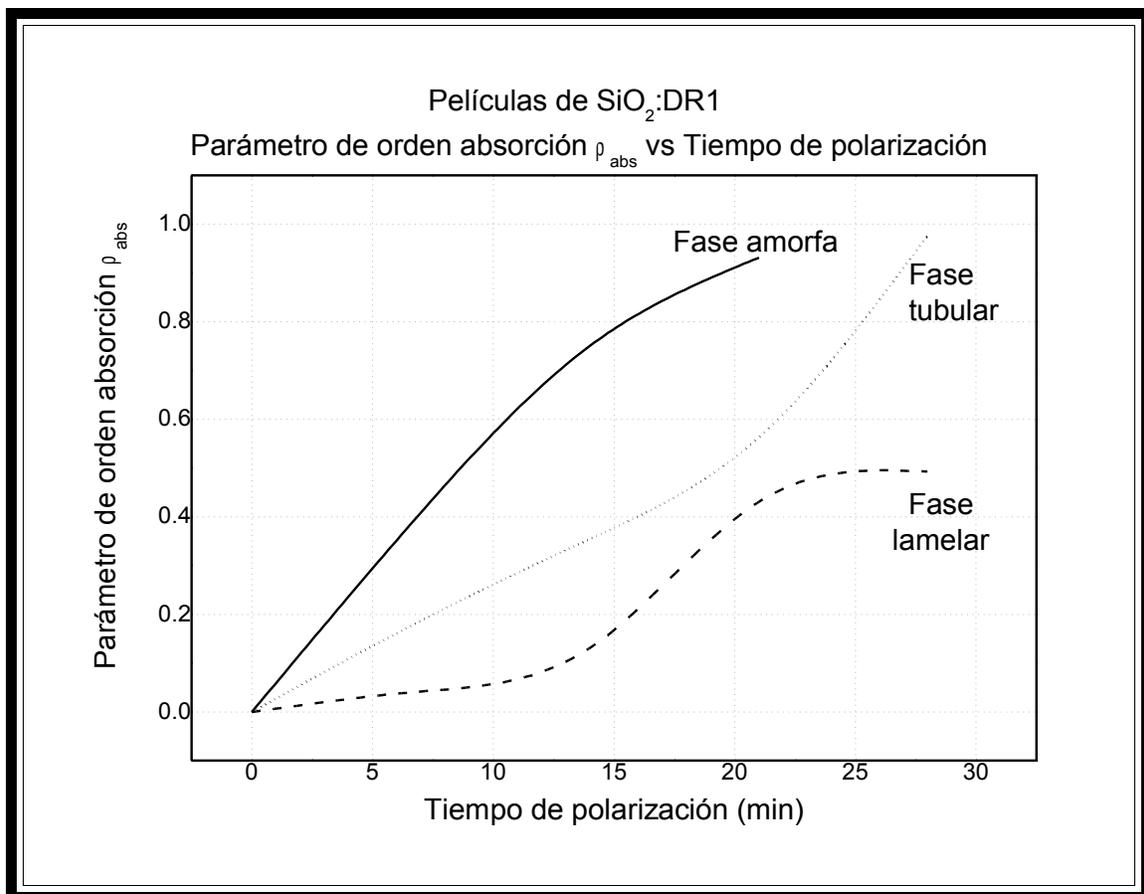
Donde  $I_{exc0}$  es la intensidad de excitación inicial, e  $I_{exc}$  es la intensidad de excitación para un tiempo determinado de polarización.

De manera análoga también se puede definir

$$\rho_{em} = 1 - \frac{I_{em}}{I_{em0}} \quad (3.4)$$

Donde  $I_{em0}$  es la intensidad de emisión inicial, e  $I_{em}$  es la intensidad de emisión para un determinado de tiempo.

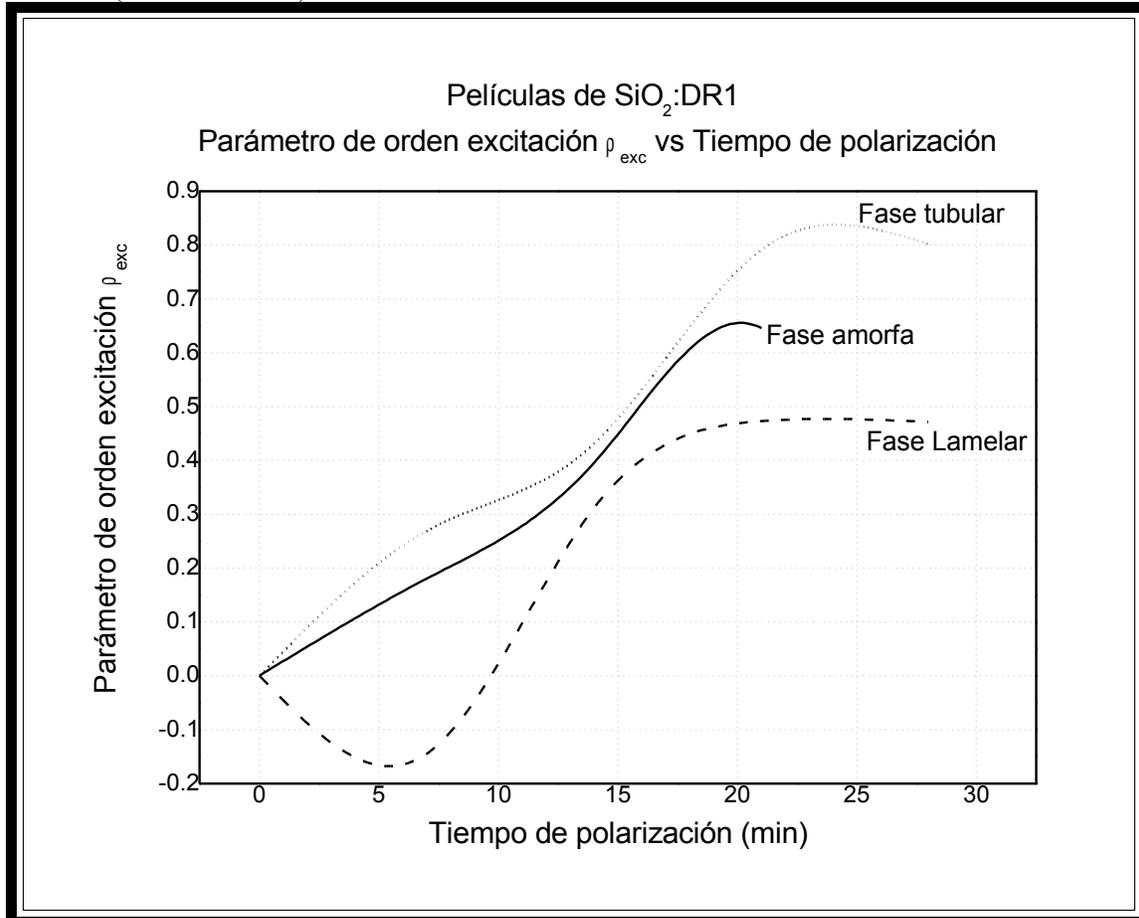
Considerando estas tres últimas ecuaciones y empleando los datos experimentales, calculamos el parámetro de orden. Los resultados se presentan en las siguientes gráficas del parámetro de orden de la absorción, la excitación y la emisión, como función del tiempo de polarización.



**Figura 3.37 Parámetro de orden absorción en función del tiempo de polarización, respecto al máximo en la absorción ubicado en  $\lambda = 500$  nm, en películas de  $\text{SiO}_2\text{:DR1}$**

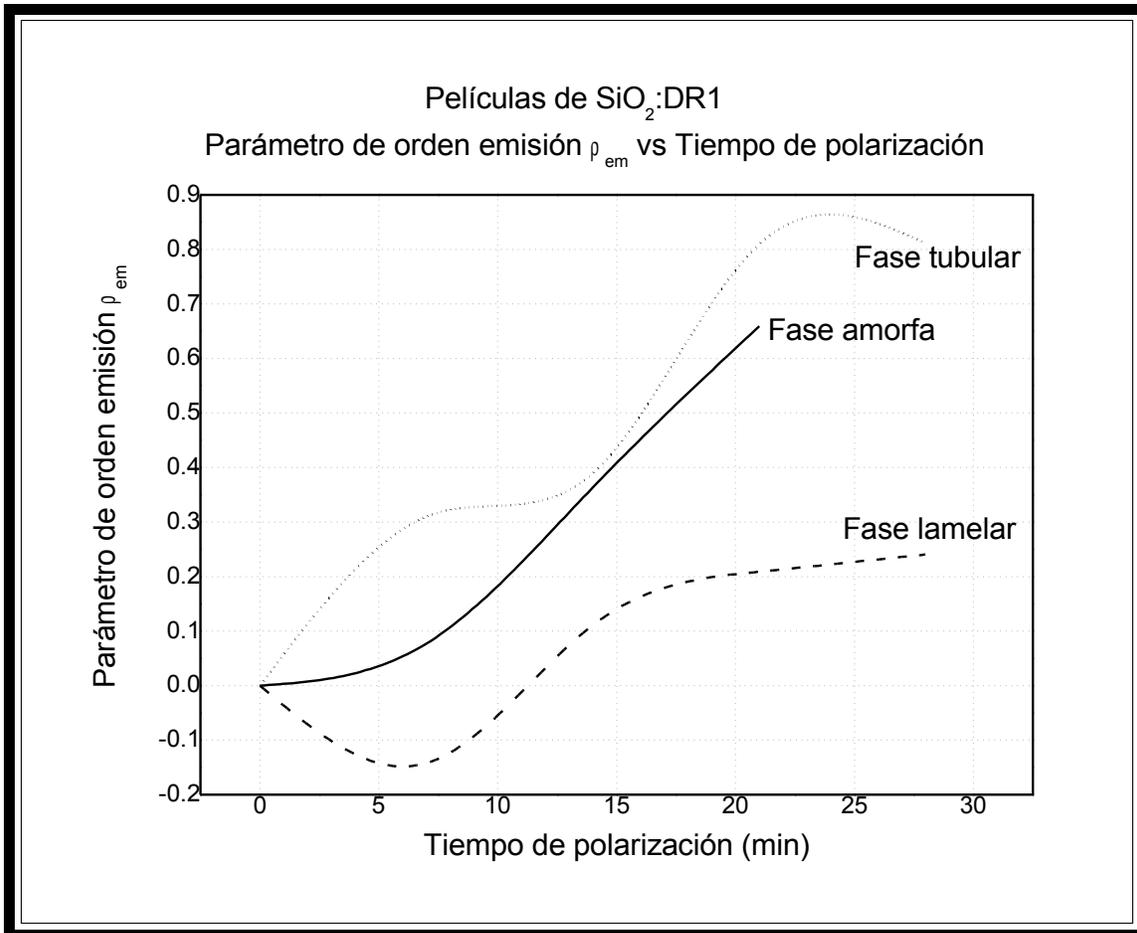
De la figura 3.37 se observa que la eficiencia del proceso de polarización fue mayor en la muestra sin estructura y le sigue la muestra con estructura tubular. De haber seguido estudiando el proceso, la muestra amorfa alcanzaría la saturación a los 25 minutos aproximadamente, que es el tiempo en que la muestra con estructura lamelar lo alcanza también. En esta última sin embargo se nota una respuesta lenta inicial para finalmente

alcanzar la saturación. En el caso de la muestra con estructura tubular la saturación no se alcanza nunca y claramente se inicia otro proceso después de los 20 minutos de polarización. Este proceso puede ser un daño que sufren las moléculas perdiéndose fuertemente la absorción y produciendo por lo tanto un fuerte incremento en el parámetro de orden (ecuación 1.13).



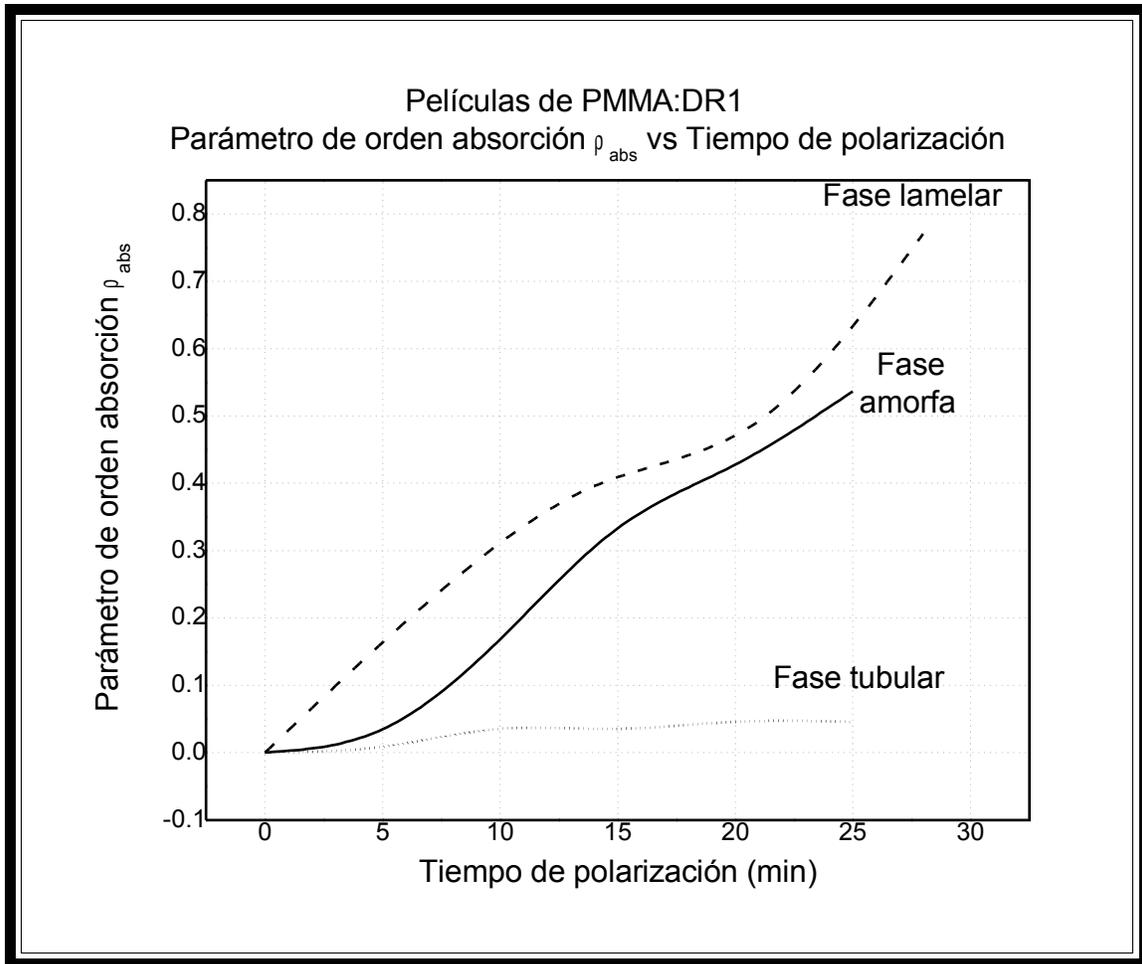
**Figura 3.38** Parámetro de orden excitación en función del tiempo de polarización, respecto al máximo en la excitación ubicado en  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , con  $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ , en películas de  $\text{SiO}_2:\text{DR1}$

En la figura 3.38, se vuelve a observar que la eficiencia en el proceso de polarización fue mejor, en primer lugar para la muestra con estructura tubular, en segunda para la muestra sin estructura y por último para la muestra con estructura lamelar. En este análisis si se alcanza a distinguir con claridad que el tiempo en el que se alcanza el estado de saturación es menor para la muestra con estructura lamelar en comparación con las otras dos muestras. Aquí también se puede apreciar una eficiencia negativa al principio del proceso para la muestra lamelar, esto se debe al incremento inicial de la excitación que se encontró en esta muestra, de cualquier manera este análisis es ilustrativo de la eficiencia del proceso de polarización de la muestra en el transcurso del tiempo.



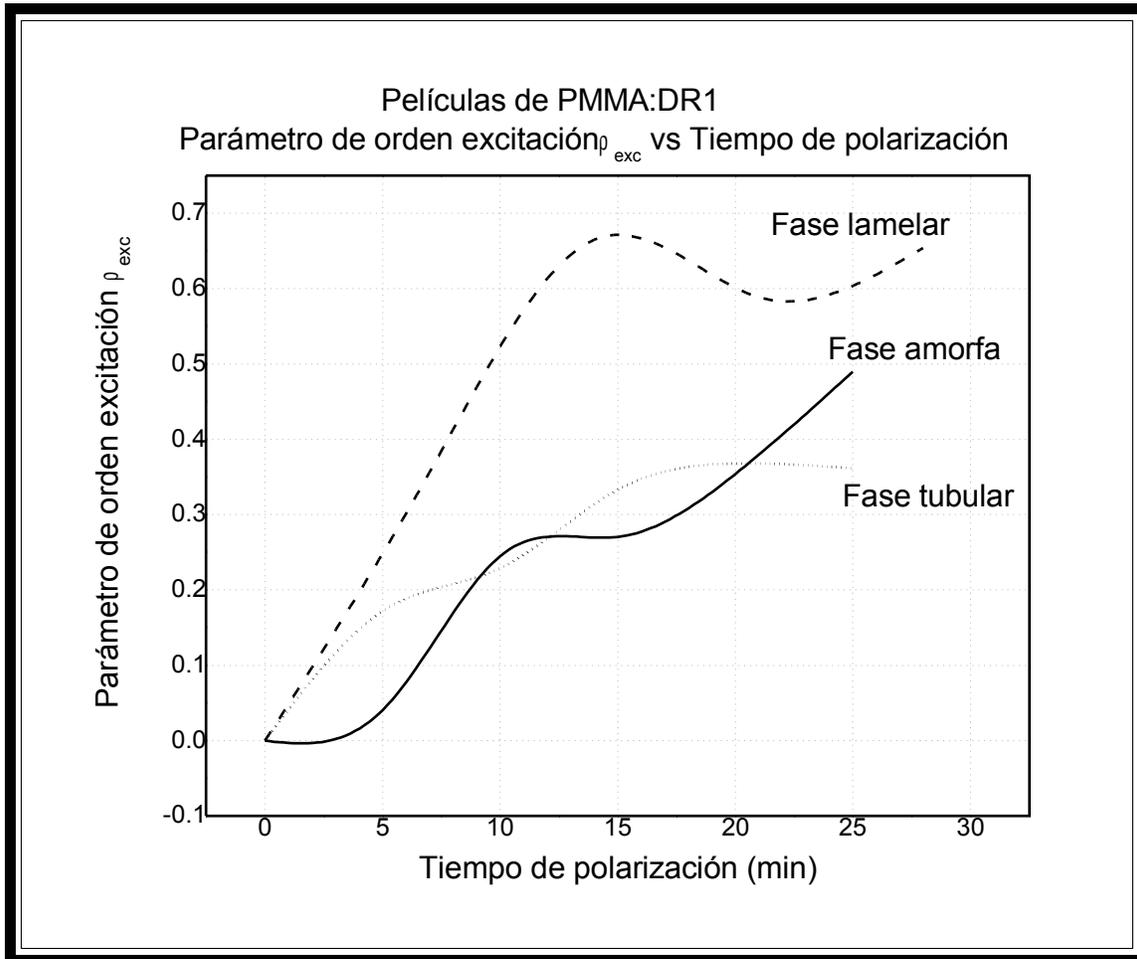
**Figura 3.39** Parámetro de orden emisión en función del tiempo de polarización, respecto al máximo en la emisión ubicado en  $\lambda = 642$  nm, con  $\lambda_{exc} = 505$  nm, en películas de SiO<sub>2</sub>:DR1

Los resultados de la figura 3.39 son muy similares a los de la figura 3.38. Nuevamente se observa que la eficiencia del proceso fue mucho mayor para la muestra con estructura tubular siguiéndole la muestra amorfa, y el tiempo al que se alcanza el estado de saturación fue mucho menor en la muestra con estructura lamelar. El tiempo óptimo para la emisión encontrado en los experimentos en la muestra con SDS se refleja en la eficiencia negativa del proceso a los 7 minutos de polarización. La muestra con fase amorfa no alcanza la saturación y crece muy rápidamente.



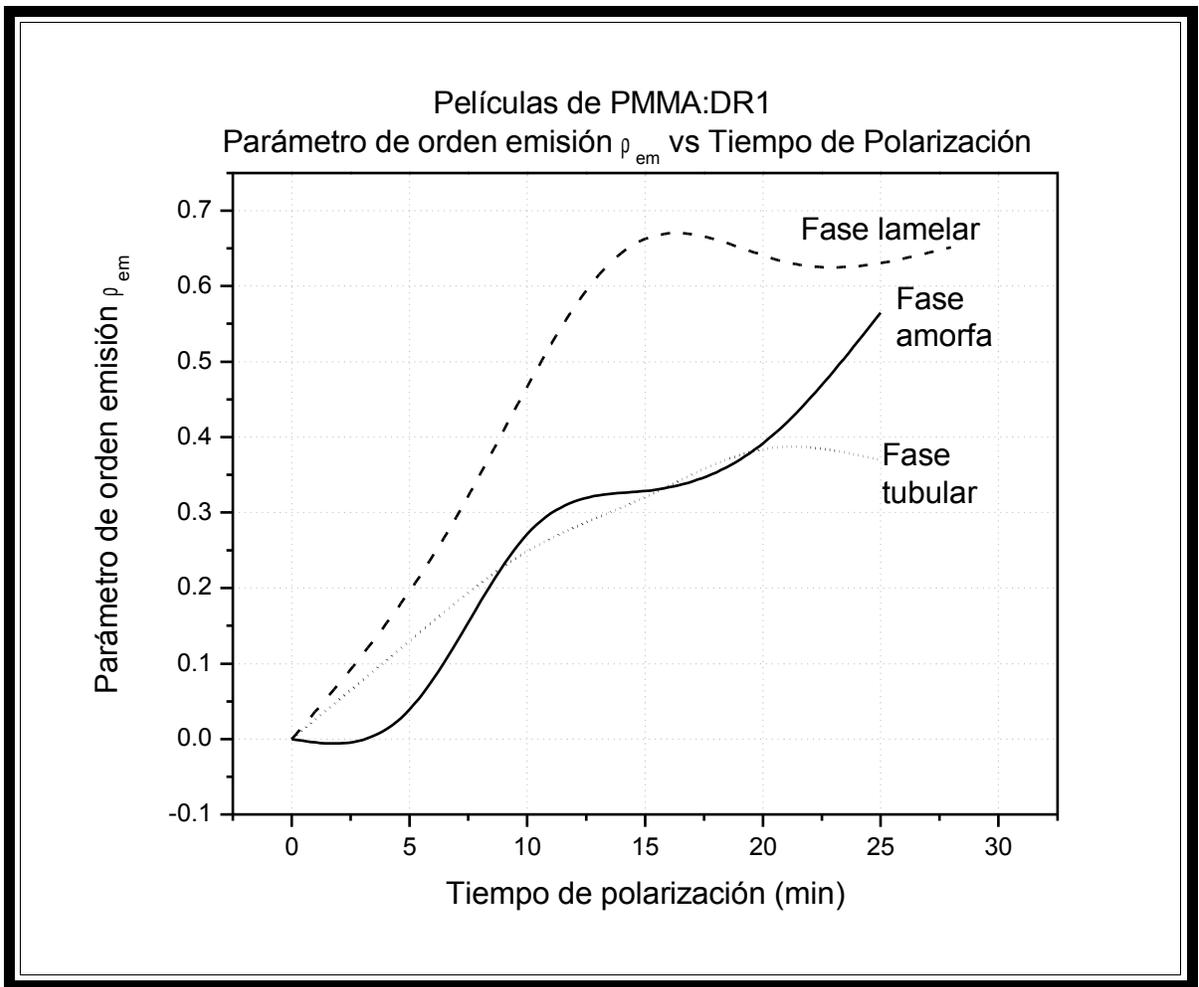
**Figura 3.40** Parámetro de orden absorción en función del tiempo de polarización, respecto al máximo de absorción ubicado en  $\lambda=500$  nm, en películas de PMMA:DR1

Si ahora se comparan los resultados obtenidos para las muestras con matriz de PMMA, se observa en la figura 3.40, que el parámetro de orden alcanza una saturación a los 17 minutos para la muestra con fase lamelar y para la amorfa, para iniciar inmediatamente otro proceso rápido de daño de las moléculas. La eficiencia del proceso de polarización fue mayor para la muestra con estructura de planos, le sigue la muestra sin estructura y marcadamente mucho menor para la muestra con estructura tubular. En esta última se alcanza la saturación a los 10 minutos.



**Figura 3.41** Parámetro de orden excitación en función del tiempo de polarización, respecto al máximo en la excitación ubicado en  $\lambda = 500$  nm, con  $\lambda_{em} = 650$  nm, en películas de PMMA:DR1

En la figura 3.41 se pueden hacer más observaciones con respecto a la evolución en el tiempo de la eficiencia del proceso de polarización. En primer lugar se observa, que a diferencia de las películas con matriz de  $\text{SiO}_2$ , la eficiencia del proceso de polarización al final del tratamiento, es mucho mayor en la muestra con estructura lamelar en comparación con las otras dos muestras. La muestra amorfa alcanza una saturación a los 10 minutos, pero se inicia otro proceso a los 15 minutos incrementándose de nuevo el parámetro de orden. La muestra con fase lamelar alcanza su saturación a los 15 minutos, en tanto que la muestra con fase tubular lo alcanza a los 20 minutos.



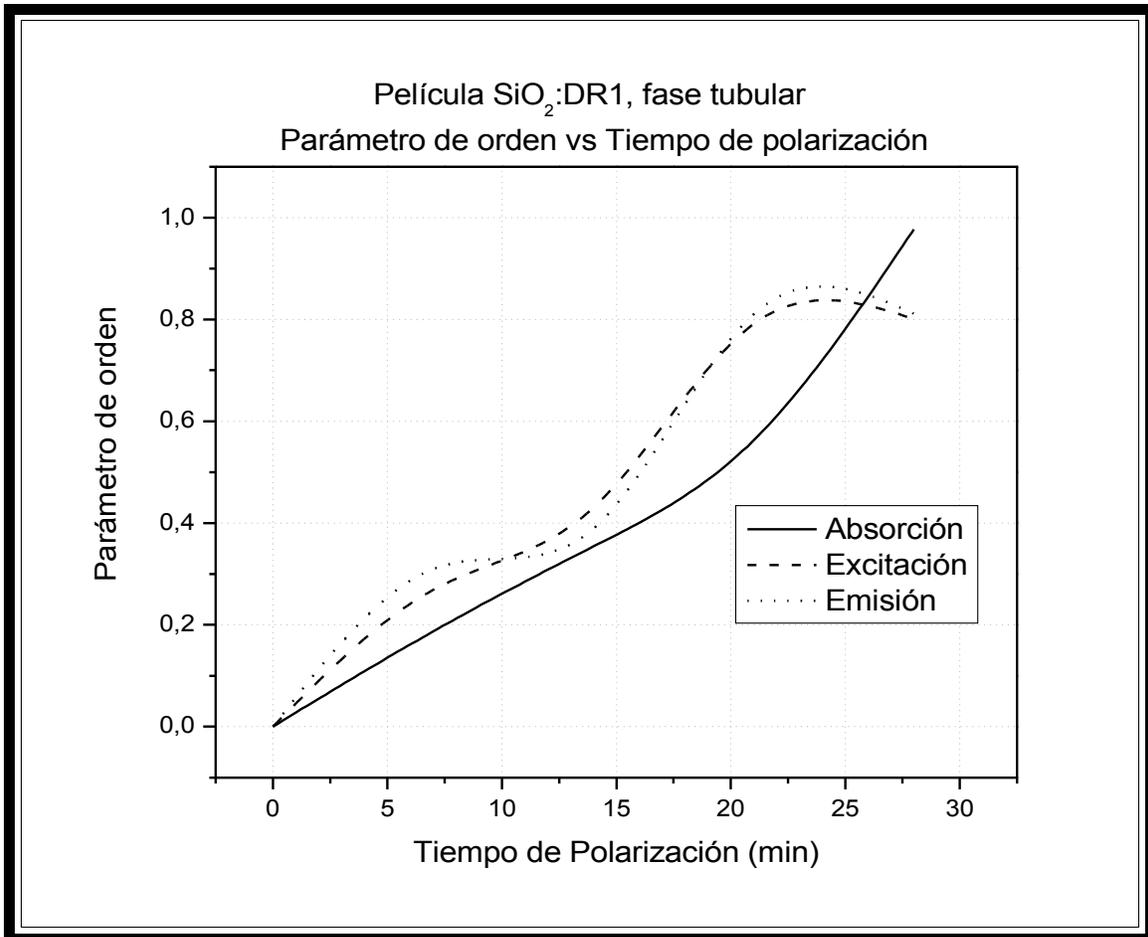
**Figura 3.42** Parámetro de orden emisión en función del tiempo de polarización, respecto al máximo en la emisión ubicado en  $\lambda = 642$  nm, con  $\lambda_{exc} = 505$  nm, en películas de PMMA:DR1

De igual manera que para el parámetro de orden de excitación, en la figura 3.42, se aprecia que la eficiencia del proceso de polarización es mayor primero para la muestra lamelar, le siguen la muestra amorfa y la muestra con estructura tubular que tienen respuestas semejantes. La muestra amorfa se comporta de manera similar al de la figura 3.41. De forma análoga la muestra lamelar alcanza la saturación a los 15 minutos y la muestra tubular lo hace a los 20 minutos.

En general, las observaciones cualitativas del análisis del parámetro de orden coinciden a groso modo con las obtenidas del análisis de las gráficas de la evolución en el tiempo del coeficiente de absorción óptica, la intensidad de excitación y la intensidad de emisión óptica, aunque difieren en los detalles. Asimismo, este análisis también coincide con la comparación que se realizó entre las constantes de las ecuaciones exponenciales ajustadas para el comportamiento del proceso de polarización en todas las muestras. De lo anterior se puede concluir entonces, que el estudio de la evolución del parámetro de orden, tanto para la excitación y la emisión óptica, también permite enriquecer la información que se tiene de estos sistemas matriz-huésped, ya que por medio de este análisis se puede estudiar de manera directa, tanto la eficiencia del proceso de polarización, como el tiempo que se tardan las moléculas dopantes en alcanzar una configuración estable ó de saturación.

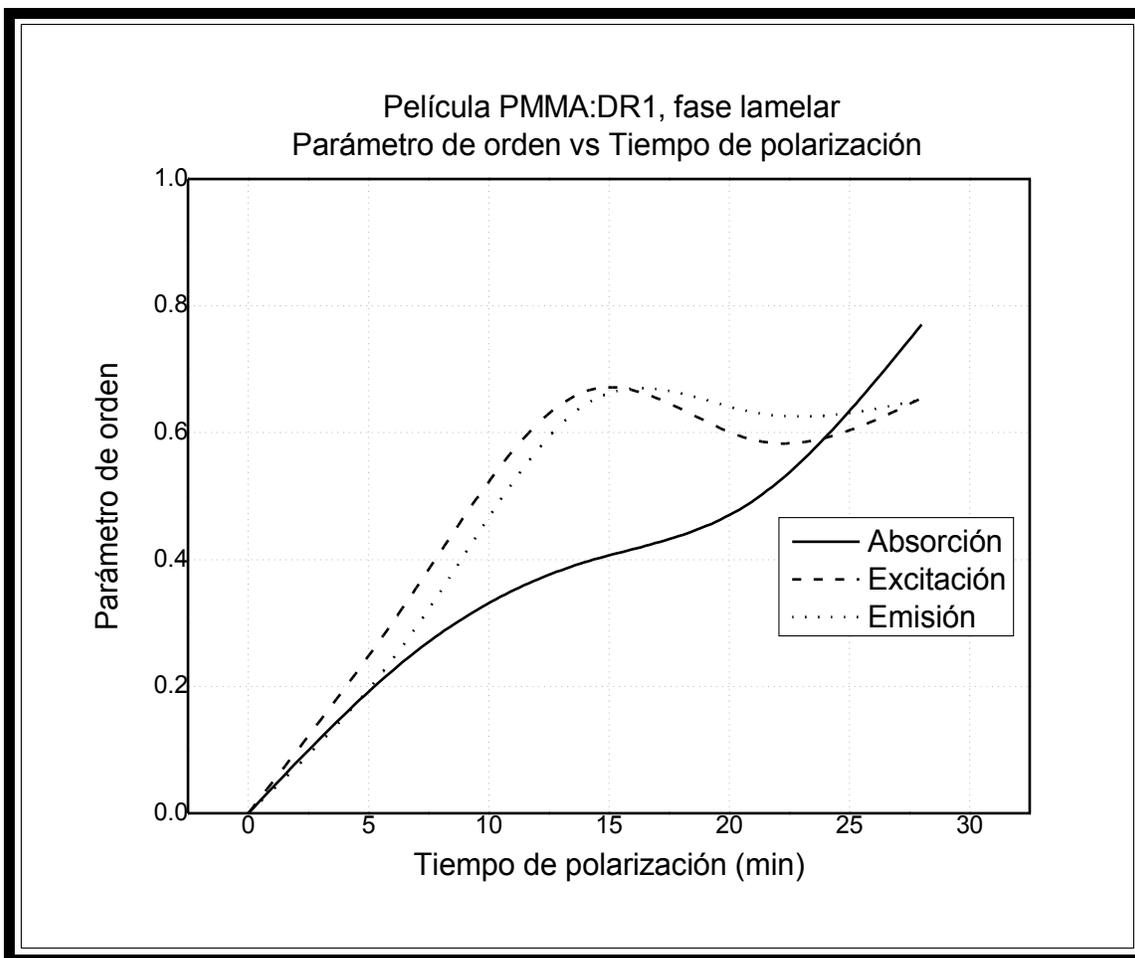
Por otro lado, el estado de saturación se revela mucho antes en los estudios de luminiscencia, mas concretamente, los efectos del tratamiento de polarización son más pronunciados en el análisis de la intensidad de la emisión. Por lo tanto, otros efectos, como la resistencia que ofrecen los dipolos moleculares a alinearse con el campo, se aprecian con mayor claridad en el estudio de la evolución temporal de la emisión óptica.

Ahora bien, el estudio de absorción se hace sobre un promedio para distintas longitudes de onda, en el caso de la luminiscencia, tanto para la excitación como para la emisión, se obtiene un espectro como función de una longitud de onda determinada, por tal motivo el estudio de luminiscencia permite realizar un estudio más fino del proceso de polarización en las moléculas del DR1 las cuales interactúan con el medio que las contiene. La adimensionalidad del parámetro de orden permite comparar el seguimiento del proceso de polarización por el método de absorción y por el método de luminiscencia. A continuación se ilustran las gráficas superpuestas de la evolución del parámetro de orden para la absorción, la excitación y la emisión, en la figura 3.43, para la muestra de SiO<sub>2</sub>:DR1 con fase tubular, y en la figura 3.44 para la muestra de PMMA:DR1 con fase lamelar.



**Figura 3.43 Evolución en el tiempo del parámetro de orden de absorción, excitación y emisión, en película de SiO<sub>2</sub>:DR1 con fase tubular.**

En esta figura se observa cómo el análisis del parámetro de orden de absorción muestra una ligera tendencia a la saturación a los 14 minutos de tratamiento y posteriormente se pierde fuertemente la absorción debido a la degradación de las moléculas incrementándose el parámetro de orden, mientras que en el análisis del parámetro de orden para la excitación y la emisión, se observa con mayor claridad la tendencia al estado de saturación y al final del tratamiento aún se puede apreciar la actividad de estas moléculas luminiscentes.

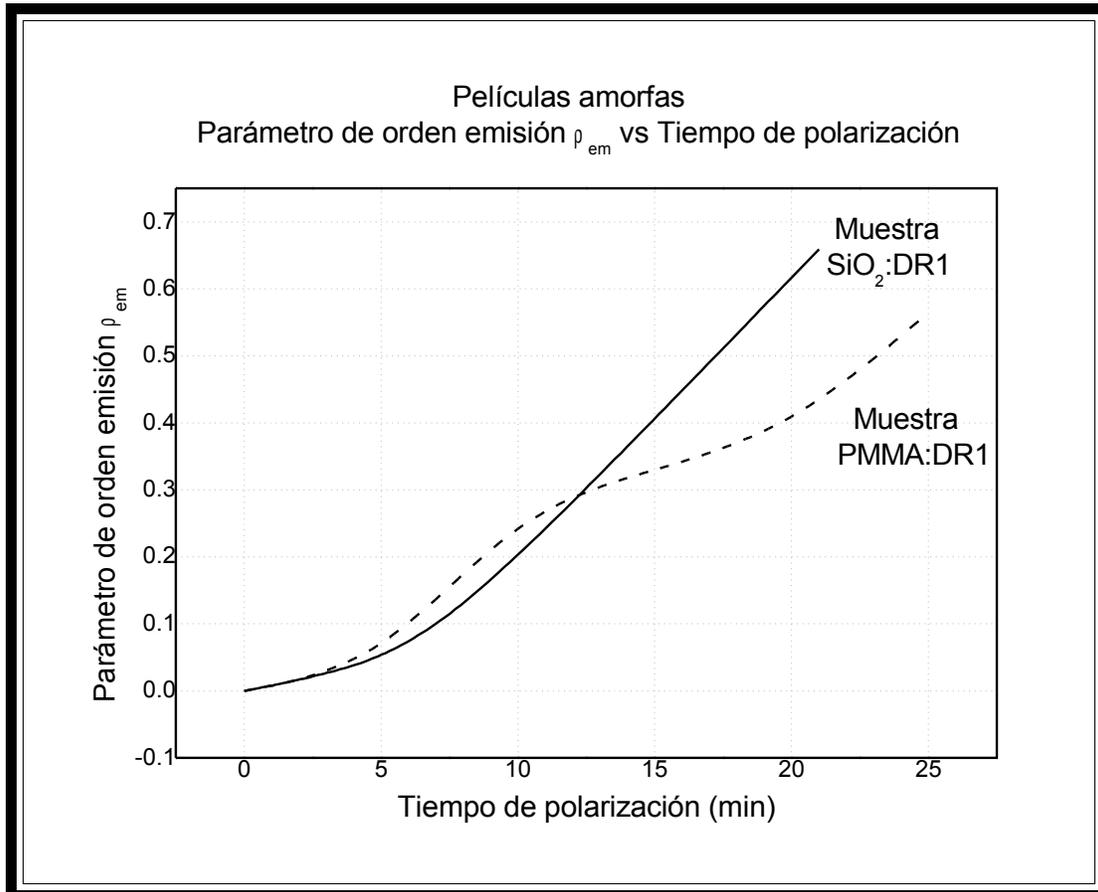


**Figura 3.44 Evolución en el tiempo del parámetro de orden de absorción, excitación y emisión, en película de PMMA:DR1 con fase lamelar**

En esta figura se aprecia más drásticamente cómo en el estudio de la evolución del parámetro de orden de absorción apenas se advierte una ligera tendencia a la saturación en 14 minutos, y de aquí en adelante parece perderse hasta al final del tratamiento. No obstante, el estudio del parámetro de orden de excitación y emisión, revela que en 14 minutos de tratamiento de polarización, la muestra ya ha alcanzado el estado de saturación y por lo tanto su eficiencia máxima durante el proceso.

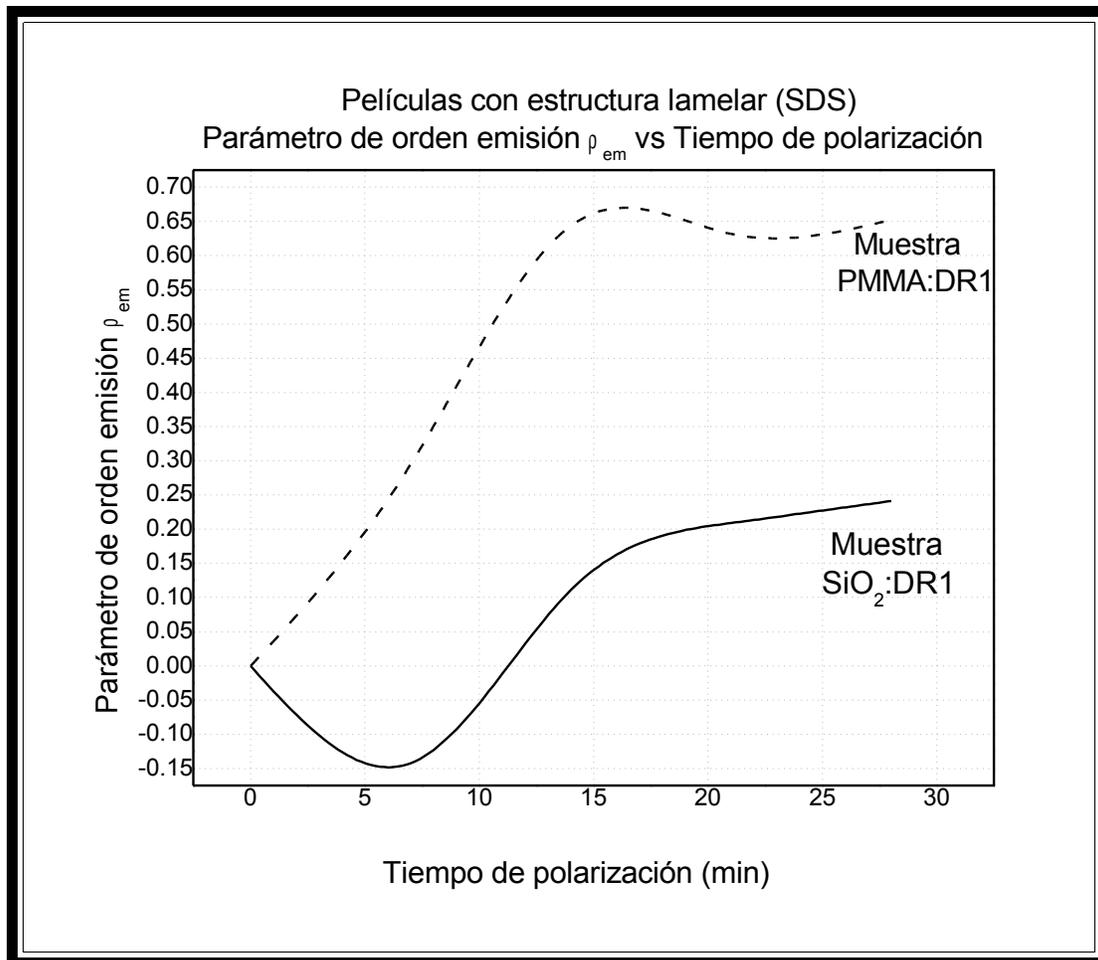
La sensibilidad del estudio de luminiscencia permite distinguir de manera cualitativa, una evolución marcadamente distinta del proceso de polarización en cada muestra. Por lo tanto este estudio puede servir también para caracterizar el proceso de polarización como función de la matriz y el arreglo molecular presentes en cada muestra.

Por último entonces, se presenta un análisis de la evolución del parámetro de orden en la emisión, para un mismo tipo de estructura, en distintas matrices.



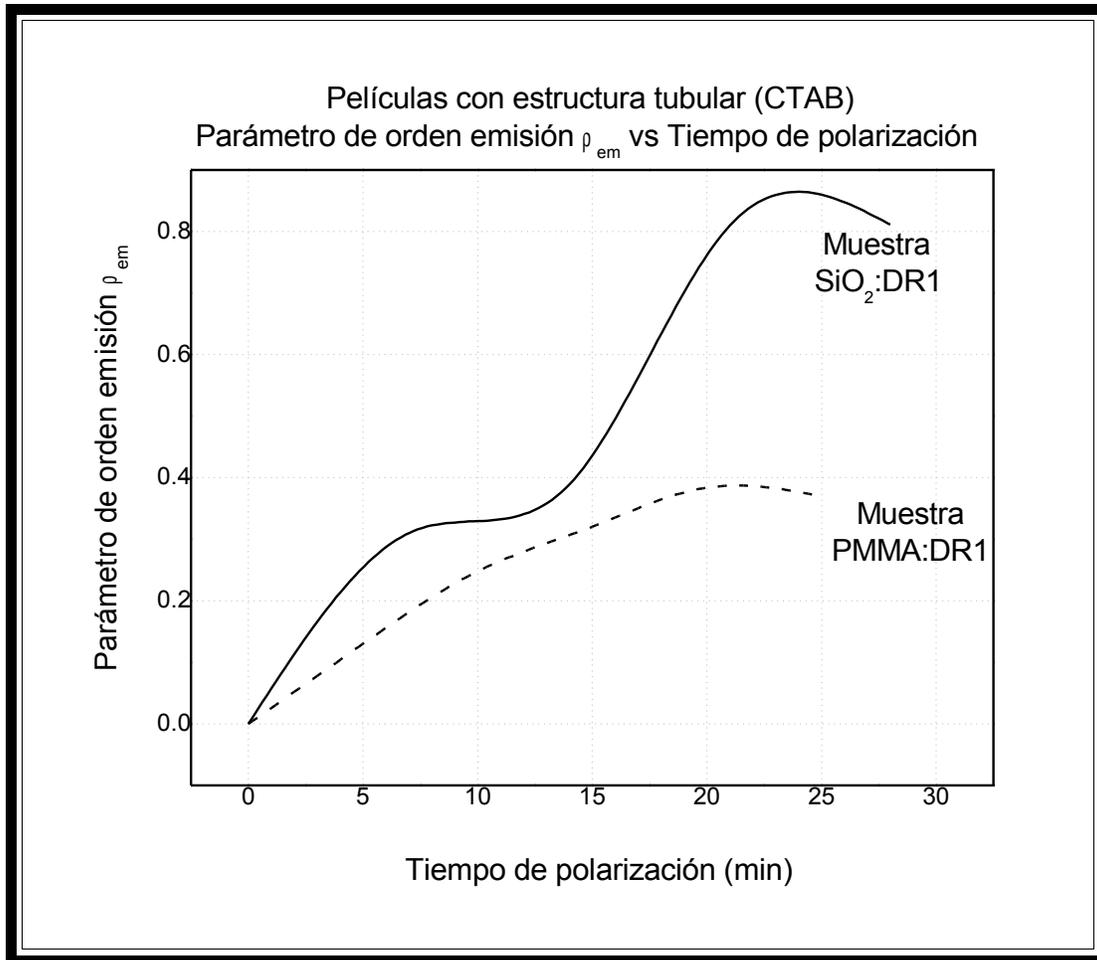
**Figura 3.45 Evolución del parámetro de orden obtenido por emisión en función del tiempo de polarización, para el máximo en la emisión ubicado en  $\lambda = 642$  nm, con  $\lambda_{exc} = 505$  nm, en películas sin estructura.**

En la figura 3.45, no se aprecia completamente el estado de saturación para ninguna de las muestras, sin embargo, al parecer la eficiencia del tratamiento de polarización fue mayor en la matriz de SiO<sub>2</sub>, aunque no es concluyente. También se observa que en la muestra sin estructura con matriz de PMMA, las moléculas ofrecieron una mayor resistencia a la orientación.



**Figura 3.46 Evolución del parámetro de orden obtenido por emisión en función del tiempo de polarización, para el máximo en la emisión ubicado en  $\lambda = 642$  nm, con  $\lambda_{exc} = 505$  nm, en películas con estructura lamelar.**

En la figura 3.46, se observa que si bien el tiempo de respuesta para alcanzar el estado de saturación es prácticamente el mismo en ambas muestras, la eficiencia del proceso de polarización fue tres veces mayor en la muestra con matriz de PMMA en comparación con la matriz de SiO<sub>2</sub>.



**Figura 3.47 Evolución del parámetro de orden obtenido por emisión en función del tiempo de polarización, para el máximo en la emisión ubicado en  $\lambda = 642 \text{ nm}$ , con  $\lambda_{exc} = 505 \text{ nm}$ , en películas con estructura tubular.**

En el caso de las películas con estructura de tubos, en la figura 3.47 se observa que la eficiencia del proceso de polarización fue dos veces mayor en la muestra con matriz de  $\text{SiO}_2$ , además en ésta se presentó una mayor resistencia a la orientación de las moléculas. Por otro lado, en la muestra con matriz de PMMA se advierte que el proceso de polarización se llevó a cabo de una manera más paulatina.

### 3.4 Conclusiones

- Se observó que en general la absorción, la excitación y la emisión tuvieron diferente evolución para una misma muestra, pero las diferencias entre las distintas matrices y ordenamientos proporcionados por el surfactante fueron muy marcados pudiendo distinguirse entre sí.
- En general, el efecto de la polarización de las moléculas dopantes y su tendencia a la saturación, se reveló mucho antes en los estudios de luminiscencia. Por otro lado el análisis cualitativo de la evolución de la excitación y la emisión en función del tiempo de polarización, mostró una competencia entre dos comportamientos: un decremento asintótico y un comportamiento oscilatorio. El primero refleja que las moléculas del DR1 no se orientan con el campo de manera simultánea sino que lo hacen de manera paulatina hasta llegar a una configuración estable; y el segundo comportamiento representa la resistencia que ofrecen las moléculas a orientarse debido a la competencia entre el campo eléctrico externo y el campo que experimentan debido a la interacción con los demás dipolos presentes en la muestra.
- También se pudieron apreciar comportamientos característicos del tipo de matriz y estructura presentes en cada muestra. En el primer lote de muestras, se observó un comportamiento más homogéneo en el descenso de la intensidad de la absorción, la excitación y la emisión. No obstante en la película con estructura de planos se observó un tiempo óptimo de polarización. En el caso de las muestras con matriz de PMMA fue más evidente la resistencia que las moléculas ofrecieron a alinearse con el campo durante las distintas etapas del tratamiento. También fue notorio que en las películas con estructura el estado de saturación se alcanzó antes que en las amorfas, en particular en la muestra con estructura de planos.
- En la mayoría de los casos se encontró que al graficar, se pudieron ajustar los datos experimentales con una exponencial decreciente con una ecuación del tipo  $I(t) = A + Be^{-t/C}$ .
- De este modo, se pudo concluir que no solamente mediante absorción óptica es posible seguir el parámetro de orden, sino que también es posible seguirlo mediante los espectros de excitación y emisión.
- En general, por medio de la medición del parámetro de orden obtenido en espectros de absorción se pudo seguir el proceso de polarización en términos de eficiencias. En particular, en este trabajo este parámetro de orden se pudo obtener mediante el análisis de la evolución en el tiempo de los espectros de la excitación y de la emisión,
- Por otra parte, la adimensionalidad del parámetro de orden permitió hacer un análisis comparativo en tres casos: (a) para diferentes estructuras en una misma matriz; (b) comparar su valor para la absorción, la excitación y la emisión para una sola muestra; y (c) para una estructura en distintas matrices.
- Este análisis permitió complementar el estudio de ambos lotes de muestras. Tanto en las películas amorfas como en las películas con estructura tubular, los resultados obtenidos mostraron que el proceso de polarización es mayor para las películas de SiO<sub>2</sub>. En particular en las películas con estructura tubular el valor fue el doble que el de las de PMMA.
- En el caso de las películas con estructura lamelar, el tiempo en el que se alcanza el estado de saturación fué notoriamente menor en comparación al de las películas

tanto amorfas como con estructura tubular. Su tiempo de respuesta fue el mismo en ambas matrices, pero el valor del parámetro de orden al final del tratamiento de polarización fue tres veces mayor en la matriz de PMMA.

- Finalmente, se hace la siguiente observación: En el caso del estudio de absorción óptica, los espectros se hacen sobre un promedio para distintas longitudes de onda, en el caso de la luminiscencia, tanto para la excitación como para la emisión, los espectros se obtienen como función de una longitud de onda determinada, por tal motivo, este trabajo muestra cómo el estudio de luminiscencia permite realizar un estudio más fino del proceso de polarización en las moléculas del DR1 interactuando con el medio que las contiene.

## Apéndice

## A1. Cálculo de Incertidumbres.

La intensidad de la excitación, la emisión ó la absorción, en todos los casos se puede definir como:

$$I = NdlaPR \quad (A1)$$

Donde N es la concentración de centros absorbentes, d, l y a son el espesor, longitud y ancho de la muestra respectivamente, P la posición de la muestra y R la reproducibilidad del experimento<sup>[11]</sup>. La incertidumbre relativa asociada a la intensidad, es la suma de las incertidumbres relativas de cada variable.

Ahora bien, para la obtención de los espectros de excitación y emisión se utilizó el fluorómetro Perkin Elmer LS55, este dispositivo es considerablemente sensible a la posición en la que se coloca la muestra. Por tal motivo, conseguir la reproducibilidad en el experimento, fue una labor complicada.

Por lo tanto el criterio utilizado para el cálculo de las incertidumbres se basó en las repeticiones del experimento, es decir:

$$\frac{\delta I}{I} \approx \frac{\delta R}{R} \quad (A2)$$

Entonces, se imprimieron los espectros de excitación y emisión. En cada caso se midió la altura de la intensidad en milímetros con respecto de la línea base, se hizo una regla de tres para hacer la conversión, se realizó un promedio de todos los valores obtenidos para un tiempo específico, y finalmente este valor se graficó en función del tiempo de polarización. La incertidumbre asociada a cada punto experimental correspondió al valor calculado para la desviación estándar.

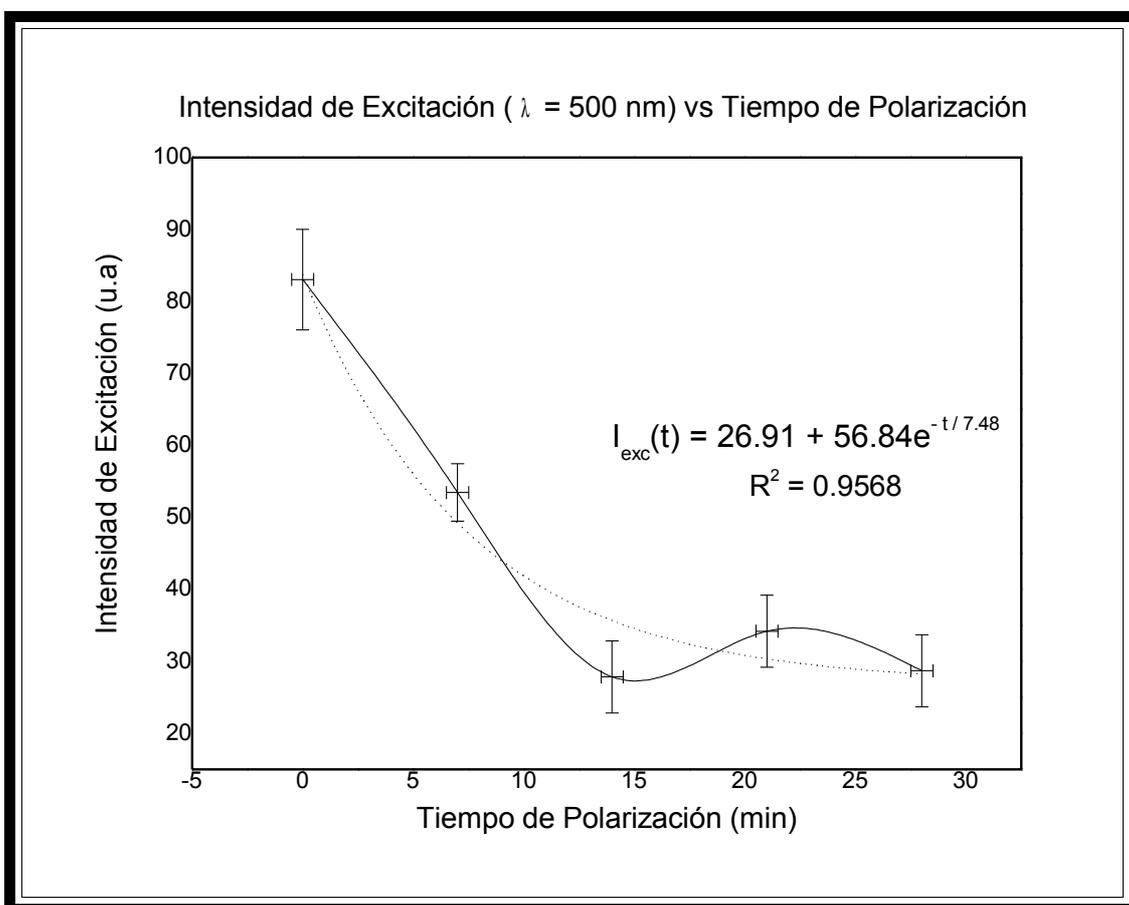
Para tener una idea cuantitativa de las incertidumbres asociadas en cada experimento, se hizo un promedio de las incertidumbres porcentuales asignadas a cada punto, en las gráficas de evolución en el tiempo para la excitación y la emisión.

Tipo de Muestra / Prom. Inc. Porc.	Promedio incertidumbres porcentuales (%)	
	Excitación	Emisión
Películas de SiO <sub>2</sub> :DR1		
Fase amorfa	8	5
Fase lamelar	9	6
Fase Tubular	8	7
Películas de PMMA:DR1		
Fase amorfa	9	8
Fase lamelar	13	8
Fase Tubular	7	8

**Tabla A1. Promedio de las incertidumbres porcentuales en cada muestra, para los puntos correspondientes a la intensidad de la excitación y la emisión.**

Las mayores incertidumbres porcentuales asociadas a los experimentos, corresponden a la muestra de PMMA:DR1 con SDS, en los espectros de excitación. En la figura A1 (figura 3.28), se observa que estas incertidumbres son relativamente grandes principalmente para los últimos puntos de la gráfica, no obstante, se puede apreciar una

clara tendencia a la saturación. Cabe señalar además, que el ajuste realizado a esta gráfica tiene una muy buena aproximación, como lo indica el valor calculado para el coeficiente de correlación al cuadrado



**Figura A1 Evolución de la excitación ( $\lambda_{em}=650$  nm) en función del tiempo de polarización, con respecto a  $\lambda = 500$ nm, en película de PMMA:DR1 con SDS**

En el caso de los puntos correspondientes a la absorción óptica, se consideró que el espectro en si mismo, es un promedio de la irradiación de luz con diferentes longitudes de onda, por lo tanto se consideró la incertidumbre del manual del espectrofotómetro, sin embargo, ésta es tan pequeña que no se alcanza a distinguir en la grafica de la evolución en el tiempo del coeficiente de absorción óptica.

## Referencias

- [1] Maldonado, J.L. “*Polímeros Fotorrefractivos: Preparación, Física y Caracterización y sus aplicaciones Fotónicas*”; Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM
- [2] Valverde, M.G.; “*Estudio espectroscópico de Ormosiles y películas nanoestructuradas*”; Tesis de Doctorado; Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM.
- [3] Zink J.I.; Dunn, B.S. “*Photonic Materials by the sol-gel Process*”. The Centennial Memorial Issue of The Ceramic Society of Japan. 1991
- [4] (a) Ellerby, L. M.; Nishida, F.; Yamanaka, s. A.; Dunn, B.; Valentine, J. S.; Zink, J.I.; *Science* 255 (1992) 113; Cheng, K.E.; Lan, E.H.; Davidson, M.S.; Dunn, B.S.; Valentine, J.S.; Zink, J.I.; *Analytical Chem.* 67 (1995) pag. 1505
- [5] Dunn, B.; Zink, J.I *Mater. Chem.* 1 (1991) pag. 903
- [6] Sakka, S.; Yoko, T. *Structure and Bonding* 77 (1992) pag. 89
- [7] Elliot, S. “*The Physics and Chemistry of Solids*”. John Willey & Sons (1998)
- [8] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; “*Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*” Academic Press. E.U.A. 1ª ed. (1990)
- [9] Bizarro, M.; “*Estudio de la Fotoconductividad en películas de SiO<sub>2</sub>:DRI como función de la orientación dipolar por efecto corona*”; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM (2002)
- [10] Torres U.R.; “*Fotodestrucción de Coumarina 440 en geles de SiO<sub>2</sub> expuestos a un láser entonable de Nitrógeno*”; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM (1998)
- [11] Sellinger, A.; Weiss, P.M.; Nguyen, A.; Lu, Y.; Assink, R.A.; Gong, W.; Brinker, C.J. *Nature*, 394 (1998) Pag. 256.
- [12] Reyes J.; “*Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y geles de SiO<sub>2</sub> dopados con Rodamina B*”; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias; UNAM (1996)
- [13] Griffiths, John. “*Colour and constitution of organic molecules*”. Academic Press (1976)
- [14] Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R. *J. Phys. Chem.* 88 (1984) Pags. 5956-5959
- [15] Chaput, F.; Rhiel, D.; Boilot, J.P.; Carneglli, K.; Canva, M.; Levy, Y.; Brun, A. “*New non linear sol-gel films exhibiting photorefractivity*” *Chem Mater* .8, (1996) Pags. 312-314

- [16] Huang, M.H.; Dunn, B.S.; Soyez, H.; Zink, J.I.; J. Am. Chem. Soc. 122, (2000) pag 3739
- [17] Raman, N.K.; Anderson, M.T.; Brinker, C.J. *Chem Mat.* 8, (1996) pag. 1682
- [18] Klingshirn, C.F.; “*Semiconductor optics*” Springer-Verlag, (1995)
- [19] Bollinger H.; “*Color chemistry: synthesis, properties and applications of organics dyes and pigments*”; VCH,N.Y., (1991)
- [20] Griffiths, John. “*Colour and constitution of organic molecules*”. Academic Press (1996)
- [21] Singer, K.D. “*Orientalional order, poling, and relaxation in second-order nonlinear optical polymers*” en “*Organics thin films for waveguiding non linear optics*”. Advances in non linear optics. Vol.3 Ed. PorF. Kajzar y J.D. Swalen. Gordon & Breach Publications
- [22] Reitz, J., Milford, F., Christy, R., “*Fundamentos de la teoría electromagnética*”, Adisson Wesley (1986)
- [23] Hu S.; Carlisle G.O.; Martinez D.R. “*Absorption studies of polymer-dye films oriented by corona poling*”, J. Mat. Science Letters 11, (1992) pags 794-796,
- [24] Skoog, D.A.; Leary J.J.; “*Análisis Instrumental*”, 4° ed.; Ed. McGraw-Hill (1994), págs. 201-219.
- [25] Reyes-Esqueda, J. “*Estudio de las propiedades ópticas no lineales de materiales sol-gel: la importancia de las interacciones moleculares en el coeficiente electro-óptico y en la fotoconducción*”, Tesis de Doctorado, Instituto de Física, UNAM (2001)