



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

**PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE
SISTEMAS SUBMICROSCÓPICOS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
LILIANA JARAMILLO OCHOA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RAFAEL QUINTERO TORRES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ:
DR. ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

DR. HÉCTOR ALFONSO CASTILLO MATADA
CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

QUERETARO, ENERO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	iii
1. CAPÍTULO 1. MOTIVACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN SOBRE EL FLUJO DE LA ENERGÍA EN SISTEMAS DE ESCALA NANOMÉTRICA.	1
1.1 Planteamiento del problema	1
1.2 Hipótesis	2
1.3 Justificación	2
1.4 Objetivos	4
2. CAPÍTULO 2. AVANCES CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS QUE ANTECEDEN LA INVESTIGACIÓN	5
2.1. Nanopartículas	6
2.1.1. Metales	8
2.1.2. Semiconductores	9
2.2. Fotoluminiscencia y Fluorescencia Manifestaciones particulares de la energía.	10
2.2.1 Características de la emisión fluorescente	12
2.3. Mecanismos de transferencia de energía	13
2.3.1. Mecanismos de atenuación de fotoluminiscencia (Quenching)	13
2.3.2. Atenuación de luminiscencia (Quenching) y mejora de fotoluminiscencia asistida por metal (Metal enhanced)	15
2.4. Obtención de energía a partir del sol	16
2.2.2 Disociación de Agua	19
3. CAPÍTULO 3 EVIDENCIA EXPERIMENTAL DEL INTERCAMBIO DE ENERGÍA	22
3.1. Técnicas para caracterización de sistemas con emisión de fotoluminiscencia.	22
3.1.1 Montajes experimentales	25
3.2. Análisis de estabilidad de Rodamina 6G en fibras ópticas poliméricas.	28
3.1.2 Planteamiento de experimentos	28
3.1.3 Caracterización de material	28
3.1.4 Sección experimental	
3.3. Análisis de estabilidad de Pirrometano 567 en fibras ópticas poliméricas.	34
3.2.1 Planteamiento de experimentos	34

3.2.2	Caracterización de material	35
3.2.3	Sección experimental	39
3.3	Intercambio de energía entre nanopartículas.	44
3.3.1	Planteamiento de experimentos	44
3.3.2	Adquisición y caracterización de material.	45
3.3.3	Sección experimental	47
4	CAPÍTULO 4 PROPUESTAS DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA EXPLICAR LAS OBSERVACIONES EXPERIMENTALES	52
4.1	Interacción energética en sistemas contaminados con Rodamina 6G.	52
4.2	Interacción energética en sistemas contaminados con Pirrometano 567.	58
4.3	Interacción energética en sistemas con nanopartículas.	60
5	CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	64
5.1	Interacción energética en sistemas contaminados con Rodamina 6G.	64
5.2	Interacción energética en sistemas contaminados con Pirrometano-567.	65
5.3	Intercambio de energía entre nanopartículas.	65
5.4	Conclusiones generales	66
	BIBLIOGRAFÍA	67

INTRODUCCIÓN

¿Qué es la energía?

Existe una cantidad llamada energía que nunca cambia, sin importar los múltiples cambios que pueden suceder en la naturaleza. Lo que si se observa es que puede cambiar de una forma de energía a otra.

¿Qué leyes de conservación conocemos?

Conocemos varias reglas de conservación, la primera es la conservación de la energía, pero también se conoce la conservación de la cantidad de movimiento lineal y la conservación de la cantidad de movimiento angular. En mecánica cuántica la primera ley es equivalente a decir que el sistema produce el mismo resultado, independientemente del momento en que se haga el experimento. La segunda ley dice que el resultado es independiente de donde físicamente se haga el experimento y la tercera dice que tampoco importa si el experimento se hace mientras que el aparato está rotando. También es importante mencionar que existe la conservación de la carga que explica la neutralidad eléctrica y la distribución de la misma y finalmente, no es parte de las de conservación por sí misma, pero es necesaria para entender la irreversibilidad en los procesos, la entropía, que permite cuantificar cuanta de la energía, puede ser utilizable por nosotros.

¿Qué formas tiene la energía?

Las formas más comunes de la energía es la energía cinética y potencial, como la contabilizada por un péndulo al oscilar, en la parte alta de la oscilación tiene solo energía potencial y en la parte baja tiene solo energía cinética; la energía elástica como la incluida en un resorte estirado o comprimido; la energía eléctrica en forma de campo eléctrico o campo magnético como en un capacitor o un inductor. La energía térmica que contabiliza la distribución estadística de los constituyentes, y que se contabiliza macroscópicamente por medio de la temperatura. Energía química se entiende al contabilizar la estructura química de los materiales y es así que la gasolina y el hidrógeno molecular tiene mucha energía y el agua y el bióxido de carbono tienen mucho menos. También existe la energía radiante que se puede contabilizar por la intensidad y por la longitud de onda, esto es número y energía de los fotones.

Energía cinética; $E = \frac{1}{2}mv^2$, donde m es la masa y v es la velocidad de la partícula. De esta se desprende la energía que se puede obtener de un aerogenerador ideal; $E = \frac{1}{2}\pi\rho r^2v^3t$, en

el supuesto de aspas que dibujan un cilindro de radio r por el aire con velocidad constante v y que ha funcionado por un tiempo t .

Energía potencial gravitatoria: $E = mgh$, donde m es la masa, g es la aceleración de la gravedad y h es la distancia en la dirección de g donde se definió la energía cero. De donde se puede obtener la energía de un generador hidroeléctrico ideal: $E = \rho gh\dot{V}t$, donde ρ es la densidad del fluido, \dot{V} es el gasto volumétrico del fluido durante un tiempo t .

Energía en un capacitor: $E = \frac{1}{2}CV^2$, donde C es la capacitancia y V es la diferencia de potencial.

Energía en un inductor: $E = \frac{1}{2}LI^2$, donde L es la inductancia e I es la intensidad de la corriente.

Energía elástica $E = \frac{1}{2}k\Delta x^2$, donde k es la constante del resorte y Δx es el desplazamiento.

Energía potencial electrostática de un electrón ligado: $E = -\frac{R}{n^2}$, donde R es la constante de Rydberg y n es un entero positivo.

Energía térmica $E = \frac{3}{2}kT$, donde k es constante de Boltzmann y T es la temperatura

Energía química de una mol de hidrógeno, $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + E$, donde E es la energía de la oxidación del hidrogeno.

Energía de un fotón con frecuencia ν es: $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck.

Energía radiante de una mol de fotones con frecuencia ν es: $E = N_A h\nu$, donde N_A es el Número de Avogadro y h es la constante de Planck

¿Qué es un sistema abierto y cerrado?

Es curioso puntualizar que la clasificación de las máquinas de movimiento perpetuo permite recordar que ley de la termodinámica se está ignorando, y sus consecuencias, todas estas están expresadas para un sistema cerrado, aquel donde la energía ni entra, ni sale por las fronteras del sistema. Así que una celda solar es un sistema abierto, como también lo es un generador eólico o una planta hidroeléctrica.

¿Es posible un proceso de transformación de energía eficiente?

Una máquina de movimiento perpetuo de primera especie produce trabajo sin la inclusión de energía. Por lo tanto, viola la primera ley de la termodinámica: la ley de conservación de la energía de un sistema cerrado.

Una máquina de movimiento perpetuo de segunda especie es una máquina que convierte espontáneamente energía térmica en trabajo mecánico. Cuando la energía térmica es equivalente al trabajo realizado, no se viola la ley de conservación de la energía. Sin embargo, si ignora la segunda ley de la termodinámica (la entropía de un sistema cerrado siempre aumenta con el tiempo). La firma de una máquina de movimiento perpetuo de la segunda clase es que solo hay un almacén térmico involucrado, y que está siendo enfriado de manera espontánea sin que implique una transferencia de energía a un depósito frío. Esta conversión de energía térmica en trabajo útil, sin ningún efecto secundario, no es posible, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica.

Una máquina de movimiento perpetuo de la tercera clase, se define como una que elimina completamente la fricción y otras fuerzas disipativas, para mantener el movimiento (debido a su inercia de masa). Parece que es imposible hacer una máquina de este tipo, ya que la disipación nunca puede ser eliminada por completo en un sistema mecánico, sin importar qué tan cerca un sistema llega a este ideal.

Sobre el trabajo realizado.

La naturaleza tiene sus leyes de conservación, pero en algunas ocasiones parecen no cumplirse, a los humanos que nos interesa obtener energía útil de manera abundante y minimizando la contaminación producida, partiendo de otras formas de la energía. El propósito es reconocer que en estas transformaciones la eficiencia está asociada con el fenómeno, lo que conduce a reconocer que entender los procesos de transformación nos permitiría guiar estos procesos, lo que está permitido por las leyes físicas que rigen la naturaleza.

En este trabajo, como indica el título, se hablará sobre energía por ello es importante mencionar que la ley de conservación de energía gobierna los fenómenos naturales conocidos sin excepción, a pesar de esto en algunos casos resulta difícil de entender ya que no podemos percibir la energía en sí misma con los sentidos, pero vemos sus manifestaciones continuamente. El problema surge cuando la energía parece simplemente haber desaparecido. En el siguiente texto tres casos de estudio sobre sistemas fotoluminiscentes con atenuación son analizados para tratar de entender los mecanismos que conducen a “pérdidas” de energía en estos sistemas.

El trabajo está compuesto por cinco capítulos, en el primero capítulo se da una perspectiva general del contexto del proyecto, el segundo capítulo contiene una explicación de los conceptos básicos necesarios para entender los fenómenos además de mencionar algunos avances científicos relevantes en el tema, el tercer capítulo se exponen los métodos usados para evidenciar de forma experimental el flujo de energía en tres sistemas, dos de ellos son fibras ópticas poliméricas contaminadas con colorantes (Rodamina 6G y Pirrometano 567) en el recubrimiento de la fibra y que podría ser útil para aplicaciones en sistemas de iluminación, el tercer sistema se basa en la interacción energética de nanopartículas de semiconductor (CdSe) de diferentes tamaños al ser excitadas; el cuarto capítulo está dedicado a proponer modelos que permitan explicar los comportamientos observados en la parte experimental y por último el quinto capítulo da conclusiones revelando que tres diferentes fenómenos con mecanismos aparentemente diferentes se pueden entender de la misma manera.

CAPÍTULO 1.

MOTIVACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN SOBRE EL FLUJO DE LA ENERGÍA EN SISTEMAS DE ESCALA NANOMÉTRICA.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hasta el momento se han hecho grandes esfuerzos en investigación y desarrollo de formas para obtención de energía a partir de los recursos más abundantes en el planeta, en este caso, la luz solar y el agua. Sin embargo, la eficiencia de los dispositivos desarrollados para lograr el aprovechamiento de estos recursos sigue siendo reducida respecto a la de otros sistemas de obtención de energía tales como los que involucran combustibles fósiles. Para aumentar la gravedad de la situación los sistemas con mayor eficiencia que se han obtenido hasta el momento emplean elementos poco abundantes en el planeta por lo que dificulta su fabricación, implementación, mantenimiento y procesamiento cuando ha terminado su ciclo de vida útil.

En el mundo, estas inquietudes han hecho eco, se han explorado diferentes estrategias para resolver los problemas encontrados, algunas centradas en los materiales, otras en las interfaces y algunas más tratando de obtener el mejor desempeño en dispositivos funcionales. No siempre cubriendo los fundamentos de los procesos empleados, aun así los esfuerzos permiten un continuo desarrollo de nuestro entendimiento de los procesos microscópicos involucrados.

Diversos grupos de investigación, entre los que se encuentran los encabezados por Daniel Nocera del Departamento de Química y Biología Química en la Universidad de Harvard, Angela Belcher del Instituto Tecnológico de Massachusetts en Cambridge y Nathan S. Lewis del Instituto de Tecnología de California (Caltech) han hecho grandes aportaciones sobre obtención de energía aprovechable a partir del agua y la luz solar desde diferentes perspectivas.

Una de las líneas de investigación comúnmente llamada fotosíntesis artificial, que refiere a la síntesis química para aumentar el contenido energético conformado por centros absorbentes que idealmente serían capaces de absorber toda la energía emitida por el sol y por centros catalíticos que obtienen la energía capturada por los absorbentes y la emplean en la síntesis de hidrocarburos partiendo de agua y de bióxido de carbono liberando el oxígeno residual, o en la separación del agua en moléculas de Hidrógeno y Oxígeno. En este tipo de estudios la respuesta inicial emplea materiales exóticos, pero también es posible esperar que la baja eficiencia y uso de materiales poco abundantes puedan ser superadas con la aplicación

de sistemas nanométricos con interacciones energéticas de forma que sea posible controlar la forma en que el sistema completo absorbe la energía y la emplea.

Con este proyecto se pretende emplear la fotoluminiscencia para observar los mecanismos de intercambio de energía entre diferentes sistemas, entre los que hemos considerado moléculas orgánicas, semiconductores y metales.

1.2 HIPÓTESIS

El análisis de tres sistemas fotoluminiscentes aportará nuevas ideas, conceptos y metodologías para abordar problemas físicos de frontera y proponer sistemas novedosos para aprovechar la energía solar en sistemas formados por centros absorbentes de energía y centros catalíticos con el objetivo de obtener combustible a partir de Agua y luz solar.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Es una realidad que la obtención, el almacenamiento y el uso de la energía están en proceso de cambio, de ser predominantemente a base de combustibles fósiles, a incluir mayor porcentaje de otras alternativas, ya que quemar carbón, petróleo y gas está ocasionando múltiples problemas ambientales, entre los que destacan el cambio climático. Nuestro paradigma energético actual es insostenible.

Al comienzo de la revolución industrial en el siglo XIX, en la atmósfera se encontraban 280 partes por millón (ppm) de dióxido de carbono, cifra que a la fecha supera las 400 ppm. Para evitar que el planeta siga calentándose por encima de dos grados centígrados, lo cual generaría los cambios más desastrosos, tenemos que evitar que la cifra se incremente por encima de las 450 ppm. Muchos científicos creen que regresar a las 350 ppm sería un buen objetivo de largo plazo, aunque ello requerirá una reducción neta de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera; a la fecha seguimos emitiendo CO₂ a la atmósfera. En relación con 2009, para final de 2014 Alemania había reducido sus emisiones de carbono en 27 por ciento, con lo cual superó el objetivo de 21 por ciento que se había planteado en el contexto del Protocolo de Kioto para finales de 2012. No obstante, Alemania se plantea un objetivo más ambicioso, una reducción de 40 por ciento para 2020 y una de 80 a 95 por ciento para 2050, lo cual sólo se puede lograr empleando fuentes de energía renovables [1],[2],[3].

Para seguir el camino propuesto por países como Alemania en las reformas energéticas se tienen múltiples áreas de mejora como aumentar la eficiencia de las plantas que consumen gas, diésel o carbono, disminuir las pérdidas en la transmisión de la energía, promover alternativas de alta densidad de energía para el consumo del transporte, aumentar la eficiencia en la transformación doméstica e industrial de la energía, mejorar la distribución de la energía e incluir medidores bidireccionales (red inteligente de distribución eléctrica).

Además, es importante considerar la posibilidad de cambiar las grandes instalaciones de producción energética por una alternativa de producción distribuida, de forma que habrá que enfocarse en el desarrollo de formas de almacenamiento y distribución eficientes y seguras.

Algunas de las posibles líneas de investigación necesarias para lograr obtener sistemas sustentables de energía para el futuro son:

- Desarrollar almacenes de energía.
- Mejorar la eficiencia en los procesos de generación de la energía por métodos convencionales.
- Aumentar la confiabilidad de las fuentes alternas de energía y su seguridad.

El desarrollo de esta investigación busca responder a los últimos tres puntos, se enfoca en asistir el entendimiento de la generación de fuente de energía alterna de alta disponibilidad y confiabilidad.

Para ejemplificar la relevancia de las formas de energía alternas que se están desarrollando actualmente se presenta la siguiente comparación: un litro de gasolina cuesta poco menos de un dólar y tiene la capacidad de aportar 36 MJ/L, mientras que el hidrógeno obtenido de hidrocarburos cuesta 2 dólares por kilogramo y puede aportar 123 MJ/Kg, la misma cantidad de hidrogeno obtenido por medio de celdas solares de silicio y electrólisis o celdas foto-electroquímicas cuesta alrededor de 8 dólares[4], todo esto considerando únicamente el costo comercial sin considerar el asociado con el deterioro ambiental y los daños ecológicos.

También podría ser pertinente identificar que los esfuerzos norteamericanos en el desarrollo del entendimiento de los procesos que transforman la energía se centran un unas pocas compañías, incluidos los siguientes centros de investigación, empezando por NREL (National Renewable Energy Laboratory), además del recientemente formado y financiado por el departamento de energía en EE.UU. Joint Center for Artificial Photosynthesis con recursos de \$122 millones de dólares por 5 años.

Sin desestimar que un gran número de grupos de trabajo se encuentra trabajando sobre temas relacionados con la obtención de energía a partir de fuentes renovables, todavía existen áreas específicas en las cuales trabajar, tales como el desarrollo de materiales aptos para desencadenar la disociación de hidrogeno en agua que además de ser altamente eficientes tengan bajo costo de obtención y procesamiento; tengan bajo impacto ambiental y social.

Reconociendo la complejidad del problema, así como la multidisciplinariedad inherente, este trabajo trata de centrarse en algunos aspectos de la transferencia de energía. Asistiéndose en los avances de la ciencia de los materiales en cuanto a la producción y versatilidad de los materiales y explorando conceptos fundamentales de la física de los materiales incluyendo los fenómenos ópticos.

La ciencia de los materiales es un campo que está evolucionando a un ritmo muy rápido y actualmente es donde se están dando las contribuciones más significativas a la investigación a nanoescala que es impulsado por el deseo de fabricar materiales con propiedades nuevas, mejoradas o más complejas.

1.4 OBJETIVOS

Evidenciar experimentalmente el intercambio de energía empleando como método de medición la fotoluminiscencia.

- Generar una base de información fidedigna, actual y relevante sobre la respuesta energética de diferentes materiales nanométricos y la variación que presentan debido al cambio de tamaño y distancia con otras partículas.
- Realizar experimentos y proponer explicaciones sobre el comportamiento observado en tres diferentes sistemas fotoluminiscentes.
- Llevar a cabo experimentos que permitan conocer la interacción energética que se presenta entre sistemas a escala nanométrica (fotoluminiscencia en estado estacionario y fotoluminiscencia dependiente del tiempo).

CAPÍTULO 2.

AVANCES CIENTÍFICOS Y TECNOLÓGICOS QUE ANTECEDEN LA INVESTIGACIÓN

Se ha demostrado que las nanoestructuras plasmónicas de metales nobles (principalmente de plata y oro) son muy prometedoras como fotocatalizadores. En el trabajo desarrollado por Linic y colaboradores [5] se hace una revisión sobre el uso de nanoestructuras metálicas plasmónicas en el campo de la fotocatalisis, enfocado a la mejora de eficiencia hidrolítica de agua por plasmones en compuestos fotocatalíticos que contienen semiconductores y metales nanométricos. Linic concluyó que la capacidad de nanoestructuras plasmónicas para concentrar la radiación UV-Vis en pequeños volúmenes podría llegar a ser fundamental para su posible uso en el diseño de fotocatalizadores compuestos para la producción de combustibles solares. Las nanoestructuras plasmónicas permiten una amplificación selectiva de la intensidad de una fuente electromagnética (como la luz solar) en las regiones del fotocatalizador compuesto donde las reacciones fotocatalíticas están teniendo lugar (en la interfase semiconductor / líquido). Además, mediante la manipulación de la longitud de onda resonante, al cambiar la forma y tamaño de las nanoestructuras plasmónicas, es posible el uso de todo el espectro solar y para extender la banda de absorción de compuestos fotocatalizadores a las regiones que podrían ser inaccesibles para el semiconductor en tamaños micrométricos o nanométricos.

En otros trabajos de Suljo Linic se demostró que, además de los procesos fotofísicos, las nanopartículas plasmónicas ópticamente excitadas también pueden activar transformaciones químicas directamente en sus superficies, esto ofrece una serie de oportunidades en la síntesis química selectiva. En su artículo [5] se discuten los mecanismos físicos subyacentes responsables de la actividad química observada en la catálisis fotoquímica, demostrando la relación que existe entre la geometría de las partículas y la eficiencia en la disociación de Hidrógeno. Concluyendo que las nanoestructuras metálicas plasmónicas representan una clase de materiales prometedores que pueden desempeñar un papel importante para la conversión de energía solar abundante en energía química al concentrar la radiación UV-vis en pequeños volúmenes. Cambiando el tamaño y la forma de las nanoestructuras plasmónicas, es posible utilizar todo el espectro solar y extender la banda de absorción de los fotocatalizadores compuestos a las regiones que podrían ser inaccesibles al semiconductor en otras conformaciones.

Un factor crítico que limita la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, incluyendo la disociación del agua, en semiconductores es la alta tasa de recombinación de portadores de carga. En el artículo titulado “Water Splitting on Composite Plasmonic-Metal/Semiconductor Photoelectrodes: Evidence for Selective Plasmon-Induced Formation of Charge Carriers near

the Semiconductor Surface” [6], se demuestra que este problema se puede reducir significativamente mediante la combinación de un fotocatalizador semiconductor con nanoestructuras plasmónicas metálicas. Las nanoestructuras plasmónicas promueven la excitación de plasmones de superficie resonantes en respuesta a un flujo de fotones, se presenta evidencia de que la interacción de los campos eléctricos focalizados con una nanopartícula semiconductor permite la formación selectiva de pares electrón-hueco en la región cercana a la superficie del semiconductor. La ventaja de la formación de pares electrón-hueco cerca de la superficie del semiconductor es que estos portadores de carga se separan fácilmente unos de otros y pueden migrar fácilmente a la superficie, donde pueden realizar transformaciones fotocatalíticas.

2.1. NANOPARTÍCULAS

Una de las áreas con más auge en los últimos años es la ciencia y tecnología a nanoescala que persigue desarrollar la capacidad de fabricar, caracterizar y manipular estructuras artificiales, cuyas dimensiones y características controladas en una escala nanométrica. Estos desarrollos tecnológicos han sido aplicados en áreas tan diversas como la ingeniería, la física, la química, la ciencia de los materiales y la biología molecular, las aplicaciones correspondientes se sustentan en estudios que han revelado nuevas propiedades físicas de la materia a una escala intermedia entre atómica / molecular y la macroscópica.

Cualquier desarrollo de la nanociencia requiere necesariamente una comprensión de las leyes físicas que gobiernan la materia a escala nanométrica y de cómo las diversas propiedades físicas de un sistema nanométrico transforman del comportamiento conocido en una escala macroscópica en una nueva propiedad física, por lo cual primero se debe entender el origen de las propiedades de un material cuando se encuentra en volumen para posteriormente entender los materiales nanométricos.

Es conocido que las propiedades físicas de un material están dadas por su estructura electrónica, la cual para los sólidos cristalinos pueden describirse en términos de combinaciones periódicas de orbitales atómicos (funciones Bloch) [6]. En este modelo, se asume un sólido infinito y perfecta simetría de traslación de la estructura cristalina. Las funciones de onda asociadas con los electrones también se pueden describir como una superposición de ondas planas extendidas en todo el sólido. A diferencia de lo que ocurre con átomos y moléculas la estructura energética de un sólido ya no consiste en niveles discretos de energía, sino más bien de bandas continuas de energía. La Fig. 1 a) muestra la energía cinética (E) asociada con un electrón libre en un estado descrito por un vector de onda k . La energía de los electrones libres varía con el cuadrado del número de onda (k) y los estados permitidos son continuos. La Fig. 1 b) Representa la densidad de estados en función de la energía para dicho sistema. Las energías permitidas son casi continuas y su densidad de estados es proporcional a la raíz cuadrada de la energía.

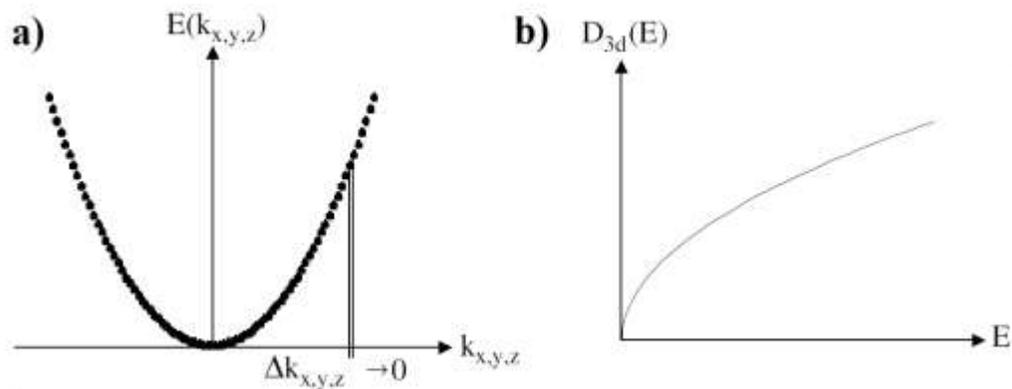


Fig. 1 a) Relación de dispersión en energía para electrones libres en el espacio recíproco para un sólido tridimensional. b) Densidad de estados para los electrones libres en un sistema de tres dimensiones.

En cristales muy pequeños de dimensiones nanométricas, los llamados nanocristales, los supuestos de la simetría de traslación y tamaño infinito del cristal ya no son válidos, y por lo tanto estos sistemas no pueden describirse con el mismo modelo utilizado para un sólido en volumen macroscópico. Se podría decir que la estructura electrónica de un nanocristal es algo intermedio entre los niveles discretos de un sistema atómico y la estructura de bandas de un sólido volumétrico [7].

La definición de nanopartículas difiere dependiendo de los materiales, campos y aplicaciones en cuestión. En el sentido más estricto, son considerados como tal, las partículas más pequeñas que 100 nm, en las que las propiedades físicas de los materiales sólidos en sí mismos se modifican sustancialmente.

Las nanopartículas de semiconductores y metales ocupan el centro de interés científico debido a la naturaleza de su estructura electrónica: siguen las reglas de la mecánica cuántica.

El estado cuántico de un electrón se caracteriza por su energía y por el vector k , La densidad de estados en un sistema físico caracteriza el número existente de estados por cada intervalo de energía. El caso de una nanopartícula donde existe confinamiento de los portadores de carga uno de los mayores efectos se ve reflejado en la densidad de estados, este efecto se puede modelar como una partícula en un pozo, por lo que existe un número discreto de estados posibles de la energía, de modo que la densidad de estados será una distribución discreta Fig. 2 b). Dependido del grado de confinamiento la densidad de estados tiene diferentes formas como función de la energía. Cuando los portadores de carga y excitaciones están confinados en las tres dimensiones se obtienen puntos cuánticos o sistemas de dimensión cero, la consecuencia de esto es que solo los niveles de energía discretos están permitidos. Debido al confinamiento todos los estados dinámicos de una nanopartícula corresponden a puntos discretos en el espacio k Fig. 2 a). Además la densidad de estados en

la energía se puede representar como picos de una delta de Dirac, cada una de las cuales corresponde a un estado individual, los electrones únicamente pueden tener energías discretas, las bandas de energía existentes en los sólidos tridimensionales ahora convergen en los estados de energía del conglomerado átomo [8].

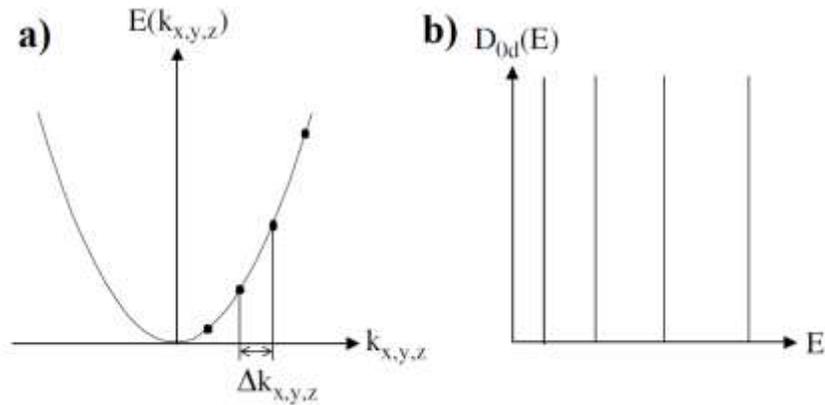


Fig. 2 a) Relación de dispersión para electrones en un sólido confinado en tres dimensiones. b) Densidad de estados para los electrones en un sistema de cero dimensiones.

2.1.1. Metales

Las nanopartículas metálicas presentan espectros de absorción óptica con un pico único, sin embargo, esta absorción no se deriva de las transiciones entre estados electrónicos de energía cuantizados. En dichas partículas, los modos colectivos del movimiento del gas de electrones pueden ser excitados. Ellos se conocen como plasmones de superficie. El pico en el espectro de absorción se representa en la frecuencia de resonancia para la generación de plasmones de superficie. Las características de los plasmones de superficie dependen del tamaño y de la forma de la partícula metálica [9].

A medida que el material reduce su tamaño a dimensiones nanométricas, tienden a verse afectadas por el comportamiento de los átomos mostrando propiedades diferentes de las del sólido macroscópico, esto se atribuye al reacomodo estructural de la partícula. Así, cuando el tamaño se reduce lo suficiente para que la fracción de los átomos o las moléculas situados en la superficie de las partículas sea comparable con el total de partes que la componen se tiene un material altamente reactivo, ya que estos son más activos que los del interior de las partículas sólidas debido a los enlaces libres no cubiertos o apareados, lo que conduce a la fácil unión con los materiales de contacto y provoca diversos cambios en las propiedades de las partículas [10].

Debido a que los plasmones de superficie son resultado de las oscilaciones colectivas de los electrones, sus características varían dependiendo del número de electrones que se encuentre confinado en la superficie la partícula y de su geometría.

2.1.2. Semiconductores

Un semiconductor es un sólido cristalino o amorfo cuya conductividad eléctrica es típicamente intermedia entre la de un metal y la de un aislante. Su conductividad puede ser alterada de manera significativa mediante la modificación de la temperatura, por la presencia de contaminantes del material o mediante la iluminación. La estructura electrónica de los semiconductores, y la posibilidad de formar uniones y heteroestructuras diversas, ofrecen propiedades únicas [11].

En los semiconductores las propiedades electrónicas están fuertemente relacionadas con las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Los átomos que comprenden un material sólido tienen interacciones interatómicas tan fuertes que no pueden ser tratadas como entidades individuales. Sus electrones de conducción no están ligados a los átomos individuales, pertenecen a la colección de átomos en su conjunto. La solución de la ecuación Schrödinger para el sistema de electrones de un material refleja un desdoblamiento de los niveles de energía originalmente atómicos que se reconstruyen en bandas de energía. Cada banda contiene un gran número de niveles discretos de energía densamente empaquetados que se aproximan a un continuo. Las bandas de valencia y de conducción quedan separadas por una brecha de energía prohibida que determina en gran parte las propiedades eléctricas y ópticas del material Fig. 3 [12].

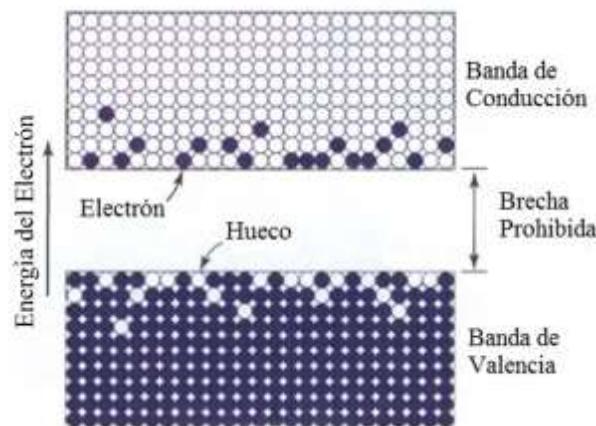


Fig. 3 Electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia a temperatura mayor a 0 K. [12]

En un semiconductor las bandas de energía para los electrones y huecos libres están separadas por una brecha de energía. En un semiconductor volumétrico los estados son casi continuos y cada punto en las bandas de energía representa un estado único. Un punto cuentico es un estructura nanométrica de semiconductor donde los portadores de carga están confinadas en las tres dimensiones, esta situación puede ser descrita como un portador de carga confinado en un pozo de potencial infinito, donde el ancho del pozo corresponde al diámetro del punto

cuántico. Los únicos estados permitidos son aquellos cuyas funciones de onda desaparecen en las fronteras del pozo. Esto conduce a niveles de energía discretos. La diferencia en energía entre los niveles más bajos posibles para los electrones y los huecos es más grande que la de un material volumétrico [12].

Los efectos de confinamiento permiten la relajación de portadores mediante la emisión de fotones están dados por la densidad de estados multiplicada por la distribución de Fermi-Dirac por lo que las dimensiones físicas de la partícula deben estar cerca de la longitud de onda de Broglie.

2.2. FOTOLUMINISCENCIA Y FLUORESCENCIA MANIFESTACIONES PARTICULARES DE ENERGÍA EN UN SISTEMA MOLECULAR.

La luminiscencia es una emisión de fotones en el espectro ultravioleta, visible o infrarrojo por una especie excitada electrónicamente. La palabra de luminiscencia, que viene del latín (*lumen* = luz) se introdujo por primera vez como *luminescenz* por el físico e historiador de la ciencia Eilhardt Wiedemann en 1888, para describir "todos esos fenómenos de la luz que no son exclusivamente originados por el aumento de la temperatura", en oposición a la incandescencia. La luminiscencia es luz fría mientras que la incandescencia es la luz caliente. Los diversos tipos de luminiscencia se pueden clasificar de acuerdo con el modo de excitación.

Los compuestos luminiscentes, también llamados cromóforos, pueden ser de diversos tipos: Compuestos orgánicos (Hidrocarburos aromáticos, Rodaminas, Aminoácidos, etc.), Compuestos inorgánicos (Iones de lantánidos, Cristales de semiconductores, vidrios contaminados) y Compuestos organometálicos (complejos de rutenio, complejos con iones de lantánidos, complejos con agentes quelantes fluorogénicos, etc) [13].

Fluorescencia y fosforescencia son casos particulares de luminiscencia. El modo de excitación es la absorción de un fotón, que lleva a la especie que absorbió a un estado de excitación electrónica como se representa esquemáticamente en la Fig. 4, la absorción puede ser directa (figura de la izquierda) o indirecta (figura de la derecha). La des-excitación acompañada de emisión de fotones se denomina fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia), y es uno de los posibles efectos físicos resultantes de la interacción de la luz con la materia.

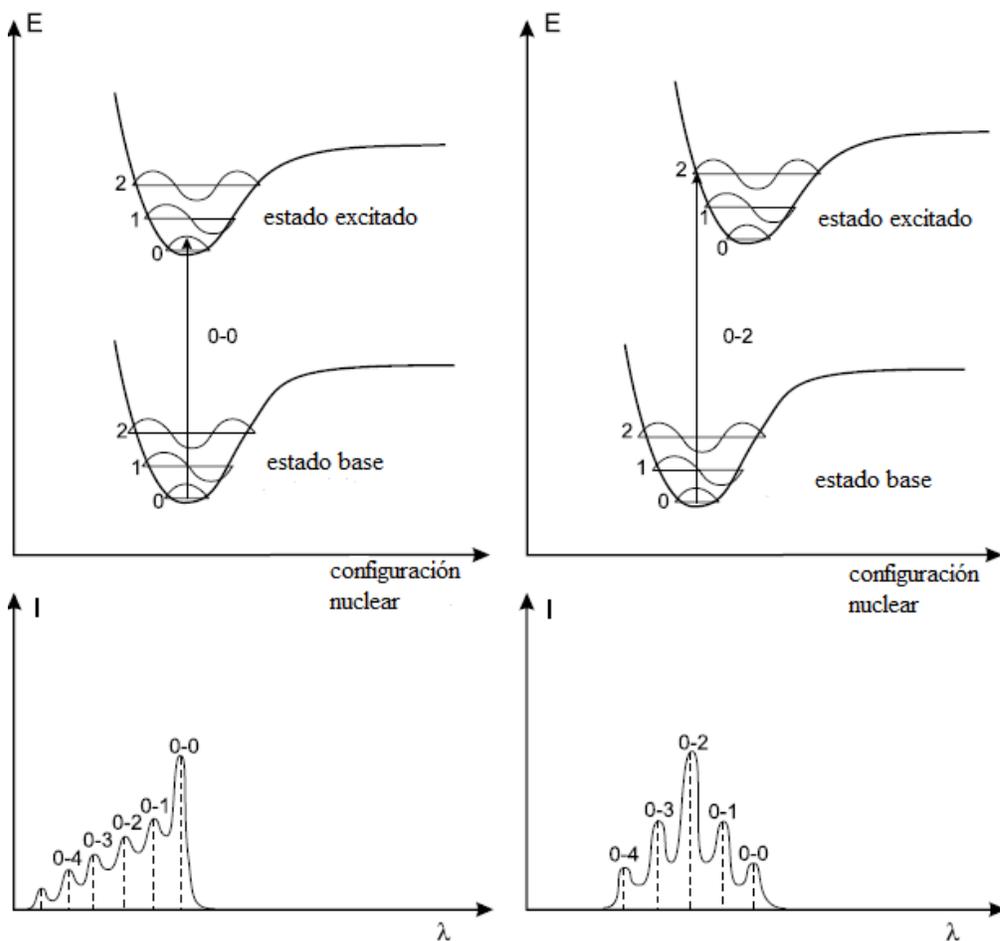


Fig. 4 Arriba: diagrama de energía potencial con transición vertical.
 Abajo: Intensidad de absorción en función de la longitud de onda.

Una vez que una molécula es excitada por la absorción de un fotón, se puede volver al estado fundamental con la emisión de fluorescencia, pero también es posible que la des-excitación ocurra por otras vías tales como la conversión interna (es decir, el retorno directo al estado fundamental sin emisión de fotones), cruce entre sistemas (posiblemente seguido de emisión de fosforescencia), transferencia de carga intramolecular y cambio conformacional. Estas vías de des-excitación pueden competir con la emisión de fluorescencia cuando se llevan a cabo en una escala de tiempo comparable con el promedio de tiempo durante el cual las moléculas permanecen en el estado excitado (tiempo de vida). Este tiempo de vida promedio es la ventana de tiempo para la observación experimental de los procesos dinámicos. Las características de fluorescencia (espectro, rendimiento cuántico, tiempo de vida), se ven afectados por cualquier proceso que implica interacciones de los estados excitados de la molécula con su entorno cercano, por lo tanto, también pueden dar información de su microambiente.

La fotoluminiscencia es una herramienta de gran utilidad para el estudio de la energía en sistemas en escalas nanométricas debido a la alta sensibilidad que presenta a los cambios estructurales y temporales en el microambiente que rodea al cromóforo. Algunos de los parámetros que pueden afectar la emisión de fotoluminiscencia son: PH, polaridad, puentes de hidrógeno, formación de iones, potencial eléctrico, temperatura, viscosidad, presión y materiales atenuadores de fluorescencia.

2.2.1 Características de la emisión fluorescente

Corrimiento de Stokes: Típicamente la energía de la emisión es menor que la de absorción. La fluorescencia se produce normalmente a menores energías, o longitudes de onda más largas, que la absorción. Este fenómeno fue observado por primera vez por Sir. G. Stokes en 1852 en la Universidad de Cambridge. Las pérdidas de energía entre excitación y emisión se observan universalmente para las moléculas fluorescentes. Una causa común del desplazamiento de Stokes es el decaimiento indirecto al nivel energético más bajo, los estados excitados se relajan mediante procesos de termalización. Adicionalmente, los fluoróforos pueden presentar desplazamientos de Stokes debido a los efectos del solvente, reacciones en estado excitada, la formación de complejos, y / o a la transferencia de energía[14].

Transiciones entre estados electrónicos: Con la absorción de fotones es posible tener transiciones entre estados singlete, es posible que se presentes transiciones entre estados triplete que son estados determinados por cambio de spin. El cruce entre sistemas se origina cuando un electrón cambia de estado sin emitir radiación o bien, cuando se producen conversiones internas.

Tiempos de vida de los estados excitados: Es el tiempo promedio que el portador de carga puede permanecer en el estado excitado antes de regresar al estado base, se ve afectado fuertemente por las transiciones no radiativas. El tiempo de vida de un fluóroforo en ausencia de procesos no radiativos es llamado intrínseco o tiempo de vida natural y está dado por la ecuación (1) donde Γ es la tasa de decaimiento radiativa.

$$\frac{dn}{dt} = -\Gamma n \tag{1}$$

La Tabla 1 muestra los rangos de tiempo característicos de los procesos asociados a la fluorescencia.

Tabla 1 Tiempos característicos en la fluorescencia

<i>Característica</i>	<i>Tiempo de vida</i>
<i>Absorción</i>	10^{-15} s
<i>Relajación por vibración</i>	10^{-12} – 10^{-10} s

<i>Tiempo de vida de estado singlete</i>	$10^{-10} - 10^{-7} s$
<i>Cruce entre sistemas</i>	$10^{-10} - 10^{-8} s$
<i>Conversión interna</i>	$10^{-11} - 10^{-7} s$
<i>Tiempo de vida de estado triplete</i>	$10^{-6} - 1 s$

Rendimiento cuántico: El rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) es la fracción de moléculas excitadas que devuelven al estado base con emisión de fotones de fluorescencia, lo que quiere decir que es la relación entre el número de fotones emitidos (por toda la duración de la descomposición) con el número de fotones absorbidos y se calcula con la siguiente expresión, donde k_r^s representa los fotones emitidos por fluorescencia y k_{nr}^s son los portadores que relajaron por mecanismos no radiativos.

$$\Phi_F = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} \quad (2)$$

El rendimiento cuántico puede estar cercano a la unidad si la tasa de decaimiento no radiativo es mucho menor que la tasa de decaimiento radiativo, pero siempre debe ser menor a uno debido a las pérdidas de Stokes.

2.3. MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

2.3.1. Mecanismos de atenuación de fotoluminiscencia (Quenching)

La fotoluminiscencia se ve afectada por diversos procesos físicos, en esta sección se explicarán de forma general algunos de estos procesos que generan una atenuación en la fotoluminiscencia, a esto en inglés se le conoce como quenching. Para que la luminiscencia se vea afectada por un atenuador comúnmente llamado “quencher” debe estar dentro del volumen de alcance conocido como esfera efectiva de atenuación, fuera de este volumen no existe efecto del quencher sobre el cromóforo.

Colisión con átomos pesados o especies paramagnéticas: Transferencia de energía que ocurre debido a la dinámica del sistema.

Formación de excímeros: Los excímeros son monómeros de estructura similar unidos por enlaces covalentes o intermoleculares en su estado de excitación. (El término excímero proviene de su contracción de “dímero” y “excitado”), tiene su propia fluorescencia y tiempo de vida. Son creados por las colisiones entre una molécula excitada y una molécula idéntica en su estado base.

Formación de ‘Exciplex’: Los “Exciplex” son estados de excitación complejos (de sus términos en inglés ‘excited’ y ‘complex’). Son formados por las colisiones de una molécula

excitada (donador o receptor de electrón) contra una molécula poco excitada. Los excimeros y exciplexes son formados por procesos controlados de difusión. Los efectos foto-físicos son detectados en concentraciones relativamente grandes, en las cuales un número considerable de colisiones puedan ocurrir durante el tiempo de vida del estado de excitación. Los factores de temperatura y viscosidad son parámetros importantes.

Transferencia de Protón: Las propiedades básicas o ácidas de una molécula que absorbe luz difieren de un estado de reposo a un estado de excitación. La redistribución de la densidad electrónica al excitarse puede ser una de las causas para la aparición de este fenómeno. Los casos más destacados son aquellos en los cuales los ácidos y las bases son más fuertes durante la excitación que en su estado base, ya que durante su excitación es probable la transferencia de protones.

Transferencia de electrones fotoinducida: También conocida como PET por sus siglas en inglés, es responsable por la atenuación de la fluorescencia en muchos sistemas. La transferencia de electrones fotoinducida es uno de los procesos más fundamentales en la fotosíntesis, los mecanismos de reacción orgánicos y los dispositivos optoelectrónicos, es un proceso en el que un electrón es transferido desde una especie donante de electrones a una especie aceptadora de electrones, para que este proceso se dé, uno de los componentes se excita con luz. Una vez que se da la transferencia del electrón, se crea un estado de transferencia de carga el cual consiste en un catión radical que proviene del donador y un anión radical del aceptor. Por medio de esta secuencia la energía de la luz es convertida en energía electroquímica [15].

Transferencia de energía por resonancia (RET): Es un proceso que ocurre en el estado excitado, se presenta cuando el espectro de emisión de un fluoróforo llamado donador se traslapa con el espectro de absorción de otra especie llamada aceptor. En este proceso el aceptor no tiene que ser fluorescente, ya que el proceso no involucra emisión de luz. Cuando el emisor inicia a irradiar fotones estos son absorbidos por el aceptor. El proceso de absorción es dependiente de la concentración de especies, el tamaño de la muestra y otros factores relacionados con el ambiente en el que se encuentren.

Transferencia de energía por Resonancia de Förster: La transferencia de energía por resonancia Förster (por sus siglas en inglés FRET), involucra la transferencia de energía no radiativa de un donador fluoróforo excitado, (después de la absorción de un fotón con alta energía) a un receptor fluoróforo en estado base, localizado en su proximidad, y que puede emitir radiativamente un fotón de baja energía.

El proceso FRET se puede entender como un mecanismo de transferencia de energía entre moléculas medida por interacciones dipolo-dipolo y depende del grado de coincidencia espectral entre la fotoluminiscencia de la especie donadora y la absorción del receptor, así como de la distancia de separación entre ellos, r , elevada a la sexta potencia. La tasa de transferencia de energía asociada con este mecanismo se da formalmente por la ecuación (3).

$$k_{DA} = \left(\frac{1}{\tau_D} \right) \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (3)$$

Donde τ_D es el tiempo de vida radiativo del estado excitado del donador y R_0 es la distancia de separación a la que correspondería la tasa de FRET, para el caso en que coincide con razón de recombinación radiativa $k_{DA} = 1/\tau_D$, R_0 es una función del índice de refracción del medio, la eficiencia cuántica del donador fotoluminiscente, la integral del traslape entre la fotoluminiscencia del emisor y la absorbancia del aceptor y la orientación de los dipolos en el aceptor y el donador.

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (4)$$

La eficiencia de FRET está dada por la ecuación (4) relajando la fracción de excitones transferidos desde el donador al receptor sin radiación. Ésta se puede medir experimentalmente monitoreando los cambios de intensidad de fluorescencia en el donador y/o receptor; o los cambios en los tiempos de vida de la fluorescencia en los fluoróforos. Durante FRET, la transferencia de energía se manifiesta como una disminución de la intensidad fluorescente del donador y una reducción del tiempo de vida del excitón; esto en parte puede estar relacionado con el aumento de la fluorescencia del receptor y el incremento de tiempo de vida del excitón [16][14][17].

2.3.2. Atenuación de luminiscencia (Quenching) y mejora de fotoluminiscencia asistida por metal (Metal enhanced)

Anteriormente se mencionó que existen materiales atenuadores que pueden modificar la emisión de fluorescencia, estos materiales pueden ser metales. De acuerdo a la revisión hecha por Joseph R. Lakowicz en 2001 [18] la fluorescencia de nanopartículas se ve afectada por su cercanía a una superficie metálica. La eficiencia cuántica de un fluoróforo está dada por la ecuación (5), donde Q_0 es la eficiencia cuántica, Γ la razón de radiación, k_{nr} la suma de las tasas de recombinación no radiante. Cuando el fluoróforo presenta interacciones con metales la ecuación (6) da la eficiencia cuántica, lo que da indicios de la relación que existe entre la distancia del metal con el fluoróforo.

$$Q_0 = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (5)$$

$$Q_0 = \frac{\Gamma + \Gamma_m}{\Gamma + \Gamma_m + k_{nr}} \quad (6)$$

Cuando el cromóforo se encuentra a una distancia menor de 5 nm del metal ocurre una atenuación de la fotoluminiscencia, esta disminución en la fotoluminiscencia se debe a la absorción de la energía por el metal. Con distancias entre 5 y 15 nm se presentan variaciones espaciales del campo de luz incidente, mientras que con distancias de hasta 20 nm se observan cambios en las tasas de atenuación de la radiación, lo que se puede traducir en una mejora en la fotoluminiscencia asistida por el metal [19] como se puede observar en la Fig. 5. En este trabajo se busca explorar mediante experimentos estos efectos.

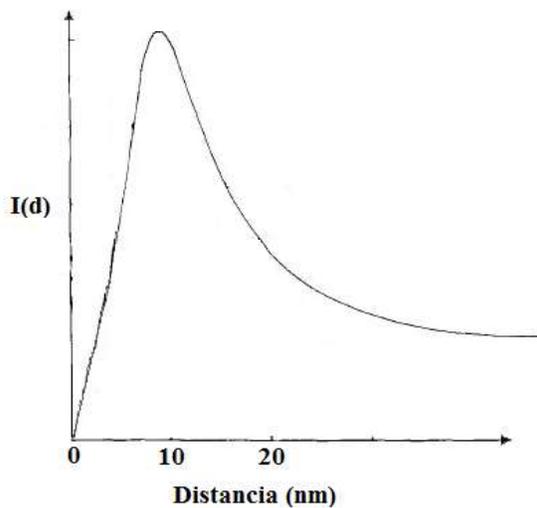


Fig. 5 Efectos de una nanopartícula metálica en la fotoluminiscencia.

2.4. OBTENCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DEL SOL

La energía solar puede convertirse en una alternativa a fuentes de energía fósiles pero para ello es necesario mejorar la eficiencia de las técnicas de conversión de fotones a electricidad, combustible o calor. La generación mediante el aprovechamiento de la energía proveniente del sol se vería beneficiada por la comprensión y control de los mecanismos a nano-escala para convertir los fotones en otras formas de energía.

- Conversión de luz a electricidad a través de celdas solares.

Las celdas solares capturan fotones por la excitación de electrones a lo largo de la brecha prohibida en un semiconductor, la cual genera par electrón hueco que posteriormente son separados por efecto del campo eléctrico interno, en uniones 'p-n', hechas, típicamente, por contaminación selectiva en un material puro.

El espacio con carga o zona desértica¹ en la unión ‘p-n’ lleva a los electrones en una dirección y los huecos en la otra, lo que crea una diferencia de potencial en los extremos de la celda que tiende al valor de la brecha de energía prohibida.

Las mejores celdas solares comerciales basadas en mono cristales de silicio tienen una eficiencia del 21%, contra 25% para celdas en laboratorios de investigación. Las celdas solares generadas en laboratorios son generalmente más eficientes, aunque en general no son de área grande y no alcanzan importancia comercial. Las celdas con moléculas regeneradas por óxido-reducción y óxidos de semiconductores son más económicas, pero tienen típicamente menos de un 10% de eficiencia, y aquellas basadas en materiales orgánicos cuentan con una eficiencia aún menor, como se muestra en la

Fig. 6.

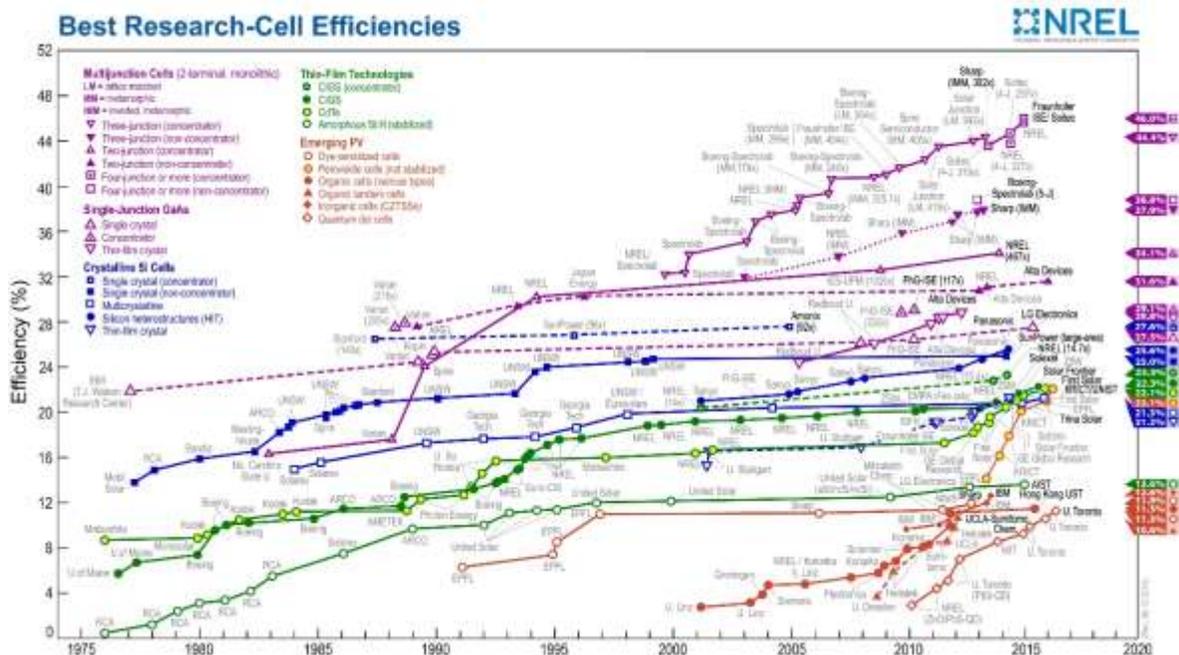


Fig. 6 Eficiencia de celdas solares en el tiempo de acuerdo al material.

En las celdas con semiconductores volumétricos, cuando un fotón incidente excita un electrón y genera un par electrón hueco es probable que la energía en exceso de la brecha prohibida mediante procesos de relajación térmica, en cambio en algunos nanocristales, la mayoría del exceso de energía aparece como un par-electro-hueco adicional. Si los

¹ El término más usado es en inglés, “depletion region”.

nanocristales pueden ser incorporados eficientemente en celdas solares, el par extra puede quedar atrapado como un potenciador de fotocorriente, el cual mejoraría la eficiencia de la celda.

La extracción de electrones calientes provee otra forma de incrementar la eficiencia de las fotoceldas basadas en nanocristales: atrapando los electrones energizados y huecos antes del tiempo de relajación térmico. Esto es una muestra de que la estrategia para aumentar la eficiencia en los sistemas de aprovechamiento de la energía proveniente del sol puede estar vinculada con la integración de elementos nanométricos.

- Aprovechamiento de energía térmica.

La premisa de la conversión solar-térmica es que la energía del sol puede remplazar el calor producido por la combustión en el uso de los combustibles fósiles y así reducir su amenaza al medio ambiente y al cambio climático. La luz del sol siendo concentrada puede aumentar la temperatura de un fluido a cerca de los 200°C, suficientes para calentar un espacio habitacional, o el agua para consumo residencial o comercial. Aunque hay muchas regiones que usan el calentador de agua solar, son pocos los países en que actualmente es aplicado sistemáticamente.

La energía del sol se puede aprovechar en cocinas solares y calentadores para agua que cada día tienen más demandada en el mercado, además de plantas de generación de electricidad por medio de granjas concentradoras de energía solar.

- Conversión de luz solar a energía química (combustibles).

Durante los últimos tres mil millones de años, la naturaleza ha desarrollado diversos caminos para convertir los fotones solares en combustibles químicos. Un estimado de 100 TW de energía solar son dedicados a la generación de fotosíntesis[20], la producción de azúcares y la combinación de agua y dióxido de carbono por reacciones endotérmicas provistas por catálisis.

El deseo compartido por muchos optimistas es mejorar la eficiencia apreciablemente mejorando o reemplazando las etapas ineficientes de la fotosíntesis.

Existen tres rutas para incrementar la eficiencia de la producción de los combustibles a base de fotosíntesis: la creación de plantas genéticamente modificadas para un mayor crecimiento y una mejor producción de biomasa, usar como inspiración la forma en que la naturaleza realiza la fotosíntesis y usar esas mismas vías en configuraciones diferentes y así tener procesos de mayor eficiencia, y el uso de ensamblajes artificiales a nanoescala para producir combustibles a partir del agua y el CO₂.

La fotosíntesis artificial usa la última tecnología disponible para convertir la luz solar en energía química. La cosecha de luz y las separaciones de cargas son logradas a partir de antenas sintéticas enlazadas a un donador cargado y un receptor de fluorescencia [20].

2.2.2 Disociación de Agua

Debido a que el agua es transparente para la luz visible esta no puede ser disociada directamente, a menos de que se emplee una fuente de radiación con longitud de onda menor a 190 nm. Para la descomposición electroquímica del agua hace falta una diferencia de potencial de al menos 1.23 V entre par de un electrodos, uno en el que ocurre el proceso anódico ocurre y el otro en el cual las reacciones catódicas tienen lugar. Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de radiación con una longitud de onda de 1,000 nm, por lo tanto si la energía de la luz fuera usada eficientemente en un sistema electroquímico sería posible descomponer el agua con luz visible. En 1976 Fujishima y Honda [21] propusieron una celda foto-electroquímica que consistía en un electrodo de TiO_2 , donde ocurre la reacción de oxidación (disociación de oxígeno) conectado a un electrodo de platino donde la disociación de Hidrógeno se lleva a cabo debido a que cuando el TiO_2 es iluminado la corriente fluye desde el electrodo de TiO_2 hacia el electrodo de platino, el principio de funcionamiento es ilustrado en la Fig. 7 a) que muestra la celda formada por un semiconductor tipo n y un electrodo metálico y Fig. 7 b) donde se muestran los portadores de carga (electrones y huecos) provocando medias reacciones que producen la formación de moléculas de Hidrógeno (los electrones migran del semiconductor al metal y ahí sucede la reacción) y Oxígeno (en la superficie del semiconductor gracias a los huecos). Los fotones de la luz o los fotones de la luz y un potencial externo deben proveer la energía para la disociación y para el movimiento de los portadores.

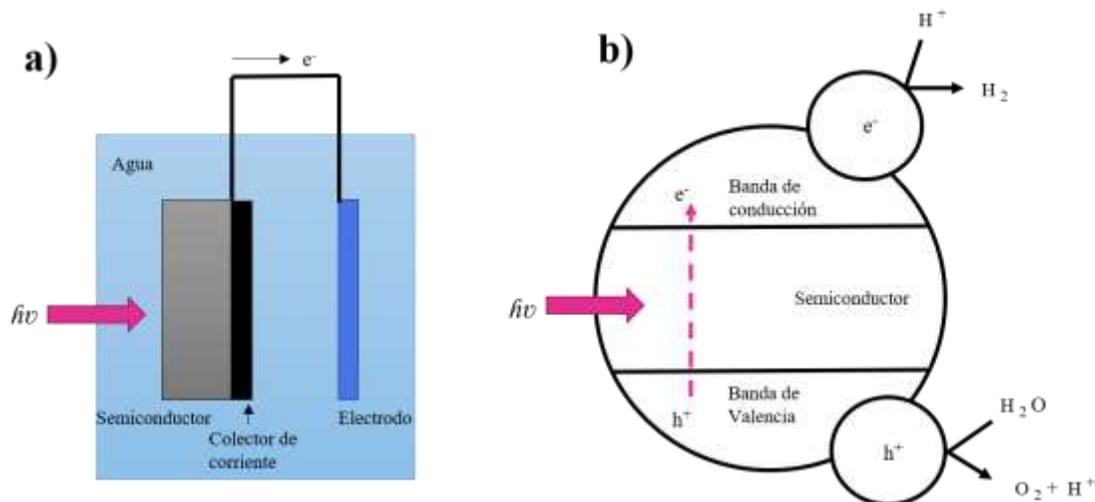


Fig. 7 a) celda fotoquímica diseñada para la disociación de agua. b) Portadores de carga excitados promoviendo la disociación de agua.

La reacción electroquímica para producir hidrógeno molecular a partir de agua típicamente muestran cinética lenta con la mayoría de los cátodos pero es catalizada de manera eficiente por metales nobles como el Platino y el Paladio, que proveen altas densidades de corriente de cátodo con potenciales relativamente bajos, sin embargo la búsqueda intensa de materiales que sean capaces de llevar a cabo la catálisis continua es lo que ha inspirado un gran número de trabajos entre ellos los dirigidos por Linic, como se mencionó al inicio de este capítulo que ha hecho grandes aportaciones demostrando que posible modificar la respuesta de un mismo material al cambiar la forma y el tamaño de las nanopartículas como se muestra en la Fig. 8 tomada de sus publicaciones “Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy” [22] y “Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles” [5]. En la Fig. 8 a) se muestra una simulación de la distribución de Resonancia Superficial Plasmónica Localizada (LSPR) alrededor de nanoprismas de plata de 60 nm a 700 nm, el color corresponde al campo eléctrico aumentado, donde el rojo señala el punto donde el campo eléctrico presenta la máxima amplificación. Las Fig. 8 b) y c) muestran los resultados obtenidos en las propiedades de absorción al modificar el tamaño y la forma, respectivamente, de nanopartículas de plata.

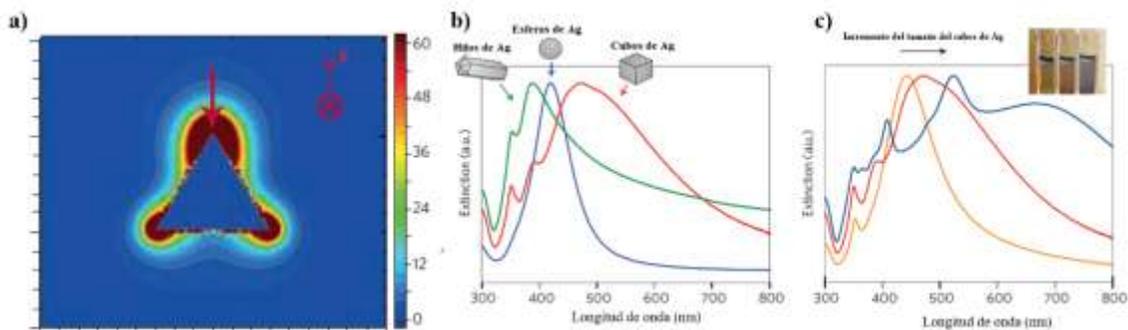


Fig. 8 a) Simulación de LSPR induciendo aumento en el campo eléctrico, la flecha roja indica la dirección de polarización. b) Cambio en las propiedades de extinción al modificar la forma de las nanopartículas de plata. c) Las propiedades de extinción pueden ser ajustadas mediante cambios de tamaño en las nanopartículas.[5][22]

Otra de las aportaciones importantes a este tema fue realizada por Angela Belcher y su equipo. Su trabajo consiste en implementar una forma novedosa para la disociación del agua, en lugar de usar una celda foto-electroquímica como la que se ha mencionado antes, propone un sistema donde fotosensibilizantes y catalizadores de óxido de metal fueron ensamblados sobre la capsida del virus M13 para crear una nanoestructura foto-catalítica. El óxido de iridio (IrO_2) fue usado como un catalizador de oxidación en agua debido a su actividad catalítica bien conocida y la estabilidad bajo condiciones oxidantes. Como un fotosensibilizador, Zn (II) porfirina deuterada IX 2, 4 bis-etilen glicol (ZnDPEG) se usó por sus propiedades ópticas y electroquímicas, así como sus grupos funcionales que permiten el ensamble con el virus M13. Los elementos fotosensibilizadores y catalizadores fueron sintetizados en diferentes configuraciones de tal forma que la distancia entre ellos variara. La Fig. 9 a) muestra de forma esquemática la nanoestructura foto-catalítica propuestas en el artículo. En la Fig. 9 b) se muestran la producción de Oxígeno obtenido por las diferentes configuraciones estudiadas, donde r es la fracción del IrO_2 al ZnDPEG.

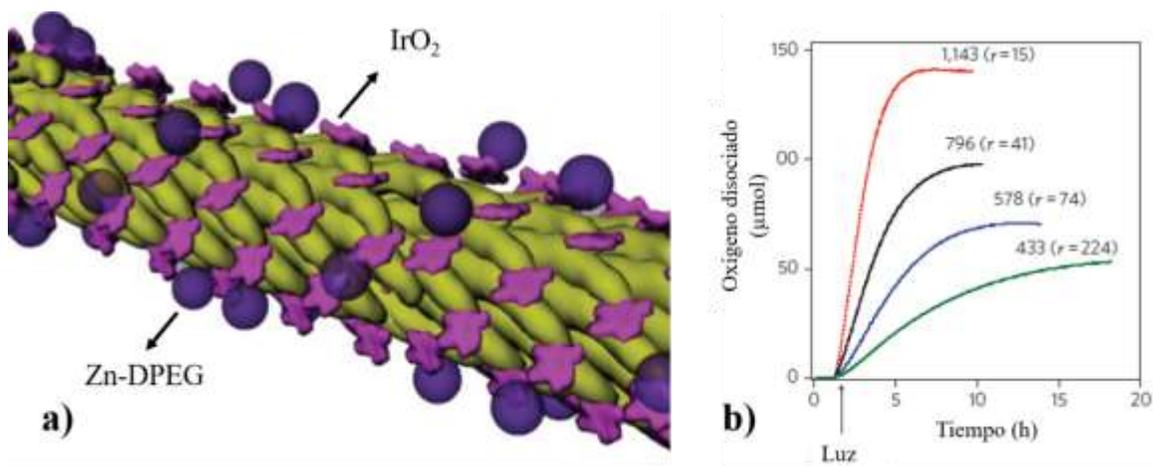


Fig. 9 a) Dibujo esquemático de la nanoestructura foto-catalítica. b) perfiles de tiempo de producción de oxígeno para nanocables híbridos IrO_2 -ZnDPEG que tienen diferentes relaciones de IrO_2 a ZnDPEG.

En resumen, se puede decir que los fenómenos de intercambio de energía estudiados en estructuras nanométricas son buenas opciones para separar las funciones específicas deseadas en diferentes partes del constituyente y después explotar las sinergias de las interacciones. Además, se pueden diseñar las propiedades deseadas manipulando la geometría, composición y arreglo de los constituyentes. Entre las propiedades más susceptibles a ser diseñadas están la reactividad, la absorción óptica y la eficiencia de emisión.

CAPÍTULO 3

EVIDENCIA EXPERIMENTAL DEL INTERCAMBIO DE ENERGÍA

Los fenómenos de luminiscencia e intercambio de energía requieren el entendimiento de diversos conceptos para ser analizados, la mejor forma para aprender esos conceptos (tales como diagramas de energía, excitación electrónica, relajación radiativa, relajación no-radiativa, eficiencia cuántica, captura de fotones e interacción luz – materia) es relacionarlos con situaciones donde su uso es relevante para entender el fenómeno, como es el caso de la degradación de colorantes.

Los problemas que se intenta entender y resolver para aplicar los conceptos aprendidos y generar una aportación al estudio de transferencia de energía fue caracterizar el comportamiento de dos colorantes Rodamina 6G y Pirrometano, ambos conocidos por presentar degradación al ser expuestos a radiación electromagnética en el visible, para demostrar que es factible emplear dichos cromóforos en la fabricación de fibras ópticas de polimetilmetacrilato (PMMA) que pueden ser empleadas en sistemas de iluminación lo que requiere que el mecanismo de degradación sea entendido y evitado. Estos colorantes son dos importantes fluoróforos, lo que implica que los procesos y las técnicas para analizarlos son diferentes.

Con los experimentos realizados con los colorantes se pretende conocer la fotoluminiscencia en estado estacionario, la transmitancia y la fotoluminiscencia dependiente del tiempo, y a partir de los resultados se plantearán modelos que permitan explicar y predecir su comportamiento.

3.1. TÉCNICAS PARA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS CON EMISIÓN DE FOTOLUMINISCENCIA.

Desde la publicación de “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt” por Einstein en 1905 [23] es conocido que la luz puede ser emitida y absorbida solo en cantidades discretas de energía ya que los fenómenos

de emisión y absorción únicamente pueden explicarse si la luz es considerada como una corriente de partículas discretas, fotones. Cualquier técnica de detección óptica está sujeta a las mismas reglas fundamentales, por lo cual la medición de la luz requiere la absorción de fotones en un detector. No importa cómo funciona el detector o el tipo de señal de salida que tenga, la medida representa un número discreto de fotones en un intervalo de tiempo dado, ciertamente tomando precauciones para conocer de alguna manera la energía de los fotones, su polarización y coherencia.

Cuando hablamos de técnicas de medición de luz se debe tomar en cuenta los factores que determinan la relación señal-ruido, principalmente la frecuencia de muestreo y el número de fotones que llegan al detector en un periodo de tiempo. Es importante recordar que las diferentes técnicas para el registro de señales pueden diferir significativamente en la eficiencia. Por otra parte, la eficacia depende de la intensidad de la señal, de la resolución temporal requerida, el tiempo de adquisición disponible, y otros detalles del experimento. Una técnica que es eficiente en una sola aplicación puede ser ineficaz en otra. Por lo tanto, se pueden emplear una amplia variedad de técnicas de detección con resolución temporal. Las técnicas de medición de fluorescencia se pueden clasificar en dos tipos de medidas, de estado estacionario y dependiente del tiempo.

Fotoluminiscencia en estado estacionario: Es aquella que se realiza con iluminación y observación constante. La muestra es iluminada con un haz de luz continuo y la intensidad o el espectro de emisión es registrado. Debido a la escala de tiempo en que la fluorescencia se lleva a cabo (nanosegundos) este tipo de medición es la más comúnmente usada[14].

Fotoluminiscencia dependiente del tiempo: Como su nombre indica esta técnica mide la intensidad de la señal como función del tiempo. Es usada para medir el decaimiento de intensidad. Para estas mediciones la muestra es expuesta a un pulso de luz, el pulso de excitación es típicamente más corto que el tiempo de decaimiento de la muestra, la luz emitida por la muestra es recuperada por el detector, Fig. 10. El decaimiento en la intensidad es registrado con un sistema de alta velocidad de detección que permite medir tiempos en escalas de nanosegundos.

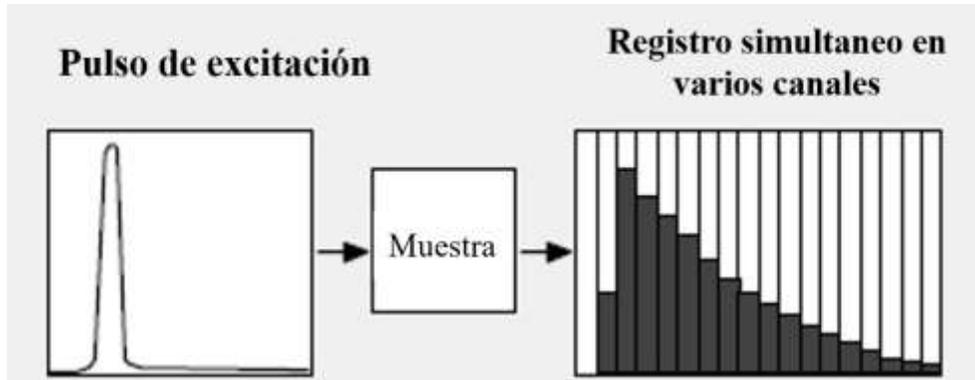


Fig. 10 Esquema de medición dependiente del tiempo[24].

La forma más eficiente para medir una señal dependiente del tiempo es medir directamente la intensidad en varios canales, entre mayor número de canales con el menor ancho posible, la forma de la señal será más cercana al valor real. La señal del detector se considera como una secuencia aleatoria de pulsos originados por un fotón único, la señal obtenida es primero digitalizada en intervalos de tiempo cortos y se van acumulando durante un número de períodos de la señal. Cada pulso del detector representa la detección de un fotón único, la amplitud de la señal provee la medida de intensidad de la luz que entra en el detector. Los pulsos detectados son seleccionados de acuerdo con el periodo de una señal de discriminación. El contador de fotones únicos dependiente del tiempo mide el número de pulsos individuales y los pone en un canal etiquetado con el tiempo en el que sucedieron, como se ejemplifica en la Fig. 11[24].

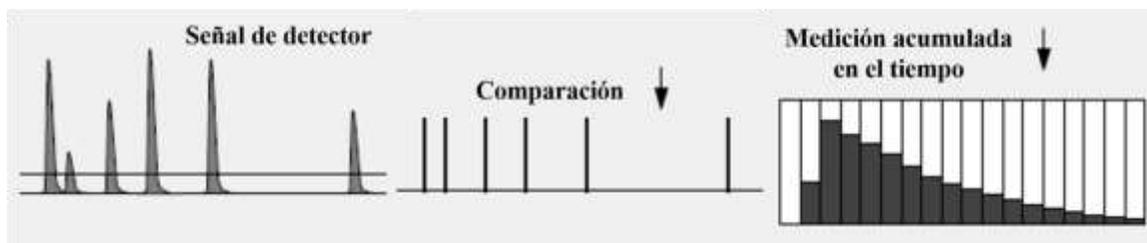


Fig. 11 Funcionamiento de Contador de fotones únicos[24].

Las mediciones en estado estacionario son simplemente un promedio de la intensidad de los fenómenos dependientes del tiempo, en un sistema donde solo se tiene un tiempo de decaimiento (τ) el decaimiento de intensidad está dado por la ecuación (7) donde I_0 es la intensidad en el instante inmediato a la excitación ($t=0$).

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (7)$$

El valor de I_0 puede ser considerado como un parámetro que depende de la concentración de fluoróforo y factores instrumentales y la intensidad dependiente del tiempo tanto como la intensidad en el estado estacionario son dependientes del tiempo de vida y a este factor de la intensidad, la diferencia entre medir la fotoluminiscencia en estado estacionario o dependiente del tiempo radica en que con la última se puede ver la cinética en el material.

3.1.1 Montajes experimentales

Para poder medir las propiedades que caracterizan la fotoluminiscencia y por lo tanto obtener información de la transferencia de energía que ocurre en los sistemas planteados se emplearon cuatro montajes diferentes.

Fotoluminiscencia: El montaje se empleó para medir la fotoluminiscencia en estado estacionario en función de la longitud de onda y en función del tiempo transcurrido. La Fig. 12 muestra un esquema del montaje óptico necesario para las mediciones, los elementos empleados son un láser OBIS 405 nm de la marca Coherent, un divisor de haz Thorlabs 50/50, una lente con distancia focal del 50 mm cuyo fin es reducir el tamaño del haz del láser para excitar una pequeña parte de la muestra aumentando la intensidad y colimar los fotones emitidos por la muestra, dos espejos que permiten alinear el haz, un filtro de vidrio pasa longitudes de onda mayores a 420nm Thorlabs FGL420 para evitar que la señal del láser llegue al detector, un *chopper* para modular la señal a 150 Hz., un monocromador que permite seleccionar la longitud de onda a la que se quiere medir, un detector Hamamatsu H10721-210, un amplificador Lock-in RS830 y una computadora para la adquisición de datos.

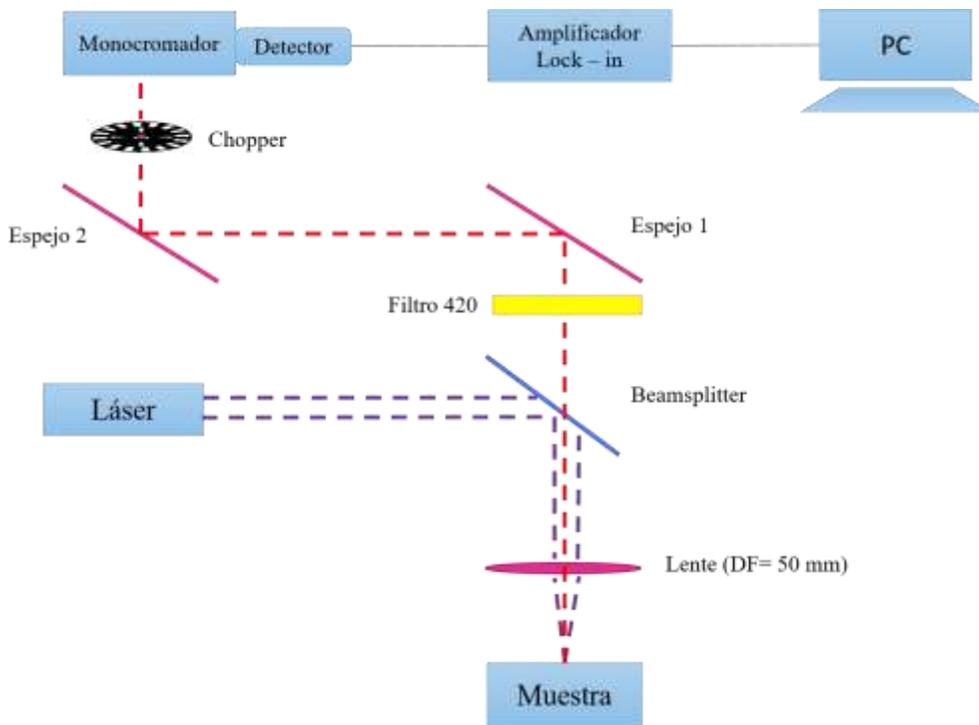


Fig. 12 Montaje óptico para medición de fotoluminiscencia en estado estacionario en función de la longitud de onda y del tiempo.

Fotoluminiscencia de fibras ópticas: El montaje se empleó para medir la fotoluminiscencia en estado estacionario en función del tiempo transcurrido en una longitud de onda. Como se señala en la Fig. 13, el arreglo consta de un láser a 405 nm, una lente con distancia focal de 50 mm para reducir el tamaño del haz del láser de forma que sea posible tener todo el haz dentro de la fibra, dos monturas para fibras ópticas que permiten movimiento fino en los ejes x, y para alineamiento, una lente de 50 mm de distancia focal que permite la recolección de fotones emitidos por el revestimiento de la fibra óptica, un filtro pasa altos desde 420 nm dos espejos, un chopper, un monocromador un detector Hamamatsu H10721-210, un amplificador Lock-in y la computadora.

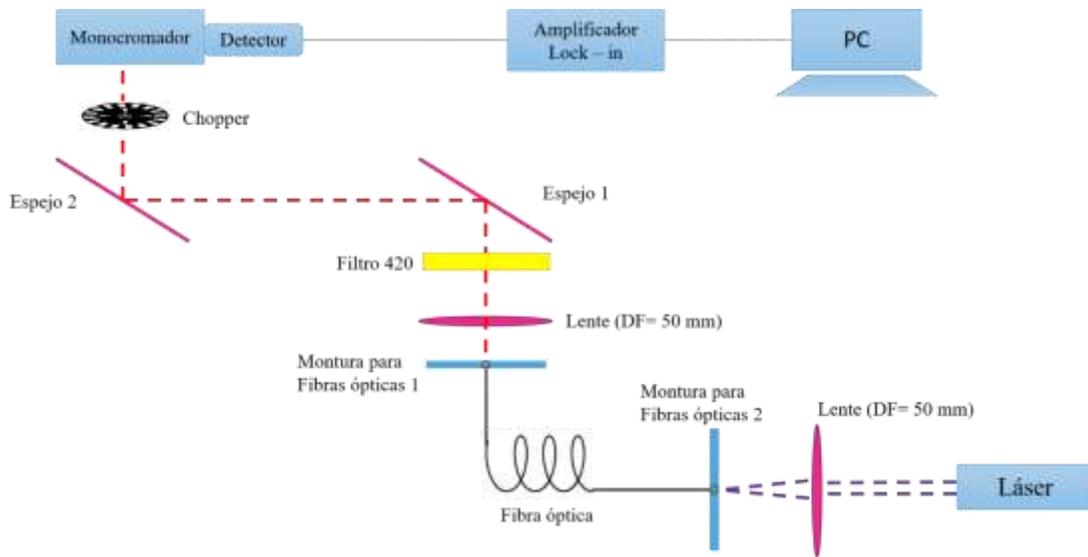


Fig. 13 Montaje para luminiscencia en estado estacionario de fibras ópticas.

Transmisión en películas: Para la medición de transmisión como función del tiempo se usó el montaje esquematizado en la Fig. 14, un láser de 405 nm se emplea como fuente de excitación, un láser de Argón con longitud de onda 514 nm tiene la función de sonda para monitorear el cambio que ocurre en la transmisión de la muestra, empleando un filtro de 495 nm se descartan las longitudes de onda presentes en el láser de Argón, un filtro pasa altos desde 420 nm dos espejos, un chopper, un monocromador un detector Hamamatsu H10721-210, un amplificador Lock-in y la computadora

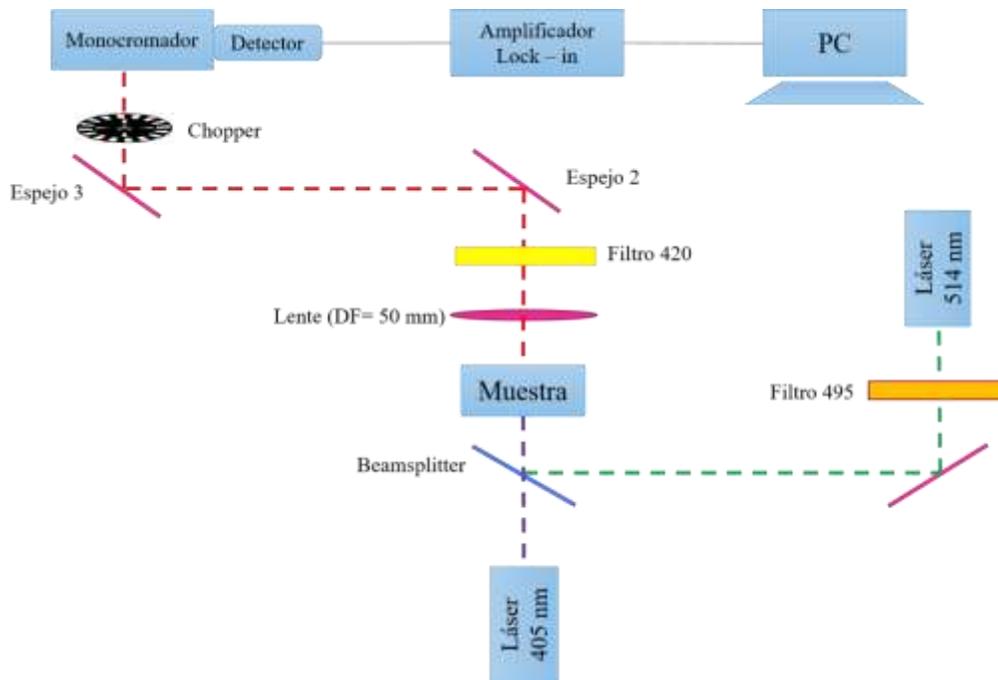


Fig. 14 Montaje para transmisión en películas.

Fotoluminiscencia dependiente del tiempo: Este montaje tiene como finalidad permitir la medición del tiempo de vida de la fotoluminiscencia de las moléculas (Pirrometano) y de las nanopartículas en solución y en gota seca. Tiene los mismos elementos que el montaje empleado para medir la fotoluminiscencia en estado estacionario mostrado en la Fig. 12 diferenciándose por el sensor que para este caso es un detector de fotones únicos IDQ modelo Id 100.

3.2. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE RODAMINA 6G EN FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS.

3.1.2 Planteamiento de experimentos

Como ya se mencionó la Rodamina 6G es un pigmento muy usado y por lo tanto también ha sido ampliamente estudiado, algunas de las referencias[25][26][27] han generado o adaptado modelos que indican una relación entre la excitación y la degradación. Por lo cual en los experimentos realizados se buscó evidenciar y cuantificar la degradación del pigmento en la matriz polimérica en diferentes configuraciones, demostrar la relación entre dicha degradación y la fuente de excitación además de corroborar la existencia de procesos reversibles e irreversibles. Los experimentos se realizaron en tres geometrías diferentes con el fin de obtener resultados contundentes.

3.1.3 Caracterización de material

La Rodamina 6G (RH 6G) es un colorante fotoluminiscente comúnmente encontrado en forma de un polvo rojo, es sintetizado por métodos artificiales, Fig. 15 muestra su estructura

química, su fórmula química es $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, tiene un peso molecular de 479.01 g/mol, pertenece a la familia de los Xantenos, presenta su absorción nominal máxima en 528 nm en Metanol y una emisión máxima nominal en 551 nm en Metanol. Tiene una eficiencia cuántica de 0.95 (en solución de H_2SO_4 a 1.0 N) lo que la hace popular para una gran variedad de aplicaciones entre ellas la fabricación de vidrios coloreados, pantallas electrofotoluminiscentes, para el monitoreo de actividad celular y materiales luminiscentes [28].

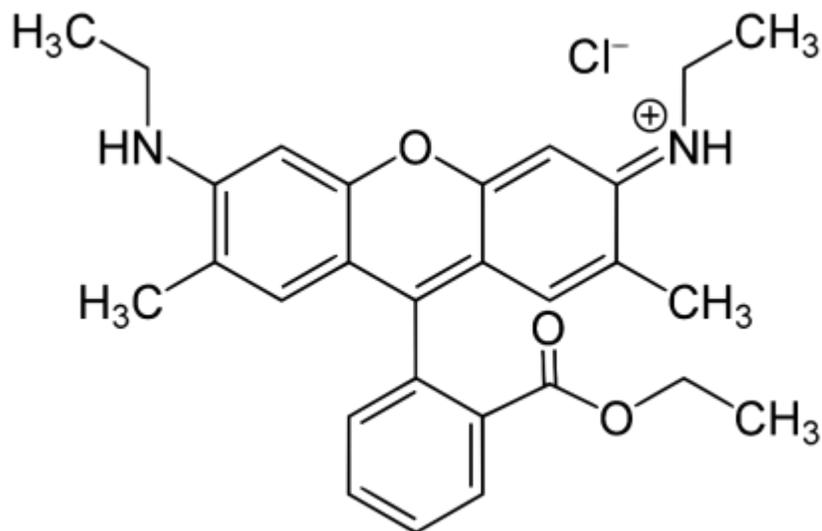


Fig. 15 Estructura química de la Rodamina 6G.

La primera técnica usada para caracterizar las fibras ópticas poliméricas fue la fotoluminiscencia ya que es el efecto que se desea explotar en la aplicación. En la Fig. 16 a) se observa la fibra óptica en forma de flor, al ser excitada, ejemplificando posibles usos.

Las muestras usadas para los experimentos de análisis del cromóforo Rodamina 6G fueron:

- Película delgada con el cromóforo que cubre la preforma Fig. 16. b). Para obtenerla se hace un cilindro de PMMA con un diámetro de 25 mm y se aplica un recubrimiento de THV-Rodamina 6G (TVH contiene tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno).
- Fibra óptica polimérica Fig. 16 c) con el cromóforo en el revestimiento. Las fibras fueron hechas en el laboratorio de fibras ópticas del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM sometiendo a la preforma descrita anteriormente a un proceso de estirado a 200 °C. Obteniendo una fibra con un diámetro aproximado del núcleo de 414 μm y un espesor de revestimiento de 7 μm como se indica en la Fig. 16 d).
- Película gruesa de PMMA con el cromóforo disperso homogéneamente, que se obtuvo disolviendo PMMA en polvo y Rodamina 6G en 50 ml de cloroformo, la solución se vertió sobre un sustrato de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. El espesor obtenido de la película ya seca fue de 200 μm .

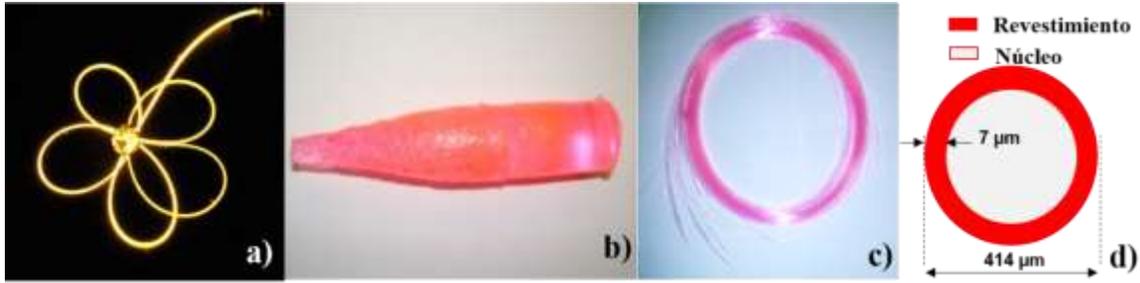


Fig. 16 a) Fotografía de fibra excitada con láser 405 nm. b) Fotografía de la preforma tomada después del proceso de estiramiento. c) Fotografía de fibra óptica polimérica con Rodamina en el revestimiento. d) Esquema de sección transversal de fibra.

Para concluir con la caracterización de las muestras se midió la absorción en un equipo de UV-Visible (Perkin Elmer Lamda 35) con una resolución de 1nm y el espectro de emisión de la Rodamina 6G en la película gruesa el cual fue obtenido excitando la muestra con un láser a 405 nm con el montaje de la Fig. 12. Los resultados se mostrados en la Fig. 17. Para esta concentración y matriz poliméricas particulares la absorción máxima está en 537 nm mientras que la emisión máxima se encuentra en 579 nm.

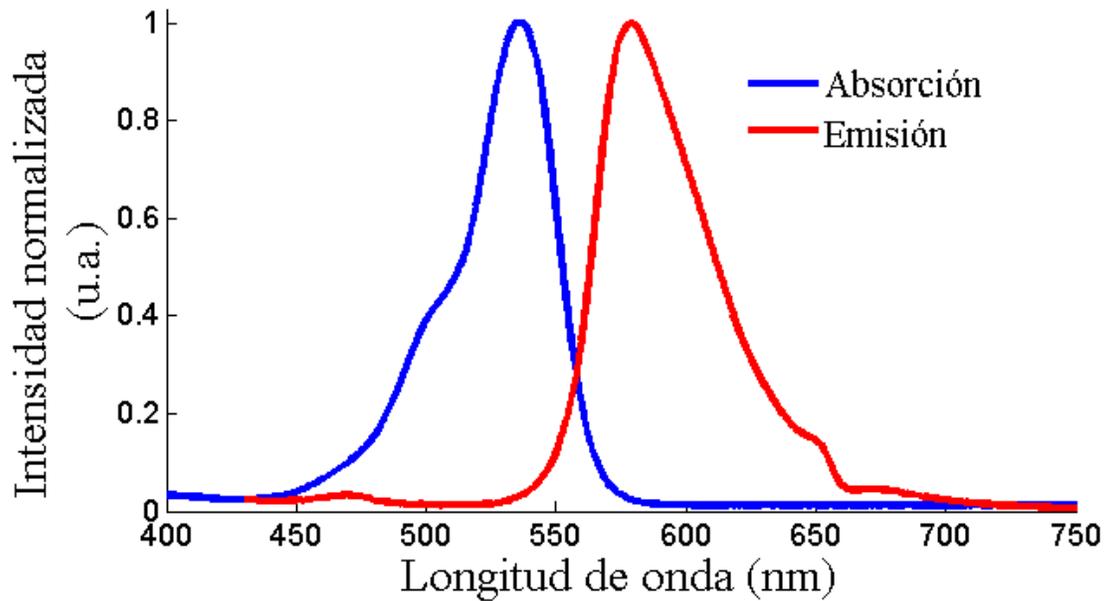


Fig. 17 Espectros de emisión y absorción de Rodamina 6G en película gruesa.

3.1.4 Respuesta luminiscente en las muestras estudiadas.

Usando la preforma se midió la fotoluminiscencia en 626 nm como función del tiempo transcurrido para observar la degradación presentada con cinco diferentes potencias de excitación, cada medición se hizo en un punto diferente para evitar errores derivados de la degradación previa. Los resultados se muestran en la Fig. 18, los valores fueron normalizados con la intensidad inicial de cada experimento, al incrementar la potencia de excitación se tiene mayor degradación. El inserto de la figura 18 muestra las intensidades iniciales normalizadas con el valor máximo, indica que con mayor potencia de excitación también se tiene mayor intensidad en la fotoluminiscencia.

Fig. 18 Decaimiento en la intensidad normalizada al valor inicial de cada experimento de la fluorescencia de la preforma al ser excitada con diferentes potencias de láser 405 nm. El inserto muestra las intensidades iniciales de cada experimento normalizadas con el valor máximo como función de la potencia de bombeo.

La fotoluminiscencia en estado estacionario también fue medida en 626 nm como función del tiempo en la fibra óptica polimérica, los resultados se muestran en la Fig. 19, la degradación es mucho menor que la presentada en la preforma, en la fibra con una potencia de 190 mW después de dos minutos se ha degradado un 5%, mientras que con 20 mW de potencia la degradación es despreciable.

Fig. 19 Decaimiento en la intensidad de la fluorescencia normalizada al valor inicial, para la fibra óptica al ser excitada con diferentes potencias de láser 405 nm. El inserto muestra las intensidades iniciales de cada experimento normalizadas con el valor máximo como función de la potencia de bombeo.

Empleando el mismo montaje de los experimentos en la Fig. 18 y la Fig. 19 se hicieron experimentos para cuantificar la degradación en la película gruesa teniendo resultados que difieren fuertemente de los observados en las otras muestras ya que para una potencia de 5 mW en dos minutos la película gruesa presenta una degradación del 90%.

Con estos resultados se tiene evidencia sobre la relación que se tiene entre el espesor de la película y la forma en que la radiación interactúa con la Rodamina y fomenta su degradación.

Para determinar los procesos reversibles (R) o irreversibles (IR) durante la excitación de la fibra, la evolución de la intensidad de la luminiscencia en presencia o ausencia de luz fue medida. La Fig. 20 muestra la intensidad de la luminiscencia como función del tiempo y la señal de excitación mostrada en la Fig. 20 b). Puede verse que la degradación de la Rodamina tiene una componente reversible y otra irreversible. Para una excitación de 190 mW durante 600 segundos hay una pérdida de 74% de la luminiscencia, pero después de mantener la fibra en condiciones de oscuridad por 10 minutos y encendiendo la fuente de excitación por segunda vez puede observarse que la intensidad se recupera un 4%.

Fig. 20 a) Decaimiento en la intensidad de la fluorescencia. b) Señal de excitación.

Adicionalmente a los experimentos mencionados se midió la fotoluminiscencia emitida por la fibra óptica durante 5 horas con una potencia de excitación de 20 mW y ninguna degradación fue observada, los resultados se muestran en la Fig. 21.

Fig. 21 Evolución de fotoluminiscencia de fibra optima polimérica y de preforma al ser excitadas durante 5 horas.

3.3. ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE PIRROMETANO 567 EN FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS.

3.2.1 Planteamiento de experimentos

Al igual que la Rodamina 6G, Pirrometano 567 es un pigmento que presenta degradación. La literatura[29][30][31], reporta que la degradación se debe a procesos absorción y formación de especies químicas con el Oxígeno ambiental. Tomando en cuenta este contexto se realizaron experimentos para encontrar la relación que existe entre la absorción de luz por la molécula, la fotoluminiscencia, la concentración de pigmento, la fotodegradación en el tiempo y como dicha degradación se ve afectada por el cambio de geometría de la muestra.

Para poder observar los efectos de la degradación aceleradamente y con mayor resolución se usaron películas donde se pudiera hacer incidir la fuente de excitación directamente en el cromóforo y solamente en el último experimento se empleó la fibra óptica polimérica con el pigmento.

3.2.2 Caracterización de material

Los Pirrometanos son una familia de colorantes para láser de pigmento sintetizados por Boyer [32] por medio de dos anillos de pirrol unidos por un grupo metileno. Se encuentran comúnmente como un polvo de color naranja. La Fig. 22 muestra la estructura química del Pirrometano 567 (PM 567), tiene un peso molecular de 318.22 g/mol, su punto de fusión está en 209 °C, presenta absorción nominal máxima en 518 nm en Etanol, tiene una fluorescencia nominal máxima en 547 nm en Etanol, y una eficiencia cuántica de 0.995 en Metanol. A estos colorantes se les han encontrado aplicaciones en una gran variedad de campos como medicina, industria y la tecnología debido a sus excelentes características fotofísicas y de acción láser [33].

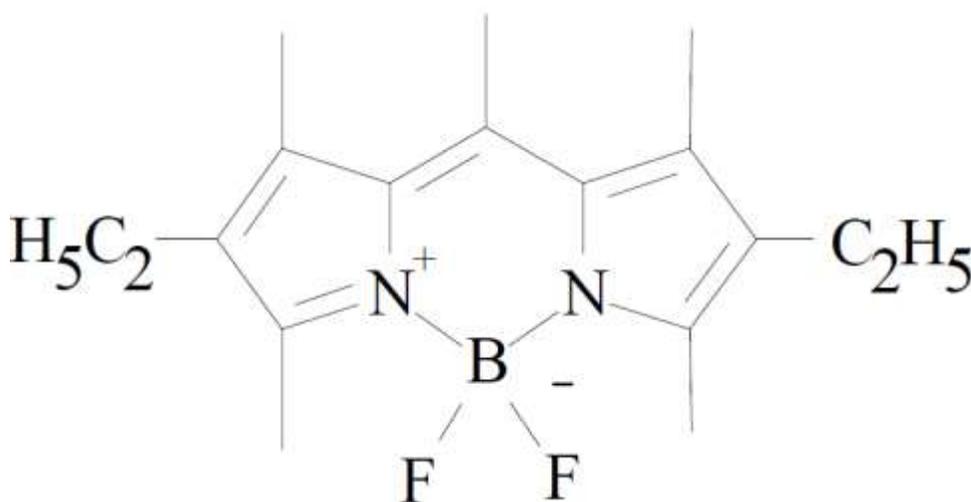


Fig. 22 Estructura química del Pirrometano 657.

Las muestras usadas para los experimentos de análisis del cromóforo Pirrometano fueron:

- Películas homogéneas de aproximadamente 100 μm de espesor de PMMA con Pirrometano en concentraciones de 5×10^{-5} , 10×10^{-5} , 50×10^{-5} , 100×10^{-5} mol/L. Las películas fueron fabricadas disolviendo Pirrometano y PMMA en polvo en 250 μL de cloroformo, se puso dos minutos en ultrasonido para obtener una mezcla homogénea que es vaciada sobre un portaobjetos de vidrio, se deja secar por 24 horas a temperatura ambiente las películas se muestran en la Fig. 23.

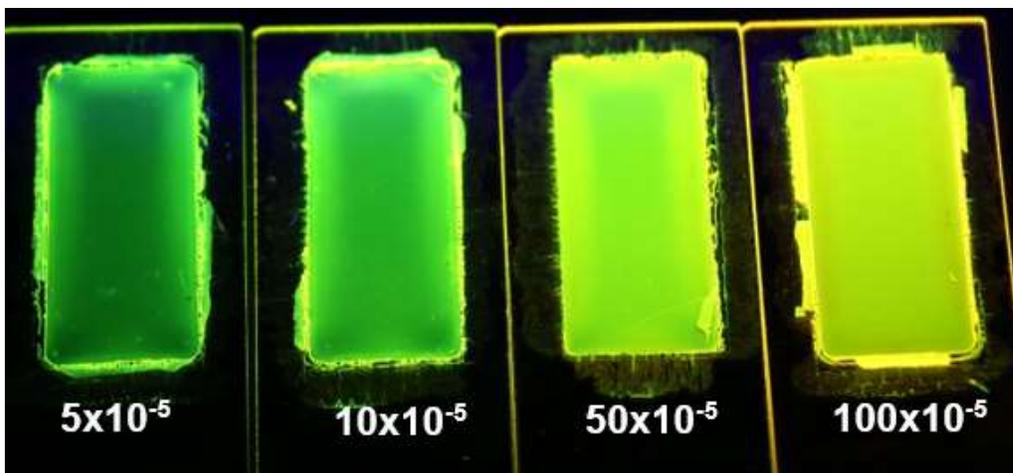


Fig. 23 Fotografía de películas de PMMA con pirrometano en diferentes concentraciones (5×10^{-5} , 10×10^{-5} , 50×10^{-5} , 100×10^{-5} mol/L), vistas bajo lámpara de luz UV.

- Fibra óptica polimérica, Fig. 24 a), fabricada a partir una preforma de PMMA con diámetro de 25 mm recubierto por una cubierta de THV–Pirrometano 567 (TVH contiene tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno), la preforma es estirada a 200 °C dando como resultado una fibra de 590 μm de diámetro, con revestimiento de 15 μm de espesor Fig. 24 b) y c).

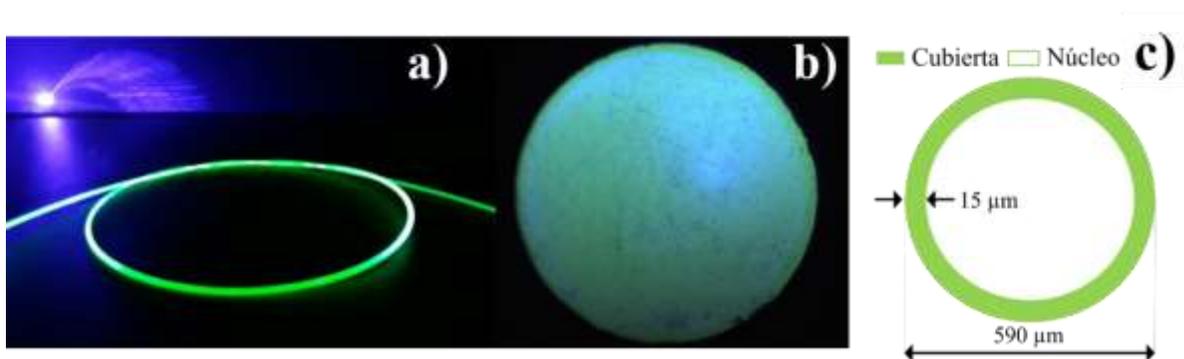


Fig. 24 Fibra óptica polimérica contaminada con PM 567 en la cubierta. a) Fotografía de fibra al ser excitada con láser a 405nm. b) Fotografía de la sección transversal. c) Diagrama de sección transversal.

Una vez que las películas están completamente secas se les midió absorbancia en el espectro visible, los resultados se muestran en la Fig. 25. Con el aumento de concentración de cromóforo la absorción también incrementa como se muestra en la Fig. 25.

Fig. 25 Espectros de absorción de películas de PMMA contaminadas con PM-567 en diferentes concentraciones.

La Fig. 26 muestra la emisión fotoluminiscente de las películas con diferentes concentraciones, las películas con mayor concentración tienen mayor intensidad con excepción de la película de concentración 100×10^{-5} . Aunado al cambio de intensidad las muestras más concentradas también presentan un corrimiento hacia el rojo como se muestra en el inserto de la Fig. 26.

Fig. 26 Espectro de fotoluminiscencia de películas de PMMA contaminadas con PM-567 en diferentes concentraciones (5×10^{-5} , 10×10^{-5} , 50×10^{-5} , 100×10^{-5} mol/L).

El corrimiento hacia el rojo y la disminución en intensidad antes mencionados observado en la película de mayor concentración (100×10^{-5}) se explican con la Fig. 27 a) donde se muestran los espectros de emisión y absorción del PM-567, en las longitudes de onda comprendidas en el rango entre 516 nm y 550 nm los espectros de emisión y absorción presentan un traslape lo que indica que la emisión del cromóforo está siendo reabsorbida. Para corroborar dicha información se midieron los tiempos de vida de la fotoluminiscencia de las muestras con el montaje mostrado en la Fig 12. Los tiempos de vida se obtuvieron con un detector de fotones únicos, la curva obtenida es ajustada a una exponencial decreciente, $Ae^{-t/\tau}$, los parámetros de ajuste son mostrados en la Fig. 27 b), se puede observar que los tiempos de vida de las muestras aumenta con la concentración de las mismas excepto en la muestra de concentración 100×10^{-5} .

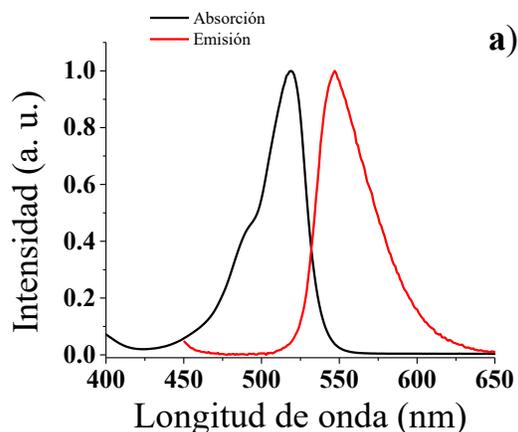


Fig. 27 a) Espectro de emisión y absorción de PM-567. b) Tiempos de vida con excitación 404nm y emisión en 535 nm.

3.2.3 Sección experimental

De la manera análoga a la Rodamina, el pirrometano presenta fotodegradación, la cual puede ser observada en la Fig. 28 a) que muestra una fotografía de la película de PMMA contaminada con PM-567, el centro de la película fue expuesto a una fuente de excitación durante 24 horas con una potencia de 25 mW y el contorno se mantuvo en su estado original, en la imagen es perceptible a simple vista el cambio en tonalidad de la muestra. Con el fin de cuantificar el cambio de la muestra antes de ser degradada, durante el proceso de degradación y cuando la película ha sido degradada, se midió la absorción óptica en un equipo de UV-Visible en los tres momentos mencionados, los resultados se muestran en la Fig. 28 b).

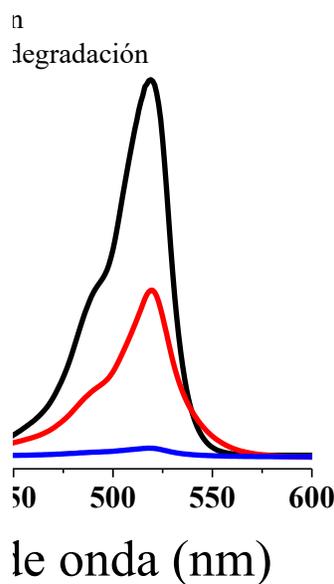


Fig. 28 a) Fotografía de película de PMMA contaminadas con PM-567 con degradación en el centro. b) Espectros de absorción en películas de PMMA contaminadas con PM.567 en diferentes niveles de degradación.

Los efectos de la degradación en el PM-567 están asociados con la absorción, por lo cual para entender dicho comportamiento se puede analizar la evolución de la transmisión en las muestras. Como se observa en la Fig. 29, una disminución en la transmitancia. Además con el paso del tiempo las muestras aumentan la transmitancia dando indicios de la degradación del pigmento. Para medir la transmitancia de las muestras se empleó un láser con emisión en 514 nm como sonda y otro con emisión en 405 nm como fuente de excitación ya que como se muestra en la Fig. 28 b) la absorción en 405 nm es muy baja, además de que los cambios que presenta en esa longitud de onda al degradarse son insuficientes para monitorearlos.

Fig. 29 Transmisión de muestras excitadas con láser 405 con potencia de 10 mW, medido con láser 514.

La fotoluminiscencia de las muestras fue medida en la longitud de onda de máxima emisión para cada muestra, 541 nm para la muestra de concentración de 5×10^{-5} mol/L, 545 nm para concentración de 10×10^{-5} mol/L, 549 nm para concentración de 50×10^{-5} mol/L y 552 nm para concentración de 100×10^{-5} mol/L ya que se tiene un ligero corrimiento en la longitud de onda de emisión máxima por la concentración. Los resultados de la fotoluminiscencia en estado estacionario se muestran en la Fig. 30, se aprecia que con la misma potencia de bombeo el porcentaje de degradación incrementa a medida que se incrementa la concentración de PM-567, el cambio va de un 60% a un 90%.

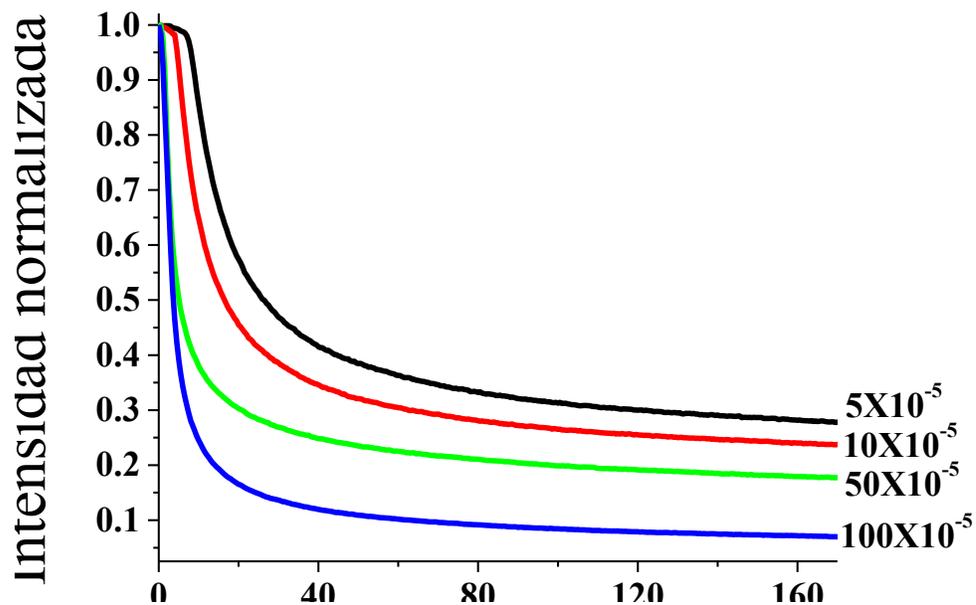


Fig. 30 Fotoluminiscencia de muestras con diferentes concentraciones excitando con láser 404 usando 10 mW de potencia

En la Fig. 31 se muestra la evolución de la fotoluminiscencia en estado estacionario de la muestra de concentración 10×10^{-5} mol/L con diferente potencia de excitación (0.5 mW, 2.5 mW, 5 mW y 10 mW). Los resultados indican una dependencia entre la potencia de bombeo y la degradación en fotoluminiscencia. La forma observada en las gráficas está directamente relacionada con la forma que presenta la absorción mostrada en la Fig. 29.

W
W
W
W

Fig. 31 Fotoluminiscencia de muestra con concentración 10×10^{-5} mol/L, excitando con láser 404 usando diferentes potencias.

Para finalizar este estudio se midió la evolución de la fotoluminiscencia en estado estacionario en la fibra óptica polimérica excitándola durante tres minutos con un láser a 405 nm, los resultados de la Fig. 32 muestran que con los niveles de potencia de excitación usados la fotodegradación del pigmento cuando se encuentra en el revestimiento de la fibra es imperceptible en los intervalos de tiempo considerados.

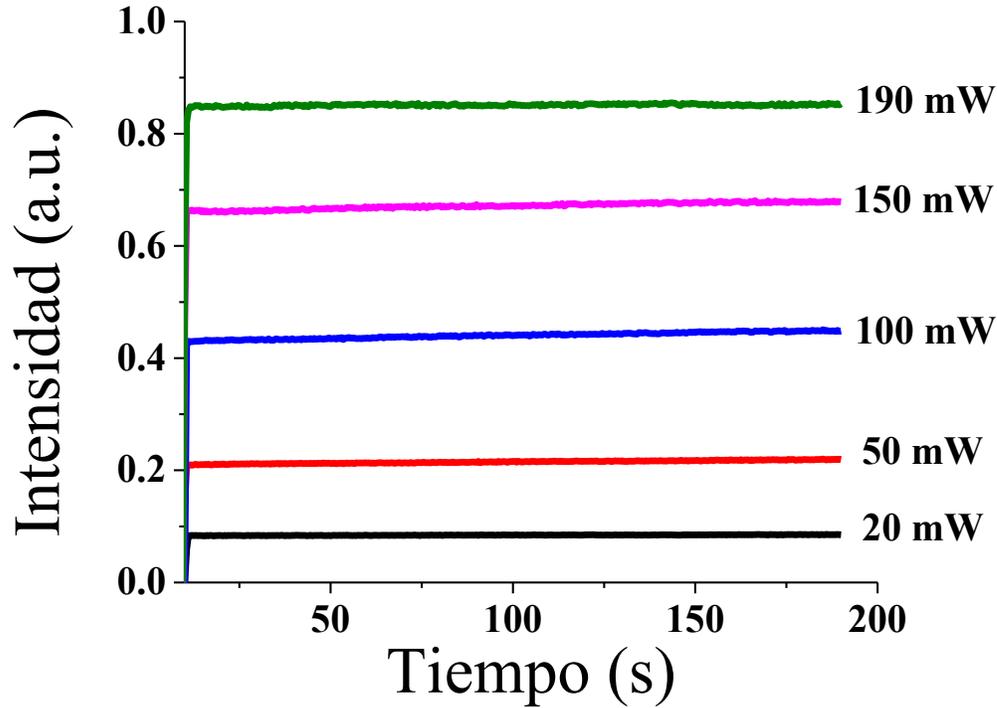


Fig. 32 Evolución de fotoluminiscencia en fibras contaminadas con PM-567. Con fuente de excitación láser 405 nm. Se midió de fotoluminiscencia en 540 nm por 190 segundos.

3.3 INTERCAMBIO DE ENERGÍA ENTRE NANOPARTÍCULAS.

3.3.1 Planteamiento de experimentos

Continuando con las técnicas ya empleadas, pero ahora centradas en dilucidar los mecanismos de transporte de energía entre sistemas nanométricos artificiales, se realizó una prospección de la bibliográfica, de los experimentos e interpretación de los mismos me permiten plantear experimentos específicos para analizar los mecanismos de intercambio de energía entre estas nanopartículas evaluadas por medio de la fotoluminiscencia.

La experiencia adquirida con los desafíos presentados durante el desarrollo teórico y práctico del proyecto de fibras fotoluminiscentes que concluyo con la publicación “High Stability of Polymer Optical Fiber with dye Doped Cladding for Illumination Systems”, ayudaron a establecer un plan de trabajo experimental más eficiente acorde al objetivo particular de esta etapa del proyecto.

Cuando la excitación óptica de una nanopartícula corresponde a excitaciones superiores al tamaño de la brecha prohibida, puede generar excitones, los cuales son los responsables de la luminiscencia. El espectro correspondiente varía en longitud de onda dependiendo del

tamaño de la nanopartícula con la finalidad de analizar el flujo de la energía en sistemas submicroscópicos en este trabajo se emplean tres tamaños de nanopartículas tipo core-shell esféricas donde el núcleo es del semiconductor de CdSe de 2, 4 y 5 nm, la cubierta es ZnS, las partículas presentan luminiscencia en 630 nm, 600 nm y en 520 nm respectivamente.

3.3.2 Adquisición y caracterización de material.

Para el trabajo se obtuvieron nanopartículas de CdSe de la compañía Sigma Aldrich, también se trabajó con nanopartículas caseras, pero la eficiencia de emisión en las partículas comerciales es muy alta, > 40%. En el caso de los puntos cuánticos de Telurio de cadmio (CdTe QDs) están disponibles en forma sólida. Estos se recubren con grupos carboxilo por lo que son solubles en agua y se pueden producir soluciones acuosas. Estos puntos cuánticos hidrófilos funcionalizados con carboxilo pueden conjugarse adicionalmente para su uso como marcadores. Los puntos cuánticos de CdTe QDs se pueden utilizar para aplicaciones ópticas, celdas solares y aplicaciones biomédicas.

La Fig. 33 muestra los espectros de emisión fotoluminiscente de las muestras, del experimento se obtienen el ancho de pico.

Fig. 33 Intensidad de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda de nanopartículas de CdSe.

La técnica UV-Visible permite monitorear la absorción para identificar de los estados disponibles para ser ocupados durante la excitación, como se puede apreciar en la Fig. 34, el primer pico en absorción es el ancho de la brecha prohibida, el segundo representa otra

interacción entre bandas con mayor separación energética, los puntos de inflexión permiten conocer las longitudes de onda en las que las nanopartículas tienen absorción, para este caso la absorción se presenta en 595 nm y 625 nm. La misma evaluación se realizó para los otros dos tamaños de nanopartículas, para las que se obtuvieron energías de excitación de 510 nm para las que tienen emisión nominal en 520 nm. Mientras que la absorción está en 460 nm y 580 nm para las que tienen emisión nominal en 600 nm.

Fig. 34 a) Absorción en función de la longitud de onda en nanopartículas de CdSe con emisión en 630 nm.

La longitud de onda de emisión de las nanopartículas está asociada con sus tamaños, por lo cual fueron observadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada Fig. 35. De las imágenes obtenidas es posible determinar el tamaño y forma de las nanopartículas. Las nanopartículas están formadas por un núcleo de CdSe y una cubierta de ZnS para estabilizarlas.

La idea detrás de emplear nanopartículas es la síntesis de materiales artificiales, donde las nanopartículas pueden definir una densidad de estados artificial, en este caso, definido por la distribución de tamaños de las partículas. La condición para el funcionamiento es que se tenga la posibilidad de moverse entre los estados, que en este caso corresponde a transferir la energía entre las nanopartículas, lo que se logra únicamente por medio de FRET, es decir, cuando la separación entre las partículas es suficientemente cercana para que el tuneo sea un proceso probable. Por ejemplo, en una distribución gaussiana de tamaños de partículas, con separación entre partículas reducido, hay una mayor probabilidad de observar la emisión con partículas de menor energía, grandes, que con aquellas de mayor energía, pequeñas.

El tamaño de las nanopartículas vistas en las imágenes obtenidas por SEM se obtuvo empleando el software Image J que emplea un método de reconocimiento de imágenes, una gráfica de la distribución de tamaños se muestra en la Fig. 35 b) a partir de esta distribución podemos conocer el tamaño promedio de las nanopartículas que para el caso mostrado es de 9 nm, de lo cual se puede concluir que la cubierta tiene un espesor de aproximadamente 2.5 nm.

La integral de interacción que se obtiene de integrar la emisión y la absorción del material siguiendo el modelo propuesto por Förster y que en este caso es del orden de 5 nm. El procedimiento se muestra en el siguiente capítulo.

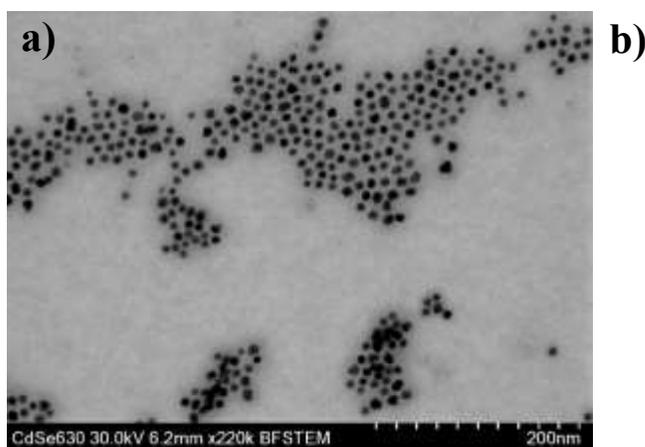


Fig. 35 a) Imagen de nanopartículas con emisión nominal en 630 nm obtenida del Microscopio Electrónico de Barrido. b) Gráfica de distribución de tamaños de nanopartículas.

3.3.3 Sección experimental

Como se mencionó en los antecedentes del proyecto para que la interacción energética sea apreciable debe haber nanopartículas con propiedades diferentes, en este caso con emisión en longitudes de onda diferentes, con separación menor al radio de Förster. Para lograrlo se combinaron nanopartículas de tres tamaños diferentes en proporciones adecuadas para que sus emisiones tengan la misma intensidad, la mezcla se preparó en un medio líquido empleando Tolueno como solvente. La misma mezcla fue preparada y mediante evaporación del solvente se obtuvo un depósito de nanopartículas aglomeradas garantizando que la distancia entre ellas fuera mínima, a esta preparación de la muestra se le denomina “gota seca o *drop cast* en inglés.

El primer experimento necesario para obtener información del flujo de energía en un sistema integrado por nanopartículas fue medir la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación, de esta forma se verificó la linealidad en la respuesta del sistema. La medición se hizo excitando las nanopartículas en solución y en gota seca a con un láser de 405 nm con potencias de 0.5 mW, 1 mW, 2 mW, 4 mW y 8mW durante un minuto, midiendo la fotoluminiscencia en la longitud de emisión máxima para cada tamaño de las nanopartículas. En la Fig. 36 se muestran los resultados indicando que la respuesta es lineal para los tres tamaños de nanopartículas empleado para potencias de excitación hasta de 8mW.

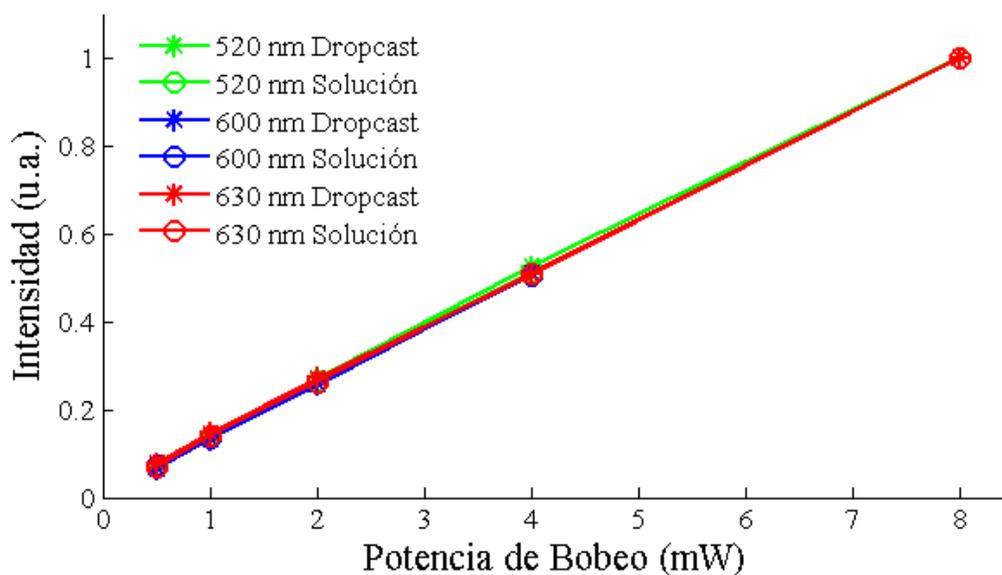


Fig. 36 Intensidad de fotoluminiscencia en función de la potencia de bombeo

La intensidad de la fotoluminiscencia en función de la longitud de onda también fue medida empleando el montaje mencionado en la Fig. 12 . La Fig. 37 muestra en línea sólida el espectro de emisión de la muestra en solución; se observan dos protuberancias principales, una de ellas tiene su máximo en 535 nm mientras que la segunda protuberancia está formada por dos gaussianas que representan la emisión de las nanopartículas con máximos en 610 nm y 628 nm respectivamente. Se podría decir que las intensidades de fotoluminiscencia están equilibradas en la muestra en solución, la suma de intensidades provenientes de los dos tamaños cercanos dan la apariencia de tener mayor intensidad. Cuando se retira el solvente, como se observa en la Fig. 37 (trazo de puntos), el espectro de la muestra presenta una atenuación en la intensidad de luminiscencia en las longitudes de onda menores.

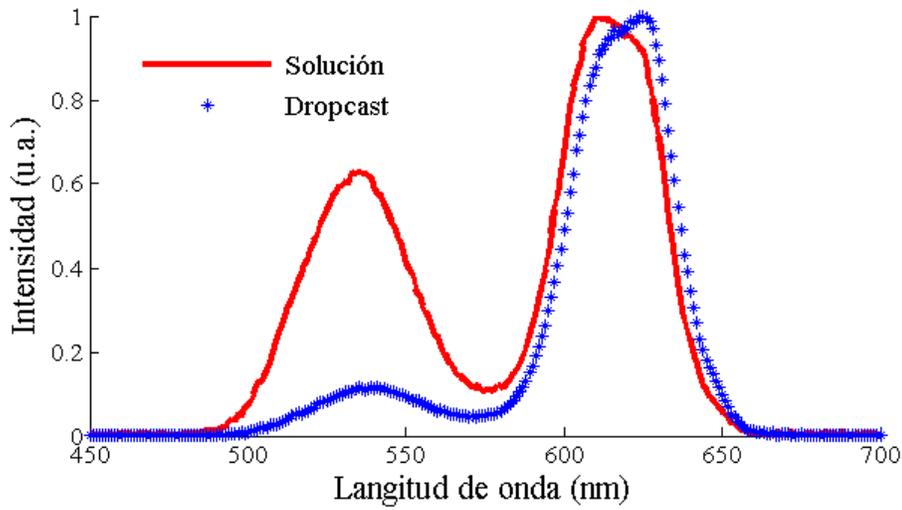


Fig. 37 Espectro de fotoluminiscencia de nanopartículas de CdSe de diferentes tamaños combinadas

Medir la intensidad de fotoluminiscencia en función del tiempo se hace con la finalidad de entender lo que ocurre con la energía en los primeros instantes de tiempo en una longitud de onda particular, y da evidencia sobre los sistemas que están absorbiendo energía y aquellos sistemas que están perdiéndola. Para realizar este análisis es necesario generar pulsos breves, la Fig. 38 muestra el pulso que se ha logrado obtener con un láser a 405 nm en el laboratorio. Para el pulso se usó un generador de pulsos logrando un ancho medio de pulso de 5 ns, posteriormente se empleó un componente adicional (pulsador de láser T165 de Highland Technology) para reducir el tamaño del pulso a 0.8 ns, ajustando los parámetros PWM (ancho de pulso), corriente y voltaje de polarización para optimizar; se añadió una pila para lograr la compliancia necesaria para el encendido del láser ya que el generador de pulsos tiene como salida máxima 2.5 Volts mientras que el láser necesita 5 Volts para comenzar a funcionar, la medición del pulso se hizo con un detector de fotones únicos de la marca IDQ.

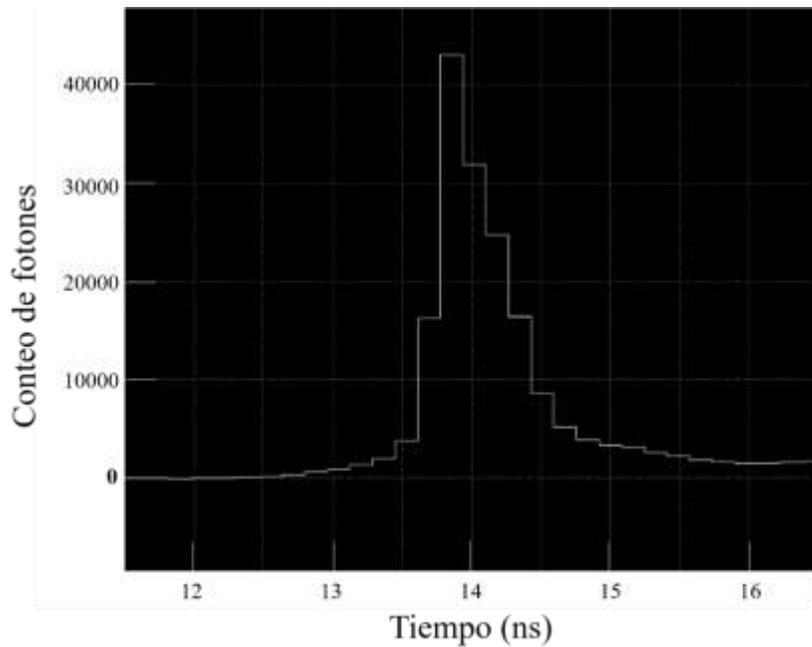


Fig. 38 Pulso de excitación del láser a 405 nm medido con el detector de fotones únicos.

Una vez que se ha obtenido un pulso lo suficientemente estrecho se emplea para excitar la muestra a una frecuencia de 1MHz. La emisión de la muestra es medida en 8 diferentes longitudes de onda empleando un monocromador, el detector de fotones únicos acumula el conteo de fotones que fueron detectados en un tiempo específico generando una curva como las mostradas en la Fig. 39 donde se observa un cambio en la forma de las exponenciales que es apreciable cuando el eje de ordenadas de la gráfica está en escala logarítmica. Para longitudes de onda menores la caída es más pronunciada que la observada en longitudes de onda mayores.

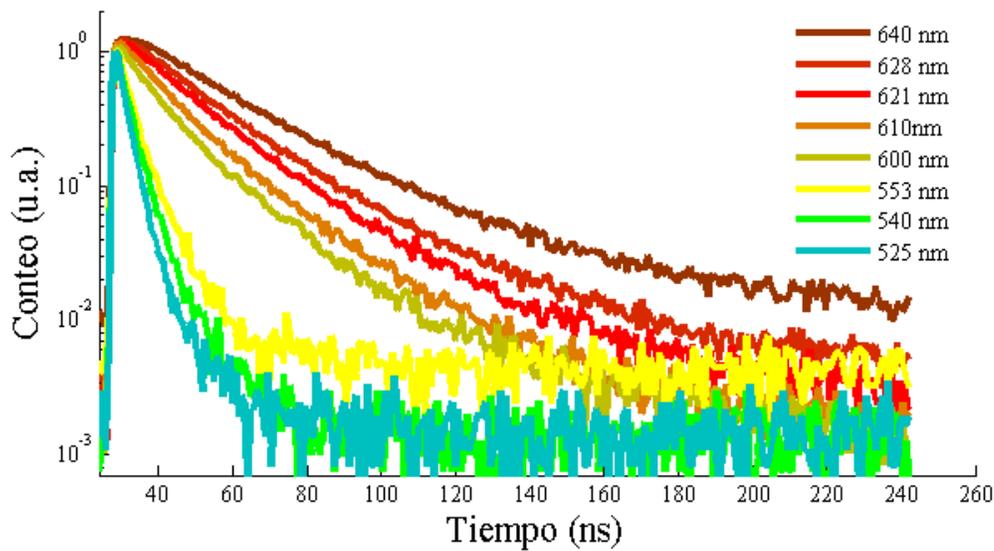


Fig. 39 Decaimiento de fotoluminiscencia dependiente del tiempo en nanopartículas de CdSe en gota seca.

La Fig. 40 muestra el decaimiento de fotoluminiscencia dependiente del tiempo de la muestra en gota seca de nanopartículas combinadas medido en 525 nm y en 640 nm, ambos datos fueron normalizados tomando como referencia el valor de conteo en el tiempo igual a 26 ns que es donde está situada la amplitud máxima del pulso original. El eje de las ordenadas para esta gráfica se encuentra en escala lineal lo que permite ver con mayor claridad que además de tener un tiempo de decaimiento mayor el conteo de fotones es mayor para la longitud de onda 640 nm.

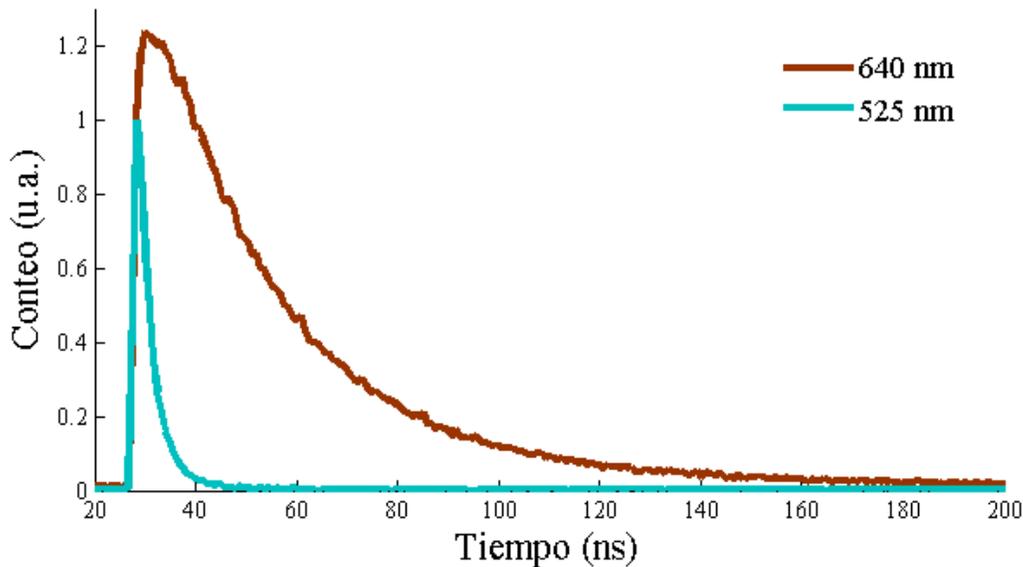


Fig. 40 Decaimiento de fotoluminiscencia dependiente del tiempo, comparativa entre la mayor y menor longitud de onda en muestra gota seca de nanopartículas combinadas.

CAPÍTULO 4

PROPUESTAS DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA EXPLICAR LAS OBSERVACIONES EXPERIMENTALES

4.1 INTERACCIÓN ENERGÉTICA EN SISTEMAS CONTAMINADOS CON RODAMINA 6G.

Para entender de forma significativa la física de un sistema cuántico se puede presentar la información relevante para su funcionamiento en un diagrama de energía. Se sabe que la luminiscencia ocurre cuando un portador de carga pasa de un estado excitado a un estado cercano al base liberando un fotón, por lo tanto en el modelo se deben tener en cuenta al menos estos dos niveles y sus posibles vías de interacción; Además en el modelo se proponen dos niveles más de transición prohibida debido al spin (tripletes). En este trabajo se propone un modelo que consta de cuatro niveles, un singlete base (S0), un singlete excitado (S1), un triplete base (T1) y un triplete excitado (Tn), las principales transiciones de relajación están señaladas en el diagrama con líneas punteadas, mientras que las transiciones de excitación se representan con líneas continuas. El modelo presentado difiere de los modelos encontrados en la literatura por la asociación de la intensidad de excitación (I) con la tasa de cambio de la población (s_{tr}) entre el triplete de menor energía y el triplete excitado.

Los procesos que se producen entre la absorción y la emisión de luz por lo general se ilustran en un diagrama de Jablonski. Los diagramas de Jablonski se utilizan para ilustrar diferentes transiciones entre estados moleculares que pueden ocurrir en sistemas luminiscentes. Estos diagramas se nombran en honor del profesor Alexander Jablonski (1898 - 1980).

La Fig. 41 es un Diagrama Jablonski que ilustra el modelo de transiciones energéticas para la Rodamina 6G. En la figura se muestra una simplificación que no toma en cuenta el comportamiento de los portadores de carga en tiempos muy cortos (10^{-9} s). De tomarlos en cuenta se debería mostrar que la excitación lleva a los portadores de carga a un nivel energético muy superior, que forma parte de una banda de estados moleculares correspondientes al mismo estado electrónico (aproximadamente) pero a diferentes estados vibracionales) donde relajan por formas no radiativas hasta llegar a la parte baja de de la banda, desde la que se relaja radiativamente a un estado electrónico de menor energía. Esta simplificación se hace ya que en los experimentos planteados no es posible tener evidencia del comportamiento del sistema en esa escala de tiempo.

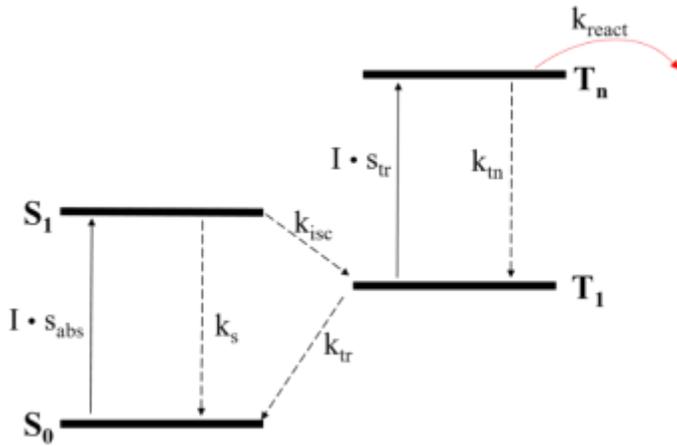


Fig. 41 Diagrama Jablonski de transiciones energéticas en Rodamina 6G.

Habiendo planteado el diagrama de estados relevante para explicar el comportamiento luminiscente de la rodamina se procedió a plantear las ecuaciones necesarias para estudiar la dinámica de las poblaciones en los cuatro estados, es decir, como cambia la ocupación de los estados en el tiempo. En este modelo, la emisión luminiscente está directamente relacionada con la población del estado singlete excitado.

$$\frac{dS_0}{dt} = -I_{S_{abs}}S_0 + k_s S_1 + k_{tr} T_1 \quad (8)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = I_{S_{abs}}S_0 - k_s S_1 - k_{isc} S_1 \quad (9)$$

$$\frac{dT_1}{dt} = k_{isc} S_1 - k_{tr} T_1 - I_{S_{tr}} T_1 + k_{tm} T_n \quad (10)$$

$$\frac{dT_n}{dt} = I_{S_{tr}} T_1 - k_{tm} T_n - k_{react} T_n \quad (11)$$

En las ecuaciones (8 - 11) están incluidos ocho parámetros propios del sistema (I , S_{abs} , k_s , k_{tr} , k_{isc} , S_{tr} , k_{tm} , k_{react}) que determinaran el comportamiento de la luminiscencia.

Es posible encontrar algunas relaciones entre los parámetros cuando se plantea el sistema en el límite del estado estacionario dichas relaciones están dadas por las ecuaciones (12-14).

$$\frac{T_1}{T_n} = \frac{k_m}{I s_{tr}} \quad (12)$$

$$\frac{S_1}{T_1} = \frac{k_{tr}}{k_{isc}} \quad (13)$$

$$\frac{S_0}{S_1} = \frac{k_{tr} + k_{isc}}{I s_{abs}} \quad (14)$$

Para encontrar una combinación lineal de exponenciales que describan el comportamiento dinámico observado en los experimentos representados en la Fig. 18, Fig. 19 y Fig. 20 se aplicó Transformación de Laplace a las ecuaciones (8-11) y cada una de las ecuaciones fue representada en diagramas de bloques siguiendo el método propuesto por Dorf [34] de esta forma la ecuación (8) queda representada mediante la Fig. 42, y el sistema completo de ecuaciones (8 -11) se puede representar por el diagrama de la Fig. 43.

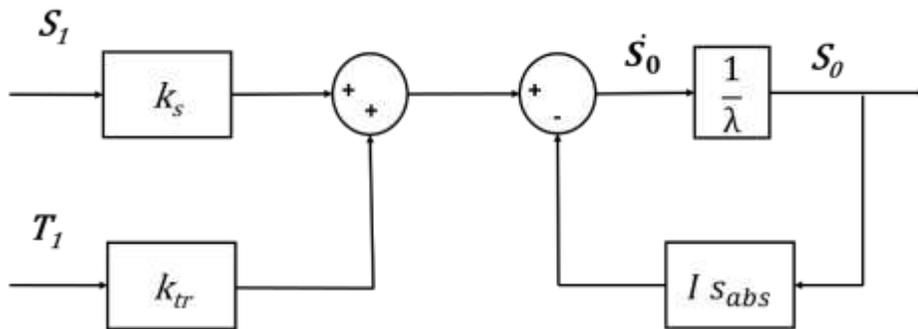


Fig. 42 Representación en diagrama de bloques de la ecuación (8).

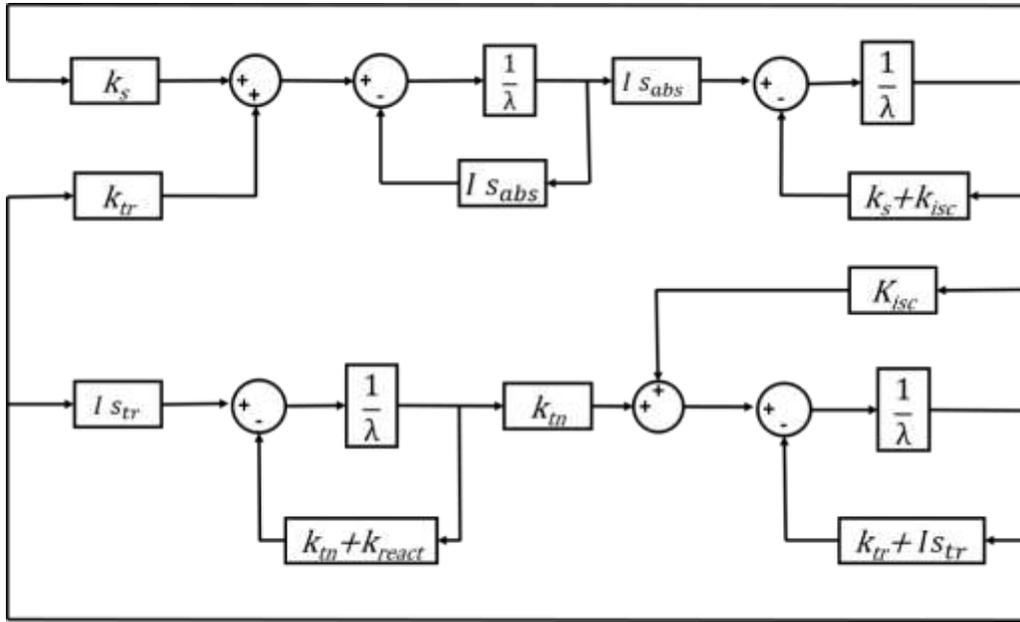


Fig. 43 Diagrama de bloques de la degradación de la Rodamina 6G.

Usando la técnica de reducción de diagramas de bloques se obtiene la función de transferencia del sistema ecuación (15) que es la relación entre la salida y la entrada del sistema, esta es la ecuación característica del sistema.

$$T(\lambda) = \frac{I s_{abs} k_{isc} k_{tr} (I s_{tr} + k_{tr} + \lambda)}{[(I s_{abs} + \lambda)(k_{isc} + k_s + \lambda) - I k_s s_{abs}][I s_{tr} + k_{tr} + \lambda)(k_{react} + k_{tn} + \lambda) - I s_{tr} k_{tn}] - I s_{abs} k_{isc} k_{tr} (I s_{tr} + k_{tr} + \lambda)} \quad (15)$$

Resolviendo la ecuación característica cualquiera de los estados S_0 , S_I , T_I y T_n puede ser descrito como una combinación lineal de funciones exponenciales, las cuales están relacionadas con las raíces del sistema que a su vez dependen de los ocho parámetros propuestos en el modelo.

Como ya se mencionó la descripción de los resultados experimentales requiere determinar 8 parámetros (I , s_{abs} , k_s , k_{tr} , k_{isc} , s_{tr} , k_{tn} , k_{react}). Para encontrar los parámetros que describen el comportamiento de la Rodamina al ser excitada se usó una descomposición exponencial y con ella determinar relaciones numéricas entre los parámetros y la intensidad de excitación. Una vez que se han encontrado los componentes de las descomposiciones son aplicados en las ecuaciones de forma recursiva hasta encontrar valores que reproducen los resultados experimentales para la intensidad de excitación empleada.

El conjunto de parámetros encontrados fue: $s_{abs} = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_s = 39.9975 \text{ s}^{-1}$, $k_{isc} = 0.0025 \text{ s}^{-1}$, $k_{tr} = 0.0025 \text{ s}^{-1}$, $s_{tr} = 1 \text{ s}^{-1}$, $k_{tn} = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_{react} = 0.01 \text{ s}^{-1}$.

El nivel S1 que está directamente relacionado con la fotoluminiscencia es mostrada en la Fig. 44. La solución calculada reproduce cualitativamente el comportamiento experimental observado, la solución está compuesta por un decaimiento exponencial rápido en el inicio, una exponencial más lenta que domina para tiempos largos y una componente de recuperación observada después de 120 segundos en ausencia de excitación.

Fig. 44 Solución teórica de la población en el nivel S1 comparada con la luminiscencia de la fibra con una potencia de bombeo de 190 mW.

El mismo método fue usado para determinar los parámetros que describen la dinámica de la preforma y la película gruesa. La Tabla 2 muestra una comparación entre los parámetros críticos de la fibra, la preforma y la película.

Tabla 2. Resultados de los parámetros estimados para la fibra, preforma y película.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor para fibra</i>	<i>Valor para preforma</i>	<i>Valor para película</i>
$k_{tr} [s^{-1}]$	0.0025	0.1	0.4
$k_{isc} [s^{-1}]$	0.0025	0.1	0.4
$k_{react} [s^{-1}]$	0.01	10	100
$I [kW/cm^2]$	65	65	1.6

Tabla 3. Valores estimados para la degradación de Rodamina 6G en fibra, preforma y película.

<i>Raíz</i>	<i>Fibra</i>	<i>Preforma</i>	<i>Película</i>
$\tau_1 [s]$	41.66	0.2569	0.6098
$\tau_2 [s]$	227.79	50.48	42.6273

Las raíces características del sistema de ecuaciones pueden ser encontradas mediante la sustitución de los parámetros de la Tabla 2 en la ecuación (15). Dos de estas raíces representan procesos rápidos que no pueden ser observados mediante las técnicas usadas en estos experimentos, por lo tanto, dos raíces son ignoradas. Las otras dos raíces representan los tiempos de vida de la Rodamina 6G en estas tres diferentes geometrías y están representadas en la Tabla 3. La variación entre los datos numéricos mostrados en la Tabla 3 corrobora las observaciones experimentales en las cuales la fibra óptica polimérica presenta menos degradación que la preforma y la película gruesa. Los tiempos de vida reportados en este trabajo son mucho mayores que los encontrados en la literatura que van de los milisegundos a los nanosegundos [35],[36],[27].

A pesar de que los tiempos de vida de la Rodamina 6G fueron estimados en diferentes entornos las observaciones reportadas por las referencias implicarían una degradación casi inmediata de las muestras. Las comparaciones mostradas entre los tiempos de vida sugieren un cambio en estabilidad de la Rodamina la manera en que se encuentra localizada en el sistema. En el caso de la fibra óptica se observa una mayor estabilidad que la reportada por otras fibras ópticas [37] esto posiblemente se deba al material en el cual está inmerso el pigmento, así como el hecho de que la distribución de la intensidad de bombeo dentro de la fibra hace que la intensidad de bombeo local en el revestimiento sea poco eficaz para generar su degradación ya que la intensidad en esta región es mucho menor que la transmitida por el núcleo. A pesar de ello, se puede afirmar que la fibra estudiada presenta una estabilidad relativamente alta en comparación con otras construcciones de fibra de bombeo a intensidades equivalentes [37].

La diferencia observada de un orden de magnitud refleja la importancia del material de alojamiento para la estabilidad bajo excitación. Tal estabilidad puede estar relacionada con problemas químicos o a la constricción mecánica del colorante en el nivel molecular, sin embargo se necesitan estudios adicionales para dilucidar los mecanismos reales que pueden dificultar o aumentar dicha estabilidad.

4.2 INTERACCIÓN ENERGÉTICA EN SISTEMAS CONTAMINADOS CON PIRROMETANO 567.

En el caso de los sistemas contaminados con pirrometano, estudiados en el presente trabajo las curvas obtenidas por los experimentos de absorción y fotoluminiscencia no son ajustables a exponenciales, como se observó en el caso de la Rodamina. Estas variables presentan un comportamiento casi constante en los primeros segundos del experimento dicho tiempo depende de la intensidad de excitación, después de este tiempo se tiene un comportamiento creciente para el caso de la absorción que podría ajustarse como exponenciales. Estos resultados parecen indicar que lo observado es el resultado acumulado de múltiples procesos. Una herramienta analítica que permite reproducir este efecto es la distribución Gamma que es una distribución de probabilidad continua con un parámetro α . Este modelo es una generalización del modelo Exponencial, y se utiliza comúnmente para representar el tiempo hasta que se produce determinado suceso [38].

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} t^{\alpha-1} e^{-t} dt \quad (16)$$

A menudo se usa el proceso de Poisson para modelar fallas en grandes sistemas donde por lo general, las fallas no son causadas por una razón específica, sino por fallas más al azar de la gran cantidad de componentes, lo que quiere decir para este caso es que t es distribuida de acuerdo a la variable aleatoria gamma con parámetros α y β si esta tiene la siguiente función de densidad de probabilidad (17).

$$f(t; \alpha, \beta) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} t^{\alpha-1} e^{-t\beta} \quad (17)$$

Con $t \geq 0$, $\alpha > 0$ y $\beta > 0$. Si el parámetro $\alpha = 1$, entonces la función de densidad de probabilidad representa una exponencial de decaimiento con parámetro β tal que se cumpla (18).

$$f(t, \alpha, \beta) \approx e^{-t\beta} \quad (18)$$

La interpretación de $1/\beta$ es el tiempo medio de espera para que ocurra el primer evento, y α es el número de eventos que se espera que ocurran. El parámetro α cambia la forma de la distribución y β^{-1} resulta ser es un factor de escala de la distribución de la probabilidad. En esta interpretación β es casi constante y α resulta ser un número relacionado con la intensidad incidente, la intensidad muy débil requiere un número grande y la intensidad elevada necesita un número pequeño ya que la transmitancia de las muestras estudiadas es resultado de la degradación acumulada del colorante (pirrometano), y es esta degradación la que se asocia con la distribución de Poisson, el ajuste realizado de los resultados experimentales no es directamente la función 18, sino su integral, la llamada función de distribución acumulada. Además, como los materiales estudiados tiene una transmitancia intrínseca, antes de ser dopados con el colorante, es necesario correr el cero de la función ajustada y también se debe introducir un factor de proporcionalidad, que corresponde con la absorción introducida por el colorante, que a su vez es dependiente de su concentración, en principio de forma lineal en la región de bajas concentraciones.

En la Fig. 45 se muestran con puntos los resultados experimentales de transmisión a 514 nm obtenidos al excitar la muestra de concentración 10×10^{-5} mol/L con cuatro diferentes potencias (0.5 mW, 2 mW, 5 mW y 10 mW) del láser a 405 nm, en la misma figura la línea sólida muestra los resultados de la simulación realizada en el programa Matlab al usar la distribución gamma. Para encontrar el mejor ajuste se propusieron valores aleatorios para los parámetros de la función. Uno de los parámetros se modificó haciendo un barrido, a cada uno de los resultados numéricos se le aplicó el método “chi cuadrado” que compara la distribución de los datos simulados con la distribución de los datos experimentales dando un número, se busca reducir este número mediante barridos cada vez más finos. Una vez que se ha optimizado el primer parámetro se procedió con el siguiente realizando el mismo proceso de forma recursiva para encontrar el mejor ajuste posible. Al momento de la escritura de la tesis este trabajo se encuentra en revisión para ser publicado como un artículo científico en una revista arbitrada internacional (Polymer Degradation and Stability).

Fig. 45 Transmisión de muestra de concentración 10×10^{-5} , excitada con láser 405 nm a diferentes potencias medido con láser Argón 514 nm.

4.3 INTERACCIÓN ENERGÉTICA EN SISTEMAS CON NANOPARTÍCULAS.

Para obtener los tiempos de vida de la fotoluminiscencia, mostradas en la Fig. 39, de las nanopartículas se hizo un ajuste de las curvas obtenidas experimentalmente a una exponencial empleando el software Matlab. De cada curva se obtuvo la exponencial característica con la forma (19).

$$f(\lambda) = Ae^{-t/\tau(\lambda)} \quad (19)$$

Donde A es la amplitud, λ representa la longitud de onda y τ es el tiempo de vida, la Fig. 46 presenta una comparación gráfica de los tiempos de vida por longitud de onda de las nanopartículas combinadas y sin combinar, la Fig. 46 a) muestra los tiempos de vida cuando la muestra se encuentra en solución. En la muestra con nanopartículas combinadas se observa un aumento en el tiempo de vida en las longitudes de onda mayores con respecto a los tiempos de vida de las muestras sin combinar, en 640 nm pasó de tener un tiempo de vida de 21.5 ns a 29 ns lo que implica un aumento del 26%.

La Fig. 46 b) muestra los tiempos de vida de las muestras en gota seca. En este caso se observa una disminución del tiempo de vida para las longitudes de onda menores y un incremento en las mayores. En la longitud de onda 525 nm en la muestra sin combinar el tiempo de vida fue de 6.7 ns mientras que en la muestra combinada el tiempo de vida fue de 3 ns, lo que representa una disminución del 55%. En la longitud de onda 640 nm pasó de 14.5 ns a 29.5 ns aumentando un 50%.

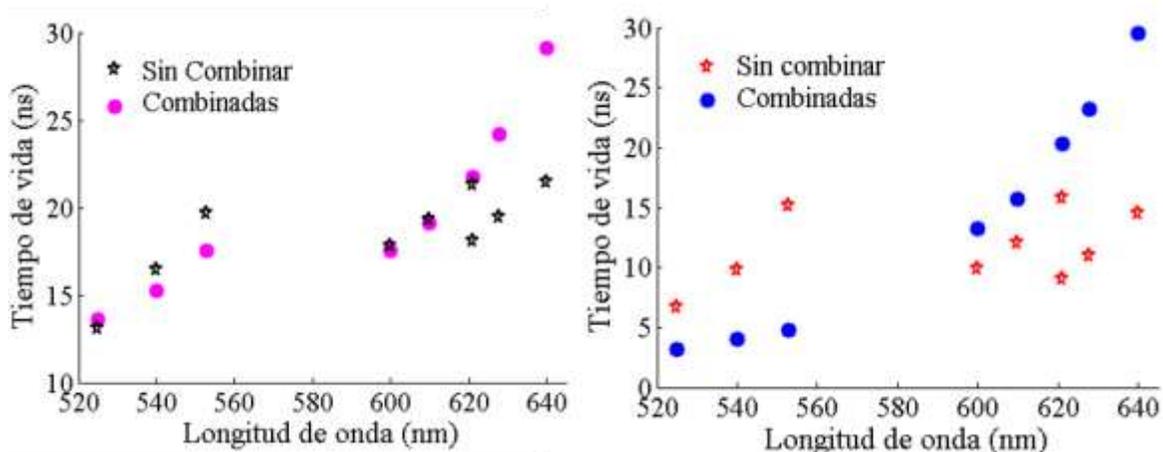


Fig. 46 a) Tiempo de vida de nanopartículas en solución. b) Tiempo de vida de nanopartículas en gota seca.

En la Fig. 47 se muestra la comparación en tiempos de vida dependientes de la longitud de onda cuando se varía la separación entre las nanopartículas.

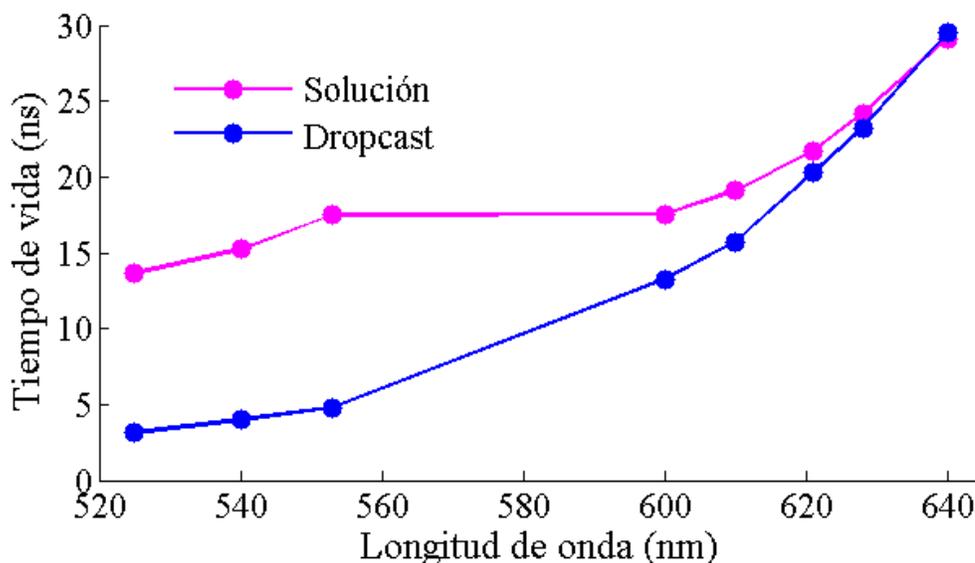


Fig. 47 Cambio de tiempo de vida en función de la separación entre nanopartículas

En resumen, tenemos tres tipos de observaciones; las relacionadas con el pigmento rodamina que muestran decaimiento con el tiempo y recuperación, un efecto como de histéresis, además de las observaciones señaladas, en el caso del pirrometano se muestra un efecto con la dosis de excitación que muestra un comportamiento altamente no lineal en la ecuación constitutiva y finalmente para las nanopartículas semiconductoras, se observa un control en la transferencia de energía como lo evidencian los resultados presentados.

La manera de estimar el radio de Förster de una distribución de nanopartículas es por medio de la integral de interacción que se obtiene de integrar la emisión y la absorción del material siguiendo el modelo propuesto por Förster.

El fenómeno al que se hace referencia se puede entender en los siguientes párrafos, el intercambio de energía entre sistemas ha sido reconocido por muchos años desde el reporte de Christiaan Huygens sobre relojes de péndulo que compartían un soporte común y que se sincronizaban por la diminuta energía que un péndulo convertía en vibración y la transfería, si estaba alineado adecuadamente, al segundo péndulo y de la misma manera de regreso, lo que terminaba en un par de relojes sincronizados por este intercambio de energía. En sistemas que absorben y emiten radiación un efecto similar ha sido identificado, de los muchos mecanismos que un sistema puede emplear para relajar su energía, uno es la transferencia de energía diferente a la emisión-absorción, por un proceso no radiativo llamado FRET transferencia de energía resonante de Förster, véase la Fig. 48. En virtud de que la razón de transferencia de energía es una función de la distancia entre el emisor y el receptor este mecanismo es usado de manera cotidiana para medir la distancia entre moléculas en sistemas biofísicos.

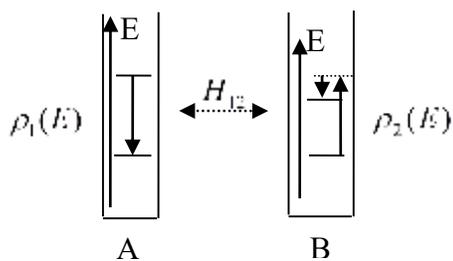


Fig. 48 Transferencia de energía resonante, sin la mediación de fotones, la energía puede ser transferida de A a B. El sistema de alta energía pierde energía (A) y el sistema de baja energía la obtiene (B). El proceso es altamente unidireccional debido a la rápida relajación de los estados vibrónicos en el estado B.

La expresión para determinar la rapidez de transferencia de energía en s^{-1} se obtiene al considerar dos sistemas con interacción, donde uno está excitado y el otro está en equilibrio y preguntamos qué tan rápido se puede transferir la energía entre ellos, suponiendo que la perturbación es independiente del tiempo y que solo se analizan los tiempos cortos. Como se

esperaría, sólo el caso $E_2 = E_1$ es de interés para entender el sistema estudiado, pero considerando el ensanchamiento en energía por relajación, la interacción con los reedores y la distribución natural del sistema de partículas, lo apropiado es una suma sobre todas las energías [39].

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |H_{21}|^2 \rho_2(E) \rho_1(E) dE \quad (20)$$

El término H_{21} es el elemento de matriz del Hamiltoniano de interacción entre los sistemas, considerado en este caso como la interacción dipolo-dipolo entre partículas, donde una de las partículas está emitiendo la energía y la otra la está absorbiendola, $\rho_2(E)$ es proporcional a los estados disponibles para la emisión y es proporcional al espectro de fluorescencia y $\rho_1(E)$ es proporcional a los estados disponibles para absorción o bien, al espectro de absorción, y produce la siguiente expresión (21).

$$k = \left(\frac{9000 \ln(10) \kappa^2 c^4 \phi}{128 \pi^5 n^4 N_A \tau} \right) |R|^{-6} \frac{\int F_1(\nu) \varepsilon_2(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int F_1(\nu) d\nu} \quad (21)$$

Donde $\kappa^2 = \langle \cos \theta - 3 \cos \alpha \cos \beta \rangle = 2/3$, y θ es el ángulo entre los dos dipolos involucrados desde el punto de observación; α y β son los ángulos que los dipolos de transición hacen con la recta que une las partículas, y R , la distancia entre los dos dipolos. ϕ y τ [s] son la eficiencia cuántica y el tiempo de vida de la fluorescencia sin transferencia de energía. F_1 es la amplitud del espectro de fluorescencia en cualquier tipo de unidades prácticas ya que se normaliza como se puede ver en el denominador. c [3E10 cm/s] es la velocidad de la luz, n es el índice de refracción, N_A es el número de Avogadro [mol^{-1}], $|R|$ es la magnitud de la distancia entre centros [cm] y ε_2 es el coeficiente de extinción molar en [$\text{mol/litro} \cdot \text{cm}$] [39].

La mayor parte de los términos se pueden combinar en un parámetro R_0 , el radio de Förster, que deja fuera solo el tiempo de vida de la fluorescencia y la distancia entre centro emisor y el centro absorbente y que finalmente produce la conocida expresión (22)

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{|R|} \right)^6 \quad (22)$$

Para el sistema propuesto el radio de Förster es de 8.299 nm. En estos cálculos el efecto de la fluorescencia y la absorción son los asociados con las partículas aisladas sin interacción que emiten y absorben la energía, obtenidas en ausencia de la transferencia de energía, usualmente se obtiene a pequeña dilución de los emisores y centros absorbentes, además de que cualquier efecto del índice de refracción se cancela, si se emplea el mismo solvente en ambos casos. El remanente n^4 aparece de la aproximación dipolar y debe tomar en consideración el ambiente local que rodea al emisor y al centro absorbente, cuando la transferencia de energía está teniendo lugar. En general la contribución de la constante dieléctrica local es mucho más complicada de determinar por lo que la simulación numérica puede guiar la selección de los parámetros.

Pasando por alto el hecho de que la transferencia de energía de Förster se calcula del traslape entre los espectros de emisión y de absorción entre los sistemas, es importante establecer que la transferencia de energía no involucra la emisión o la absorción de luz, esta ocurre entre estados con la misma energía.

Con estas ideas es posible estimar la probabilidad de FRET en los sistemas y juzgar la probabilidad de interacción entre niveles, que en este caso mostro que el recubrimiento de las nanopartículas es muy grande e impide que la interacción sea tan eficiente como se desearía.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 INTERACCIÓN ENERGÉTICA EN SISTEMAS CONTAMINADOS CON RODAMINA 6G.

El modelo introducido para analizar la respuesta fotoluminiscente de diferentes sistemas que presentan degradación bajo excitación óptica demuestra ser una herramienta valiosa para estudiar la forma en que las características de la matriz pueden potenciar o dificultar una estabilidad de los colorantes bajo interacción óptica específica. La aplicación del modelo propuesto para entender el comportamiento de una fibra luminiscente con un revestimiento contaminado con Rodamina muestra que el diseño y la construcción de esta fibra es más estable que otros diseños de fibra. La principal diferencia radica en la forma en la que la onda electromagnética interactúa con la Rodamina, cuando el pigmento es excitado directamente como en los casos de las películas, la luz genera una mayor degradación que la producida en

la fibra, esto es debido a que sólo la onda evanescente interactúa con el revestimiento que se contamina con rodamina, y dado que la intensidad asociada con la onda evanescente es mucho menor que la correspondiente a la radiación que viaja por el núcleo (transparente en el caso de la fibra estudiada), se logra un incremento en la vida útil del dispositivo. El modelo propuesto mostró ser también útil para estudiar los efectos del material de alojamiento (matriz) en la estabilidad de este colorante.

5.2 INTERACCIÓN ENERGÉTICA EN SISTEMAS CONTAMINADOS CON PIRROMETANO-567.

Los estudios con Pirrometano indican una diferencia importante en la interacción de fotones con el colorante asociados con la distribución de la radiación en el sistema en consideración y probablemente con la presencia de oxígeno en la vecindad del colorante. En este caso el comportamiento es complejo, pero parece que un modelo estadístico con la función gamma permite contabilizar la complejidad del proceso y predecir su comportamiento, en este caso también la colocación del colorante en el revestimiento de la fibra permite aumentar en varios órdenes de magnitud la estabilidad del colorante a la radiación.

5.3 INTERCAMBIO DE ENERGÍA ENTRE NANOPARTÍCULAS.

La fotoluminiscencia dependiente del tiempo para las muestras de gota seca presenta un comportamiento dependiente del tamaño de las nanopartículas semiconductoras; el tiempo de vida corto de fotoluminiscencia asociado con la transferencia de Förster tiene un valor de alrededor de 10 ns, y como se ha reportado, es independiente de la temperatura. La variación del decaimiento a tiempos cortos evidencia la transferencia de energía al aumentar la posibilidad de interacción entre nanopartículas. Es posible especular que se logra una transferencia de energía desde las partículas de menor tamaño a las de mayor tamaño.

La densidad de estados asociada con las nanopartículas, en este caso la distribución de tamaños de los nanocristales también cambia la interacción entre estos, conforme la distribución se hace más ancha, mayor es la posibilidad de transferencia de energía.

Las limitaciones experimentales hacen evidentes las restricciones para detectar este fenómeno, ya que las señales pequeñas son difíciles de detectar, y el ancho espectral del detector impide explorar las emisiones de baja energía.

La dinámica de los procesos se puede explorar analíticamente mediante la descomposición exponencial de las respuestas de los materiales a las excitaciones realizadas y mediante el ajuste de la función de densidad de probabilidad gamma a los resultados, como fue el caso de la rodamina y del pirrometano. La Rodamina 6G puede producir varios componentes exponenciales que necesitan interpretación, algunos pueden ser resultado del procedimiento

de medición y el segundo puede ayudar dando relaciones entre las variables como la constante dieléctrica local que define el proceso.

Con el uso de la espectroscopia de fotoluminiscencia de resolución temporal fue posible comparar la dinámica de la recombinación en nanocristales, a partir de soluciones diluidas, y de gota seca o de monocapas y la observación de un aumento de la recombinación no radiativa probablemente asociada con degradación o presencia de las partículas metálicas.

La variación de la constante de tiempo transitorio rápido a una temperatura fija, como función de la longitud de onda es considerable (de 10 a 40 ns) y al menos cualitativamente consistente con la superposición de la emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor.

5.4 CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de los fenómenos de transferencia de energía puede ser muy variados, involucra varios niveles de energía que a su vez pueden modificar el centro cromóforo como en la rodamina, interacciones estadísticas de fotones y ambiente local con especies químicas susceptibles a cambiar la estructura del cromóforo como en el pirrometano, hasta la interacción por tuneo cuántico entre estados que transportan la energía de manera selectiva.

El controlar estas transiciones para fines prácticos es altamente dependiente del interés en mente, en el caso de la estabilidad de los cromoforos se observó, por medio del control de la interacción electromagnética, un incremento de muchos órdenes de magnitud. En el caso de transportar la energía de un centro absorbente a un centro actuador, es necesario controlar el posicionamiento espacial para inducir las transiciones y posicionar la energía en el centro adecuado, este proceso requiere control en la fabricación de las estructuras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Morris and M. Pehnt, "Energy Transition. The German Energiewende," *Fundación Heinrich Böll, Berlin, Germany*. 2012.
- [2] J. A. Trainham, J. Newman, C. A. Bonino, P. G. Hoertz, and N. Akunuri, "Whither solar fuels?," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 3, pp. 204–210, 2012.
- [3] S. C. Roy, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. a Grimes, "Toward Solar Fuels : Photocatalytic Hydrocarbons," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1259–1278, 2010.
- [4] D. G. Nocera, "The artificial leaf," *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 5, pp. 767–776, 2012.
- [5] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito, "Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 567–576, 2015.
- [6] D. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, Tercera. Missouri: International Thomson Editores, 1998.
- [7] G. Schmid, *Nanoparticles from theory to application*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
- [8] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*. Oxford: Oxford University press, 1993.
- [9] P. Mulvaney, "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles," no. 12, pp. 788–800, 1996.
- [10] M. Hosokawa, K. Nogi, M. Naito, and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*. Oxford: Elsevier, 2007.
- [11] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of Semiconductor Devices*, Third. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [12] B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Second. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [13] B. Valeur, *Related Titles from WILEY-VCH Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications*, vol. 8. New York: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2001.
- [14] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edit. Baltimore, USA: Springer, 2006.
- [15] R. M. Williams, "Introduction to Electron Transfer," no. May 2007. 2007.
- [16] T. Förster, "Transfer Mechanisms of electronic excitation," *Discuss. Faraday Soc.*, no. 10, pp. 7–17, 1959.
- [17] A. R. Clapp, I. L. Medintz, and H. Mattoussi, "Förster Resonance Energy Transfer

- Investigations Using Quantum-Dot Fluorophores," vol. 20375, pp. 47–57, 2006.
- [18] J. R. Lakowicz, "Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications.," *Anal. Biochem.*, vol. 298, no. 1, pp. 1–24, 2001.
- [19] K. Aslan, I. Gryczynski, J. Malicka, E. Matveeva, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, "Metal-enhanced fluorescence: An emerging tool in biotechnology," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 16, no. 1 SPEC. ISS., pp. 55–62, 2005.
- [20] G. W. Crabtree and N. S. Lewis, "Solar energy conversion," no. March. pp. 37–42, 2007.
- [21] a Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [22] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 911–921, 2011.
- [23] A. Einstein, "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt," *Ann. Phys.*, vol. 322, no. 6, pp. 132–148, 1905.
- [24] W. Becker, *Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*. Berlin Heidelberg: Springer Series, 2005.
- [25] L. a. Deschenes and D. a. Vanden Bout, "Single molecule photobleaching: Increasing photon yield and survival time through suppression of two-step photolysis," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, pp. 387–395, 2002.
- [26] R. Zondervan, F. Kulzer, M. A. Kol'chenko, and M. Orrit, "Photobleaching of Rhodamine 6G in Poly(vinyl alcohol) at the Ensemble and Single-Molecule Levels," *J. Phys. Chem. A*, vol. 108, no. 10, pp. 1657–1665, 2004.
- [27] V. E. Korobov and A. K. Chibisov, "Primary processes in the photochemistry of rhodamine dyes," *J. Photochem.*, vol. 9, no. 4, pp. 411–424, 1978.
- [28] R. W. Sabnis, *Handbook of Fluorescent Dyes and Probes*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [29] G. Jones II, "Photochemical and lasing properties of pyrromethene dyes," *Proc. SPIE*, no. 4267, pp. 24–35, 2001.
- [30] M. D. Rahn, T. a King, a a Gorman, and I. Hamblett, "Photostability enhancement of Pyrromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers.," *Appl. Opt.*, vol. 36, no. 24, pp. 5862–5871, 1997.
- [31] A. Tyagi, D. del Agua, A. Penzkofer, O. García, R. Sastre, A. Costela, and I. García-Moreno, "Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in cross-linked silicon-containing organic copolymers," *Chem. Phys.*, vol. 342, no. 1–3, pp. 201–214, 2007.

- [32] J. H. Boyer, A. Haag, M.-L. Soong, K. Thangaraj, and T. G. Pavlopoulos, "Laser Action from 2,6,8-Trisubstituted-1,3,5,7-Tetramethyl-Pyrromethene-BF₂ Complexes: Part 2," *Appl. Opt.*, vol. 30, no. 27, p. 3788, 1991.
- [33] J. Banuelos Prieto, F. Lopez Arbeloa, V. Martinez Martinez, T. Arbeloa Lopez, and I. Lopez Arbeloa, "Structural and spectroscopic characteristics of Pyrromethene 567 laser dye. A theoretical approach," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 4247–4253, 2004.
- [34] R. Dorf and R. Bishop, "Mathematical Models of Systems," in *Modern Control Systems*, 12th ed., New Jersey: Pearson Education Inc, 2011, pp. 50–83.
- [35] L. a Deschenes and D. a. Vanden Bout, "Molecular Motions in Polymer Films near the Glass Transition: a Single Molecule Study of Rotational Dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 48, pp. 11978–11985, 2001.
- [36] A. Ramalingam, G. Somasundaram, S. Sathyabhama, P. K. Palanisamy, and V. Masilamini, "Laser gain studies of rhodamine 6G dye doped polymer laser," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 36, no. 6, pp. 310–313, 1998.
- [37] J. Peter, C. P. G. Vallabhan, P. Radhakrishnan, V. P. N. Nampoori, and M. Kailasnath, "Optics & Laser Technology ASE and photostability measurements in dye doped step index , graded index and hollow polymer optical fi ber," *Opt. Laser Technol.*, vol. 63, pp. 34–38, 2014.
- [38] D. C. Montgomery, *Applied Statistics and Probability for Engineers Third Edition*, Third Edit., vol. 37, no. 4. 2003.
- [39] W. Parson, *Modern Optical Spectroscopy*, vol. 53, no. 9. Seattle: Springer, 2007.