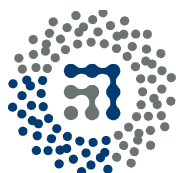


## **TRABAJO FINAL DE MASTER**

# **Propiedades ópticas de materiales híbridos ordenados: películas colorante/arcilla**

**Presentado por: Inés Temiño Gutiérrez**

**Realizado en: Grupo Espectroscopía Molecular  
Dpto. Química Física (UPV/EHU)**



**ZTF-FCT**

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología

**Bajo la dirección de: Virginia Martínez Martínez**

**Leioa, Junio 2014**



## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Departamento de Química Física de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) bajo la dirección de la Dra. Virginia Martínez-Martínez, a la que quiero agradecer todo el tiempo invertido y el apoyo prestado para llevarlo a cabo. También quiero agradecer a mis compañeras de laboratorio su rápida acogida, su disponibilidad para echar una mano o aconsejarme, y sobre todo su compañía, especialmente aquellos días que se hacen más largos.

Dar gracias a los Servicios Generales de la UPV/EHU (SGIKER) por las medidas de Análisis Elemental y Rayos-X, y al Departamento de Electricidad y Electrónica por las medidas de Perfilometría.

Finalmente, no puedo olvidarme de mis amigas de siempre, que estando lejos siempre se las apañan para que las sienta cerca, ni de aquellos con los que me he reencontrado cada fin de semana al volver a casa, por hacerme desconectar cuando más me hacía falta. A las nuevas amistades que me llevo en tan sólo un año de máster y de convivencia, deciros que me alegro de haber coincidido en este año de locos y espero que volvamos a encontrarnos pronto. Por último, gracias a mi familia y a Tomás, por vuestro apoyo incondicional y por escucharme cuando lo he necesitado.

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la intercalación del colorante Pironina-Y en películas de arcilla tipo esmectita, concretamente en Saponita, con el fin de desarrollar materiales híbridos ordenados susceptibles de presentar propiedades de interés para aplicaciones ópticas.

La elaboración de las películas de Saponita mediante la técnica *spin-coating* proporciona una distribución bidimensional ordenada de las láminas de arcilla. El colorante se incorpora en el espacio interlaminar de las películas de arcilla mediante un proceso de intercambio catiónico. El espesor de las películas de arcilla se analiza mediante perfilometría, mientras que la carga de colorante intercalada y el aumento del espacio interlaminar se estudia por análisis elemental y difracción de rayos-X, respectivamente.

Las propiedades fotofísicas del sistema PY/Sap se determinan mediante las espectroscopías de absorción y fluorescencia, cuya evolución con la concentración de colorante permite estudiar la agregación del mismo. El colorante se incorpora con una orientación preferencial respecto a la normal a la película, dando lugar a un material híbrido macroscópicamente ordenado con respuesta anisótropa a la luz linealmente polarizada.

Finalmente, se compara el comportamiento fotofísico de la PY adsorbida en Saponita y en Laponita, en particular el grado y tipo de agregación y cómo afecta a la eficiencia fluorescente del material, resultando más atractivas las películas confeccionadas con Saponita.

## ABSTRACT

In this work, the intercalation of Pyronin-Y dye into thin solid films of Saponite clays is studied with the goal of developing ordered hybrid materials with interesting properties for optical applications.

The elaboration of Saponite films by spin-coating procedure gives rise to a bidimensional organized distribution of the clay layers. The dye is incorporated in the interlayer space of the clay by a cation exchange process. The thickness of the clay films is analyzed by a profilometer, while the dye loading and the change in the size of the interlayer space is studied by elemental analysis and X-ray diffraction technique, respectively.

The photophysical properties of the PY/Sap system are analyzed by absorption and fluorescence spectroscopies at different dye loadings, which also allows studying the dye aggregation. The dye is distributed with a preferential orientation respect to the normal axis of clay films, providing a macroscopic ordered system which shows an anisotropic response to linearly polarized light.

Finally, the photophysical behavior of PY adsorbed in Saponite and in Laponite is compared, focusing on the extent and type of molecular aggregation and how it affects the fluorescence efficiency, being Saponite films the most attractive ones.

# Índice

---

|                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b>                                              | <b>1</b>  |
| 1.1. MATERIALES COLORANTE/ARCILLA (PY/SAP)                          | 1         |
| 1.2. AGREGACIÓN MOLECULAR                                           | 3         |
| 1.3. OBJETIVO                                                       | 5         |
| <b>2. METODOLOGÍA</b>                                               | <b>6</b>  |
| 2.1. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE ARCILLA               | 6         |
| 2.2. INTERCALACIÓN DEL COLORANTE                                    | 7         |
| 2.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES                                        | 7         |
| 2.4. PROCEDIMIENTO DE CÁLCULO DE LA $K_D$ Y ESPECTRO DE LOS DÍMEROS | 9         |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>                                    | <b>11</b> |
| 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS PY/SAP                        | 11        |
| 3.1.1. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS                                     | 11        |
| 3.1.2. CARGA DE COLORANTE EN LAS PELÍCULAS                          | 12        |
| 3.1.3. INTERCALACIÓN Y ORDEN INTERNO DE LAS PELÍCULAS               | 13        |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE LAS PELÍCULAS PY/SAP        | 14        |
| 3.2.1. CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE LAS PELÍCULAS                  | 14        |
| 3.2.2. ESTUDIO DE LOS DÍMEROS                                       | 17        |
| 3.2.3. ESTUDIO ANISÓTRÓPICO                                         | 19        |
| 3.3. COMPARACIÓN CON EL SISTEMA PY/LAP                              | 22        |
| <b>4. CONCLUSIONES</b>                                              | <b>26</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                                 | <b>27</b> |

## 1. INTRODUCCIÓN

Existe un gran interés hoy en día en el desarrollo de nuevos materiales multifuncionales con interesantes propiedades en los campos de la óptica y optoelectrónica, lo cual ha supuesto un gran impulso en el desarrollo de la “nanociencia” y en concreto de la “química de intercalación”. La combinación de componentes orgánicos e inorgánicos da lugar a los denominados sistemas *híbridos*. En general, se busca complementariedad, por un lado, de las propiedades ópticas, espectroscópicas y químicas de la molécula orgánica huésped, y por otro, de las características estructurales, mecánicas y térmicas del material inorgánico anfitrión [1] [2].

En particular para aplicaciones ópticas como láseres sintonizables en estado sólido [3] o células solares sensibilizadas [4], ha resultado de gran importancia el desarrollo de materiales basados en la encapsulación de moléculas fotoactivas, tales como colorantes orgánicos fluorescentes, en diferentes matrices inorgánicas [5]. Además, mediante la inmovilización de moléculas fotoactivas en matrices inorgánicas nanoestructuradas ordenadas es posible inducir una orientación preferencial de las especies embebidas. Con esto se pueden obtener materiales híbridos macroscópicamente ordenados que presenten propiedades ópticas no-lineales (NLO), lo cual ofrece la posibilidad de desarrollar guías de onda, generadores de segundo armónico, cristales dicroicos, etc. [6] [7].

En cuanto al material anfitrión, éste puede estar nanoestructurado en 1D (como nanotubos y sistemas con canales unidireccionales [8]), 2D (materiales laminares [9]) o 3D (materiales tipo zeolita con canales interconectados en las tres direcciones del espacio [10]). En el caso de sistemas nanoacanalados, ya sean canales interconectados o no, el tamaño de poro limita en gran medida el tipo de moléculas susceptibles de ser intercaladas. Esto se debe sencillamente al hecho de que sólo se pueden incorporar en el interior de los canales aquellas moléculas cuyo tamaño sea igual o inferior a éste. Sin embargo, gracias a la hinchabilidad de los sistemas bidimensionales laminares (como las arcillas empleadas en este proyecto), éstos permiten acomodar de forma reversible una gran diversidad de moléculas en su espacio interlaminar, independientemente de su tamaño [9] [11].

### 1.1. Materiales colorante/arcilla (PY/Sap)

El grupo de las arcillas es uno de los sistemas laminares inorgánicos más utilizados, en parte debido a su abundancia natural, bajo coste y alta capacidad adsorbente, una adsorción que ocurre principalmente mediante un mecanismo de intercambio catiónico. A esto se añade que es posible obtener sistemas nanoestructurados bidimensionales altamente ordenados mediante una sencilla elaboración de películas soportadas en portas de vidrio. Su posterior dopaje con diferentes moléculas orgánicas de interés posibilita la generación de materiales híbridos macroscópicamente ordenados, cuya importancia y aplicabilidad ya se ha comentado. [12]

En general, las arcillas son aluminosilicatos laminares formados por capas tetraédricas (T) y octaédricas (O), de composición  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{MgO}$  respectivamente, las cuales se disponen en estructura TOT (Figura 1.1). La sustitución isomórfica del  $\text{Si}^{4+}$  de las capas T y/o del  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  en las capas O por otros elementos metálicos de menor valencia hace que las láminas tengan carga negativa neta. Esto es compensado por cationes inorgánicos intercambiables (generalmente hidratados) en la superficie de las láminas de arcilla, lo cual permite su apilamiento paralelo, confiriendo una estructura tactoidal al material. [13]

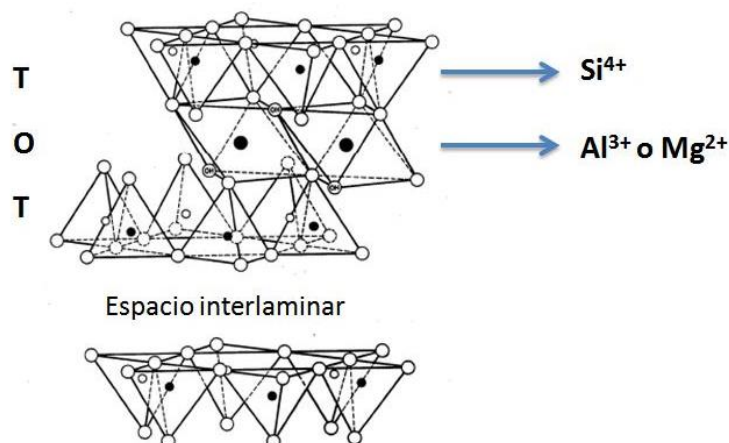


Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura TOT de una lámina de arcilla.

En particular, en este trabajo la arcilla que se utiliza como material anfitrión es la Saponita (Sap). La Saponita es una arcilla trioctaédrica tipo esmectita, cuya fórmula estructural es  $[\text{Si}_{8-x}]^T[\text{Mg}_6]^O\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  [14] y está caracterizada por una capacidad de intercambio catiónico, CEC, número de miliequivalentes de cationes intercambiables presentes en cada 100 gramos de arcilla, de 56.8 meq/100 gr. La mayor parte de la carga se debe a sustituciones del silicio tetraédrico por aluminio, esto es, en las capas T. Al final del trabajo se comparan resultados con el uso de la arcilla Laponita (Lap), que es una arcilla sintética con fórmula estructural  $[\text{Si}_8]^T[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x]^O\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  [15] y presenta un CEC de 73.3 meq/100 gr. La principal diferencia con la Saponita es que las sustituciones son de Mg por Li, es decir que la carga de las láminas de arcilla se encuentra en la capa O, en vez de en la capa T, más externa.

Por otra parte, el colorante que se ha utilizado en este trabajo como molécula fotoactiva huésped es Pironina-Y (PY), con una estructura derivada del anillo xanteno de dimensiones moleculares  $13.7\text{\AA} \times 6.2\text{\AA} \times 3.2\text{\AA}$  (eje principal, eje menor y espesor, respectivamente, Figura 1.2). Este colorante se emplea en una técnica histoquímica de tinción, el procedimiento estandarizado Verde de Metilo-Pironina Y, que permite distinguir el ADN del ARN simultáneamente [16]. Además se caracteriza por su color rosa brillante y por presentar fluorescencia verde con un rendimiento cuántico alto ( $\phi_f = 0.66$  en etanol).

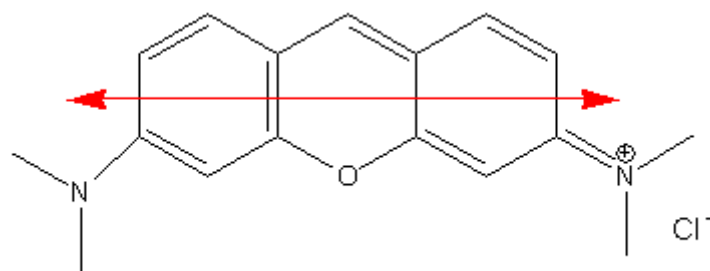


Figura 1.2. Estructura de la molécula de colorante Pironina-Y,  $C_{17}H_{19}ClN_2O$ , donde la flecha roja indica la orientación de su momento dipolar de transición.

La intercalación de moléculas de colorantes orgánicos entre las láminas de arcilla ocurre mediante un mecanismo de intercambio catiónico [9] [13], y puede ser estudiada desde un punto de vista espectroscópico tanto en suspensiones acuosas como en películas delgadas (estado sólido) [11] [14]. En este caso trabajaremos con películas PY/Sap a distintas cargas de colorante.

## 1.2. Agregación molecular

El colorante utilizado es un derivado del xanteno, el cual tiende a agregarse fácilmente, tanto en disolución como cuando se encuentra adsorbido en una superficie, debido a elevadas concentraciones locales [17] [18]. En general esto limita su uso en aplicaciones que requieren materiales ópticamente densos. Esta agregación de las moléculas de colorante afecta a las propiedades fotofísicas de sus monómeros debido al acoplamiento coherente de los excitones moleculares (interacción dipolo-dipolo intermonomérica en el dímero) [19]. Así, por encima de una cierta concentración de colorante, se producen cambios espectroscópicos importantes, tanto en absorción como en fluorescencia [20]. Típicamente en los espectros de absorción se observan desviaciones de la ley de Beer, y aparece el denominado efecto metacrómico, que consiste en la pérdida parcial de la banda principal de absorción y la aparición de nuevas bandas de absorción a mayores energías.

La agregación molecular da lugar a dímeros, e incluso a agregados superiores si la concentración es suficientemente alta. En una primera etapa de agregación (es decir, a concentraciones moderadas) los dímeros se encuentran en equilibrio con los monómeros. La proporción en que se encuentran cada una de las especies moleculares dependerá de las constantes de agregación y de la concentración analítica del colorante.

Las moléculas pueden disponerse en diferentes geometrías, representadas en la Figura 1.3-Izquierda [11], lo cual determina el desdoblamiento de los niveles excitados y por tanto los espectros de absorción y emisión. En este sentido existen principalmente dos tipos de dímeros, tipo-H y tipo-J, los cuales se diferencian en la geometría de disposición de las moléculas y pueden distinguirse espectroscópicamente:

- En los dímeros-H los monómeros se disponen en planos paralelos sin desplazamiento de los centros, en una configuración tipo *sándwich*, y se caracterizan por presentar una banda de absorción a mayores energías respecto del monómero (caso A). En principio, es una especie



no deseable debido a que normalmente no es fluorescente y además desactiva la emisión del monómero, disminuyendo así significativamente el rendimiento cuántico y los tiempos de vida fluorescentes de las muestras.

- En los dímeros-J los monómeros están en disposición *cabeza-cola* (caso B) en un mismo plano (son coplanares), y sus espectros de absorción presentan una banda a menores energías que la del monómero. Pueden ser potencialmente fluorescentes de acuerdo con la Teoría de Excitones [19], y presentar bandas de emisión a longitudes de onda más altas que las de los respectivos monómeros.

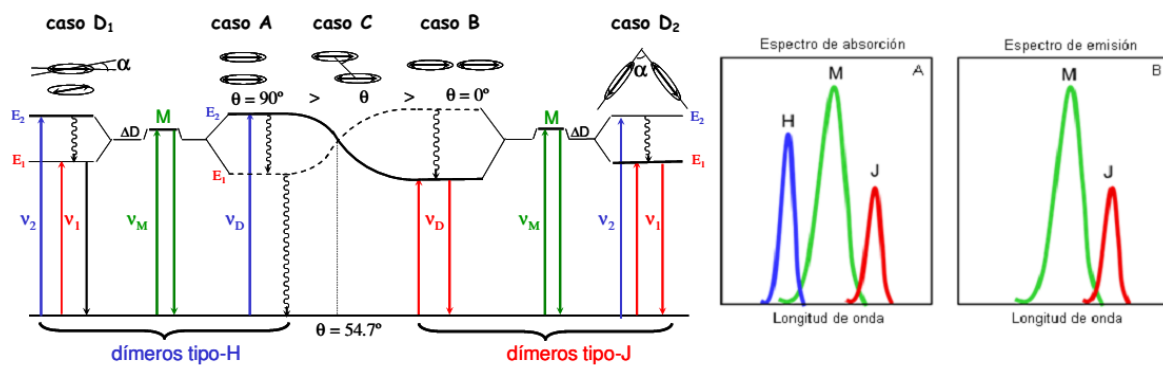


Figura 1.3. Izquierda: Desdoblamiento de los niveles de energía excitados para diferentes geometrías del dímero. Derecha: Bandas típicas de absorción y emisión de los dímeros tipo-H y tipo-J, respecto del monómero (M).

Estos son los casos extremos, con geometrías ideales, pero también pueden darse configuraciones intermedias o mixtas:

- Dímero coplanar desplazado (caso C). Corresponde al caso A pero con un desplazamiento de los anillos cromofóricos a lo largo del plano ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ). En este caso, el dímero presentará una única banda-H o banda-J según el valor del ángulo  $\theta$  sea mayor o menor, respectivamente, de  $54.7^\circ$ .
- Casos D: En todos los casos anteriores, el dímero presenta una única banda de absorción que puede estar situada a mayor o menor energía que la banda del monómero. En cambio en las geometrías que impliquen un giro entre los momentos dipolares de los monómeros, el espectro de absorción de dímero presenta dos bandas de absorción, una a mayores (banda-J) y otras a menores (banda-H) longitudes de onda.
  - Caso D1: dímero sándwich girado ( $\theta = 90^\circ$  y  $\alpha \neq 0^\circ$ ). El espectro de absorción presentará una banda-H más intensa que la banda-J y la emisión fluorescente de este dímero sería pequeña debido a la baja probabilidad de transición radiante desde el primer nivel excitado.
  - Caso D2: dímero cabeza-cola girado ( $\theta = 0^\circ$  y  $\alpha \neq 0^\circ$ ). La banda-J será más intensa que la banda-H y el dímero es potencialmente fluorescente.

### 1.3.Objetivo

El objetivo primordial es obtener un sistema ordenado con alta densidad óptica en estado sólido, de gran interés para aplicaciones tecnológicas basadas en propiedades ópticas no-lineales (por ejemplo, dobladores de frecuencia o filtros dicróicos). En el presente trabajo se estudia el material híbrido fotoactivo basado en la intercalación de colorante en películas de arcilla, en particular nos centramos en la adsorción de la Pironina-Y (PY) en el espacio interlaminar de la Saponita (Sap) a distintas concentraciones de colorante.

Con esto se pretende no sólo obtener una disposición preferencial ordenada del colorante en las películas de arcilla, sino también, con la encapsulación de las moléculas fotoactivas en un ambiente más rígido, se espera inhibir o reducir al menos en parte los mecanismos de desactivación no-radiante, y así obtener un aumento de su capacidad fluorescente. Por último se persigue aumentar considerablemente la termo- y foto-estabilidad del colorante, gracias a la protección que le proporciona la matriz inorgánica de arcilla.

Las películas de Sap se prepararon mediante la técnica de recubrimiento por giro o *spin-coating*. Posteriormente, la intercalación del PY fue llevada a cabo por inmersión de las películas en disoluciones adecuadas de colorante. La caracterización del contenido de colorante adsorbido se determinó por análisis elemental CHN. Por otro lado, el incremento del espacio interlaminar en las películas de arcilla por la presencia del colorante se estudió haciendo uso de la difracción de rayos-X. Mediante técnicas de espectroscopía, en concreto absorción UV-Vis y fluorescencia, se determinaron las características fotofísicas que presenta el colorante intercalado en la arcilla. A partir de la evolución de la absorción con la carga de colorante se hizo posible la determinación de la constante de dimerización y el cálculo del espectro del dímero. Por último, mediante la respuesta anisótropa del colorante a la luz linealmente polarizada se pudo determinar la orientación preferencial de las moléculas respecto a la normal a las láminas de arcilla.

Adicionalmente, en esta memoria se compara el comportamiento fotofísico de este colorante (PY) en otro tipo de arcilla, la Laponita, en particular se considera el grado de agregación y tipo de agregados, que afecta notablemente a las propiedades espectroscópicas. En relación con el sistema PY/Lap, el cual había sido estudiado anteriormente en el grupo [21], se ha comprobado que en Saponita las moléculas de colorante sufren en menor medida la agregación molecular y su eficiencia fluorescente se ve menos reducida con la carga de colorante intercalado. Además, la PY en películas de Sap forma agregados tipo-J, dando lugar a nuevas bandas desplazadas al rojo respecto al monómero, mientras que en Lap los agregados son principalmente de tipo-H, no fluorescentes y desactivadores de la fluorescencia.

## 2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan los aspectos experimentales más relevantes, tanto la preparación de las películas de Saponita (Sap) soportadas en portas de vidrio y el posterior proceso de intercalación de las moléculas de colorante PY, como las técnicas instrumentales empleadas para la caracterización de las películas colorante/arcilla. Esto incluye por un lado, las técnicas de perfilometría, análisis elemental y difracción de rayos-X, por otro lado, las espectroscopías de absorción y fluorescencia, útiles para estudiar las propiedades fotofísicas del colorante adsorbido, y finalmente, la utilización de luz linealmente polarizada para la determinación de la orientación de dichas moléculas entre las láminas de arcilla. Por último, se describe el procedimiento de cálculo de la constante de dimerización y el espectro de absorción del dímero.

### 2.1.Preparación de las películas delgadas de arcilla

Como se ha comentado anteriormente, la arcilla que se utiliza en el presente trabajo es la Saponita (Sap), una esmectita trioctaédrica cuya carga negativa superficial se debe a la sustitución de los cationes  $\text{Si}^{4+}$  de la capa tetraédrica por  $\text{Al}^{3+}$ . La arcilla, suministrada por Clay Minerals Society (USA), fue tratada [14] para ser sódica ( $\text{Na}^+$  como único catión intercambiable) y lograr un tamaño de partícula inferior a  $0.2\ \mu\text{m}$ , lo cual permite obtener suspensiones estables y transparentes, con baja dispersión de la luz visible. Además, la Saponita presenta bajo contenido de hierro [22], el cual es un desactivador de la emisión fluorescente de muchos compuestos orgánicos aromáticos, entre los que se encuentran los colorantes orgánicos fluorescentes. Esta arcilla dispone de una capacidad de intercambio catiónico, CEC (en inglés, Cation Exchange Capacity), de  $56.8\ \text{meq}/100\ \text{gr}$  [14].

La preparación de las películas de Sap soportadas en portas de vidrio se llevó a cabo mediante la técnica de recubrimiento por giro, *spin-coating*, (BLE spinner, modelo Delta 10) [12]. El equipo consta de un disco giratorio cuya velocidad de giro y aceleración pueden ser controladas. El espesor final de la película viene gobernado por estas condiciones del proceso de *spin-coating*, y también depende de la viscosidad de la suspensión madre de arcilla.

Así, se preparó una suspensión en agua de Sap al 2% en peso, concentración óptima para obtener suspensiones estables y con cierta viscosidad, la cual se mantuvo en agitación magnética durante 4 días. A continuación, se extendió homogéneamente dicha suspensión de Sap sobre un porta de vidrio y se realizó el proceso de *spin-coating* en dos etapas consecutivas: la primera etapa a 500 rpm durante 30 s y la segunda etapa a 2500 rpm durante 60 s [11]. De esta manera se consigue obtener de forma reproducible películas de Sap de espesor controlado y además eliminar parte del disolvente por rotación. En nuestro caso este proceso se repitió dos veces sobre cada porta, para conseguir películas de mayor espesor. Finalmente, para el completo secado de las películas de arcilla, se introdujeron en una estufa (Heraeus Instruments, modelo UT 6) a  $50\text{--}55^\circ\text{C}$  durante una noche.

## 2.2. Intercalación del colorante

El colorante utilizado, Pironina-Y (PY), fue suministrado por Acros Organics y utilizado sin purificación extra. Se prepararon disoluciones de concentraciones comprendidas entre  $10^{-5}$  M y  $5 \cdot 10^{-4}$  M, en mezcla agua (Milli Q)/etanol (Merck, grado PA) de fracción molar 0.5, lo cual corresponde a una relación agua/etanol en volumen 1/3 aproximadamente. Para evitar su fotodegradación, las disoluciones de colorante se guardaron en oscuridad.

El colorante se intercaló mediante la inmersión de las películas de arcilla (una vez secas) en cubetas de tinción en las respectivas disoluciones de colorante a distintos tiempos. En este sentido, el alto tamaño del catión de sodio hidratado facilita la accesibilidad del espacio interlaminar de la arcilla y favorece la adsorción de moléculas orgánicas por intercambio. La cantidad de colorante intercalado depende de la concentración de la disolución y del tiempo de inmersión de las películas, el cual se controló variando de minutos y horas a incluso días. Una vez alcanzado el tiempo de inmersión deseado, se extrajeron las películas y se lavaron con etanol para eliminar los restos de colorante adsorbidos en la superficie externa de la película y así mantener únicamente el colorante en el espacio interlaminar de las películas de Sap. Por último, se secaron durante al menos una noche a 50-55°C y finalmente se almacenaron en oscuridad para evitar la descomposición del colorante a la espera de su caracterización. [11]

## 2.3. Técnicas instrumentales

Para el estudio de las películas colorante/arcilla se emplearon varias técnicas instrumentales. La caracterización de películas con y sin colorante adsorbido se hizo mediante perfilometría, análisis elemental y difracción de rayos-X.

- El espesor de la película, en el centro y en el borde del porta de vidrio, se obtuvo mediante la técnica de perfilometría (Alpha-step D-100). Para ello, se hizo una hendidura en cruz con un objeto punzante para generar un perfil.
- La técnica de análisis elemental CHN (Euro EA 3000 Series Elemental Analyser, del servicio SGIKER de la UPV/EHU) proporciona datos cuantitativos de la materia orgánica presente en el sistema colorante/arcilla, lo cual permitió calcular la carga de colorante adsorbido en la arcilla.
- Mediante la técnica de difracción de rayos-X, DRX, se estudió como variaba la distancia interlaminar de las láminas por la presencia del colorante. Los difractogramas se registraron en un difractómetro Philips PW 1710 del Servicio General de la UPV/EHU (SGIKER). Para aumentar la resolución de los difractogramas, el barrido se realizó en un intervalo de ángulos entre 2° y 20°, intervalo en el que se encuentra la señal de difracción del plano 001. La posición de dicha señal proporciona el valor del espaciado interlaminar de forma aproximada, puesto que informa de la periodicidad de apilamiento de las láminas.

Por otro lado, las propiedades fotofísicas de las películas PY/Sap y la caracterización de las especies de colorante adsorbido (monómero y agregados) se estudiaron por espectroscopía de absorción y fluorescencia. La orientación preferencial de las moléculas de colorante intercaladas se obtuvo mediante la respuesta anisótropa de las películas a la luz linealmente polarizada.

- Los espectros de absorción UV/Vis se registraron a temperatura ambiente usando un espectrofotómetro de doble haz Varian (modelo CARY 4E) en modo transmitancia. De este modo la absorción se determina a partir de la pérdida de luz transmitida respecto del haz de referencia. Se realizó un barrido de 350 a 700 nm a una velocidad de barrido de 600 nm/s.
- Los espectros de fluorescencia se registraron a temperatura ambiente con un fluorímetro SPEX (modelo Fluorolog 3-22) en configuración frontal (*Front Face*), lo cual significa que se mide la emisión de la misma cara de la muestra que es iluminada por el haz de excitación. Esto se consigue mediante un sistema de espejos del que dispone el fluorímetro, el cual permite registrar la señal emitida a un ángulo de 22.5° respecto al haz de excitación. Los espectros de emisión se registraron en el intervalo de 530 a 750 nm a una longitud de onda de excitación de 520 nm. La anchura utilizada en las rendijas de excitación y emisión fue 5 y 3 nm, respectivamente.
- Los espectros de absorción con luz polarizada fueron registrados incorporando en el espectrofotómetro un polarizador Glan-Thompson, que proporciona una luz polarizada linealmente con alta eficiencia en la región de trabajo, inmediatamente antes de que el haz incidente llegue a la muestra. Además se colocó un despolarizador después de la muestra para evitar la influencia de los elementos ópticos del espectrofotómetro a la polarización. Tal como se muestra en la Figura 2.1, se registraron espectros de absorción tanto para luz polarizada en el plano vertical (eje-Y) como para luz polarizada horizontalmente (eje-X) para distintas orientaciones de la muestra respecto a la dirección del haz incidente (eje-Z). Así, para polarización V y H, se modificó el ángulo  $\delta$  formado entre la normal a la película (eje-z) y el haz incidente (eje-Z) entre 0 y 50° girando la muestra a lo largo de su eje vertical (eje-y).

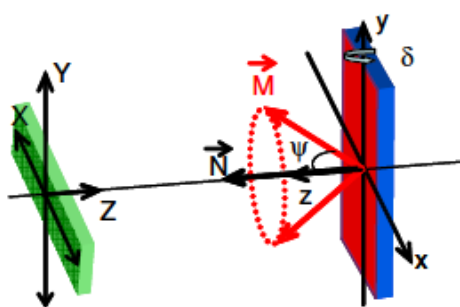


Figura 2.1. Montaje experimental para el registro de espectros de absorción con luz polarizada para diferentes ángulos  $\delta$  de orientación de la muestra

La razón dicróica,  $D_{HV}$ , se define como la relación de absorbancias para luz incidente polarizada horizontal y verticalmente ( $A_{H,\delta}$  y  $A_{V,\delta}$ , respectivamente), y se correlaciona con el ángulo  $\delta$  de giro de la película (variable experimental) mediante la expresión [23]:

$$D_{HV}(\delta) = \frac{A_{H,\delta}}{A_{V,\delta}} = 1 + \frac{2 - 3 \sin^2 \psi}{\sin^2 \psi} \cdot \sin^2 \delta \quad (1)$$

donde  $\psi$  es el ángulo formado entre el momento dipolar del colorante con la normal a la película de arcilla.

Por lo tanto, mediante la representación de  $D_{HV}$  frente a  $\sin^2 \delta$ , y haciendo un ajuste lineal, se puede deducir el ángulo  $\psi$  de inclinación de las moléculas de colorante adsorbidas entre las láminas de arcilla respecto a la normal a las mismas [11].

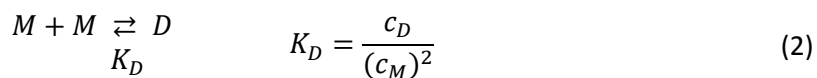
Con este tipo de medidas se pretende evidenciar la respuesta anisótropa de las películas colorante/arcilla ante luz incidente polarizada en planos ortogonales, y con ello cuantificar la orientación preferencial de las moléculas de colorante intercaladas. Sin embargo, antes de trabajar con los espectros recogidos experimentalmente, es preciso tener en cuenta y corregir los cambios en la respuesta del instrumental para la distinta polarización de la luz así como debido a la rotación de la muestra (variaciones en el camino óptico y reflexiones producidas). Esto es posible mediante un factor isotrópico que se ha obtenido mediante el registro de los espectros de absorción de una muestra isotrópica (disolución de PY en cubeta plana de cuarzo de 1 mm de espesor) en las mismas condiciones de polarización y orientación que las películas.

## 2.4.Procedimiento de cálculo de la $K_D$ y espectro de los dímeros

La caracterización espectroscópica de los dímeros de las moléculas de PY en las películas de Saponita requiere conocer sus espectros de absorción. Sin embargo, estos no pueden registrarse de forma directa debido a la contribución del monómero en equilibrio con ellos. Si recurrimos a aumentar la concentración de colorante para reducir la presencia de monómero, entonces se favorece la de agregados superiores.

En esta sección se describe un cálculo matemático para determinar la constante de formación ( $K_D$ ) y el espectro de absorción de los dímeros ( $A_D(\lambda)$ ) a partir de los espectros de absorción obtenidos experimentalmente a concentraciones moderadas. En estas condiciones se puede asumir que el espectro de absorción tan sólo tiene la contribución debida al monómero y la de los posibles dímeros, pero no hay agregados superiores. En particular, empleamos un método que se basa en la evolución registrada en los espectros de absorción con la concentración relativa de colorante, una vez conocido el espectro del monómero ( $A_M(\lambda)$ ). [11] [24]

Así, el equilibrio que define la formación de dímeros y su constante de dimerización,  $K_D$ , viene dado por:



donde  $c_M$  y  $c_D$  son las concentraciones de monómeros y dímeros en equilibrio, respectivamente.

Si  $x$  es la fracción molar de monómero, las concentraciones en equilibrio pueden ser escritas de la forma:

$$c_M = c_o \cdot x \quad y \quad c_D = c_o \cdot (1 - x)/2 \quad (3)$$

siendo  $c_o$  la concentración analítica del colorante. Entonces la constante de dimerización se define:

$$K_D = \frac{1 - x}{2 c_o x^2} \quad (4)$$

Por otra parte, el valor  $x$  está a su vez relacionado con las absorbancias ( $A$ ) de las muestras. Aplicando la ley de Lambert-Beer a cualquier longitud de onda ( $\lambda$ ) del espectro de absorción, se deduce:

$$\frac{A(\lambda)}{c_o \cdot l} = \varepsilon(\lambda) = \varepsilon_M(\lambda) \cdot x + \varepsilon_D(\lambda) \cdot (1 - x) \quad (5)$$

donde  $\varepsilon(\lambda)$ ,  $\varepsilon_M(\lambda)$  y  $\varepsilon_D(\lambda)$  representan la absorción molar aparente de la muestra, la del monómero libre y la del monómero formando parte del dímero, respectivamente. El espectro del monómero,  $\varepsilon_M(\lambda)$ , se obtiene experimentalmente en concentraciones muy diluidas de colorante, donde la agregación molecular es despreciable. En este caso  $x = 1$  y  $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_M(\lambda)$ .

En primer lugar, se calcula para cada muestra el factor de normalización de la concentración,  $\sigma$ , que representa la relación entre la concentración de colorante en la muestra,  $c$ , y la de referencia,  $c_o$ , definida como la concentración de la película más diluida:

$$c = \sigma \cdot c_o \quad (6)$$

Dicho factor  $\sigma$  se puede determinar experimentalmente mediante el área de absorción bajo la curva de cada muestra entre la de dicha referencia (área del espectro de absorción de la muestra más diluida donde sólo se registra el monómero de colorante).

$$\sigma = \text{area}/\text{area}_o \quad (7)$$

Esta ecuación considera que la probabilidad de absorción (o fuerza de oscilador) del colorante es independiente de su estado de agregación, es decir que la capacidad de absorción del monómero en el dímero es la misma que la del monómero libre.

A continuación, combinando las ecuaciones anteriores, se determina el valor de  $K_D$  a partir de un ajuste no-lineal del espectro de absorción normalizado,  $A(\lambda)/\sigma$ , frente a  $\sigma$  de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{A(\lambda)}{\sigma} = [A_M(\lambda) - A_D(\lambda)] \frac{\sqrt{1 + 8K_D\sigma} - 1}{4K_D\sigma} + A_D(\lambda) \quad (8)$$

minimizando la desviación de la curva teórica respecto de los datos experimentales. El cálculo se realiza de forma simultánea para varias  $\lambda$  empleando el programa informático Origen 7.0.

Una vez determinado el valor de  $K_D$  se puede obtener la fracción molar de monómero,  $x$ , de cada muestra mediante la expresión reconvertida:

$$K_D = \frac{1 - x}{2 \sigma x^2} \quad (9)$$

Finalmente, se obtiene el espectro del dímero, una vez conocido el espectro de absorción del monómero,  $A_M(\lambda)$ , mediante la ecuación redefinida como:

$$\frac{A(\lambda)}{\sigma} = A_M(\lambda) x + A_D(\lambda) (1 - x) \quad (10)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos en el estudio de las películas de Saponita con intercalación de Pironina-Y a distintas cargas de colorante.

En primer lugar, empleando distintas técnicas como la perfilometría, el análisis elemental y difracción de rayos-X, se caracterizan el espesor de las películas y la intercalación del colorante en el espacio interlaminar de las películas PY/Sap.

Posteriormente, se caracterizan fotofísicamente las películas PY/Sap a distintas cargas de colorante mediante espectroscopía de absorción y fluorescencia. A través de un ajuste no-lineal se calcula la constante de formación de los dímeros y su espectro de absorción. Además, la orientación preferencial de las moléculas de colorante se obtiene mediante la respuesta anisótropa a la luz linealmente polarizada.

Finalmente, se comparan algunos de los resultados obtenidos con las propiedades fotofísicas del mismo colorante intercalado en películas de arcilla tipo Laponita.

#### 3.1. Caracterización de las películas PY/Sap

En esta sección se estudia el espesor de las películas y la cantidad de colorante intercalada en la película, así como el aumento del espacio interlaminar antes y después de la intercalación del colorante.

##### 3.1.1. Espesor de las películas

Por medio del perfil de intensidad proporcionado por el perfilómetro se obtiene el espesor de la película de Saponita preparada por *spin-coating*. Hay que tener en cuenta que, utilizando esta técnica, el espesor depende de la viscosidad de la suspensión de arcilla y de las condiciones de rotación. Dado que es la fuerza centrífuga la responsable del espesor final de la película, se ha medido tanto en el centro de la misma como en los bordes del porta (mayor radio y por tanto mayor fuerza centrífuga).

Sin embargo, como se muestra en la Figura 3.1, el perfil de alturas revela que el grosor en el centro y en los bordes es muy similar en ambos casos, de aproximadamente 100 nm. Entendemos que esto se debe a la baja viscosidad de la suspensión de arcilla utilizada, lo cual ha dado lugar a películas de espesor homogéneo en todo el porta. En cualquier caso, la caracterización espectroscópica (sección 3.2) se realizó de forma sistemática en el centro de la película.



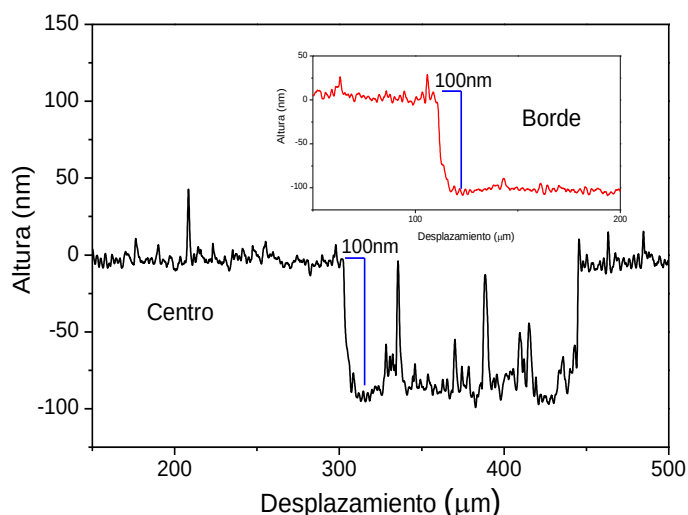


Figura 3.1. Perfiles obtenidos en el centro y en el borde de la película de Saponita mediante perfilometría.

### 3.1.2. Carga de colorante en las películas

Como se ha descrito en el apartado 2.2, el proceso de intercalación del colorante PY en las películas de Sap se llevó a cabo mediante la inmersión de las películas de arcilla en disoluciones de dos concentraciones diferentes a distintos tiempos de inmersión. En este apartado queremos determinar la cantidad de colorante intercalado en cada caso, variando la concentración de la disolución y sobre todo el tiempo de inmersión.

La capacidad de intercambio catiónico, CEC, es el parámetro más utilizado en arcillas para cuantificar la intercalación. Este parámetro refleja la proporción de cationes de colorante intercambiados sobre el total de cationes de sodio intercambiables (que para Sap es 56.8 meq/100 gr). Mediante análisis elemental CHN se ha cuantificado la presencia de materia orgánica (%C) adsorbida en las películas de Sap para las muestras de mayor carga de colorante (tiempo de inmersión igual o mayores a 2h en disolución  $5 \cdot 10^{-4}$  M) para minimizar el error experimental y se ha escalado el resultado de acuerdo con el área bajo la curva del espectro absorción de las demás muestras más diluidas, asumiendo de nuevo que la probabilidad de absorción del colorante es independiente de su estado de agregación.

Como se refleja en la Tabla 3.1, este valor oscila desde un 0.9% CEC en la muestra más diluida hasta un máximo de 32% CEC, que puede considerarse como una película saturada en colorante, puesto que al aumentar el tiempo de inmersión de forma considerable, el espectro de absorción permanecía constante tanto en su intensidad como en su forma.

Tabla 3.1. Resultados de %CEC obtenidos mediante análisis elemental de las muestras de PY/Sap.

| $t_{\text{imm}}$ | 12min | 30min | 2h  | 5h  | 8h | 16h | 49h | 2h* | 24h* |
|------------------|-------|-------|-----|-----|----|-----|-----|-----|------|
| %CEC             | 0.9   | 1.7   | 3.7 | 6.6 | 10 | 20  | 22  | 31  | 32   |

En todos los casos las películas fueron inmersas en disoluciones de colorante PY en agua/etanol de concentración  $10^{-5}$  M, salvo las muestras marcadas con \*, que se empleó una disolución más concentrada ( $5 \cdot 10^{-4}$  M).

Hay que decir que para tiempos de inmersión superiores a 16h en disoluciones de colorante  $10^{-5}$  M, no se logra un aumento gradual de la cantidad de colorante intercalado ya que empieza a establecerse un equilibrio entre la concentración de colorante en la disolución y en la película. Por ello, es necesario utilizar disoluciones de colorante más concentradas ( $5 \cdot 10^{-4}$  M).

### 3.1.3. Intercalación y orden interno de las películas

Como ya se ha comentado, la intercalación de moléculas de colorante en la estructura laminar de las arcillas es posible gracias a su hinchabilidad. Así, mediante la técnica de difracción de rayos-X, en este apartado se evalúa el incremento del espacio interlaminar por la presencia del colorante.

Para ello se estudia la posición del primer pico del difractograma,  $d_{001}$ , indicativo del espaciado interlaminar. En la Figura 3.2 se presentan los difractogramas de la película de Sap pura (sin colorante adsorbido, 0% CEC) y para muestras representativas de diferentes cargas de colorante. La posición del pico de cada muestra aparece reflejada en la Tabla 3.2. En general, se espera que al aumentar la carga de colorante aumente la distancia interlaminar y por tanto el pico de difracción aparezca en ángulos más pequeños.

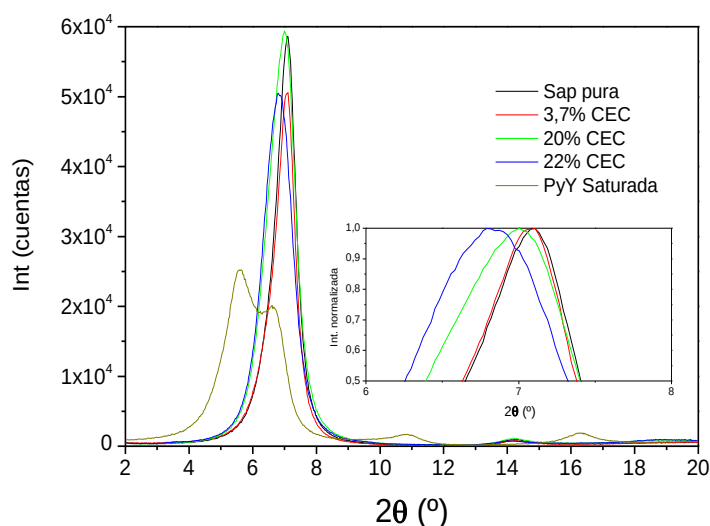


Tabla 3.2. Datos obtenidos del difractograma de rayos X.

| %CEC | $2\theta/^\circ$ | $d_{001}/\text{\AA}$ | $d_{\text{libre}}/\text{\AA}$ |
|------|------------------|----------------------|-------------------------------|
| 0    | 7.08             | 12.5                 | 2.89                          |
| 3.7  | 7.08             | 12.5                 | 2.89                          |
| 20   | 7.00             | 12.6                 | 3.03                          |
| 22   | 6.82             | 13.0                 | 3.36                          |
| 32   | 6.60             | 13.4                 | 3.79                          |
|      | 5.58             | 15.8                 | 6.24                          |

Figura 3.2. Difractograma de rayos X para distintas cargas de colorante PY en películas de Sap.

A partir de la posición  $2\theta$  del pico de difracción, y empleando la Ley de Bragg, se puede determinar el espaciado interlaminar. Esta distancia incluye el espesor de la lámina TOT de la arcilla,  $9.6\text{\AA}$ , con lo que restando podemos deducir el espacio libre entre láminas TOT,  $d_{\text{libre}}$ , que también se muestra en la Tabla 3.2. El pico de difracción de la muestra con menor carga de colorante (3.7% CEC) aparece en la misma posición que el de la Saponita pura, indicando que la cantidad de colorante adsorbido en esta película es tan baja que apenas cambia el espaciado interlaminar. A medida que aumenta la carga de colorante, el aumento de la distancia interlaminar es cada vez más notable. Dicho aumento confirma que la intercalación de colorante ocurre en el interior de las láminas y no en la superficie exterior. Por otro lado, hay que resaltar que para la muestra saturada en colorante (32% CEC) se observan dos picos en el difractograma. Este hecho puede ser atribuido a que la inmersión de las

películas en disoluciones de colorante de mayor concentración ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) aunque sí aumenta la cantidad de colorante intercalado sin embargo produce un aumento irregular del espacio interlaminar en ciertas zonas de la película. Posiblemente esto es debido a la presencia de agregados de diferente naturaleza, como se estudiará más adelante.

### 3.2. Caracterización espectroscópica de las películas PY/Sap

En esta sección se estudian las propiedades de absorción y fluorescencia de las películas PY/Sap a distintas cargas de colorante, se calcula la constante de formación de los dímeros y su espectro de absorción, y finalmente se determina el ángulo de orientación preferencial de las moléculas de colorante en el espacio interlaminar.

#### 3.2.1. Caracterización fotofísica de las películas

En la Figura 3.3 se presenta una fotografía de las películas de Sap con distintas cargas de colorante PY. A medida que aumenta el tiempo de inmersión (y con ello el valor %CEC determinado por análisis elemental) se observa un aumento en la intensidad del color en las muestras.



Figura 3.3. Películas de Sap con distintas cargas de colorante PY, de izquierda a derecha: 0.9%CEC, 1.7%CEC, 3.7%CEC, 6.6%CEC, 10%CEC, 20%CEC, 22%CEC, 31%CEC y 32%CEC.

De hecho, los espectros de absorción registrados para las distintas muestras preparadas (Figura 3.4) muestran un aumento gradual de la banda de absorción centrada en torno a 555 nm (Tabla 3.3) hasta las 16h de inmersión (o lo que es lo mismo, un valor de 20% CEC). Sin embargo, para mayores concentraciones de colorante ( $> 20\%$  CEC) el espectro experimenta un cambio importante en su forma y se hace más significativa una banda en torno a 520 nm.

Los cambios en la forma del espectro de absorción se atribuyen a la agregación molecular del colorante, formándose dímeros e incluso agregados superiores al aumentar la concentración del colorante. Así, a concentraciones moderadas ( $< 20\%$  CEC) se produce la dimerización del colorante como primer estadio de la agregación. El efecto metacromático observado, que consiste en la pérdida parcial de la banda principal de absorción centrada en torno a  $\lambda \sim 555$  nm y la aparición de una banda posicionada en torno al hombro vibrónico a mayores energías ( $\lambda \sim 520$  nm), evidencia dicha agregación. Una manera de cuantificar de forma aproximada el cambio en la forma del espectro de absorción es mediante el parámetro R, definido como la relación entre la absorbancia

medida en el máximo del monómero y en el hombro:  $R = A_{\max}(\text{Mon}) / A_{\max}(\text{Hom})$ . El valor calculado a partir de la altura de dichas bandas en los espectros registrados experimentalmente está incluido en la Tabla 3.3, y decrece a medida que aumenta el %CEC. Resaltar que a concentraciones elevadas (> 20% CEC) es posible que se estén formando agregados superiores. De hecho sus espectros de absorción registrados presentan cambios muy pronunciados en su forma, donde la banda a menores longitudes de onda se convierte en la banda principal ( $R < 1$ ).

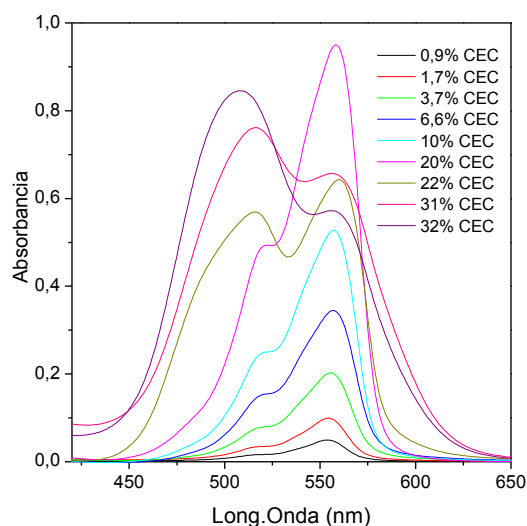


Figura 3.4. Evolución del espectro de absorción con la carga de colorante.

Por otro lado, a concentraciones moderadas (<20% CEC), además del cambio observado en la intensidad y forma de las bandas al aumentar la carga de colorante en las películas, también nos encontramos con un ligero desplazamiento al rojo (del orden de 5 nm a mayores longitudes de onda) de la banda principal de absorción (ver Tabla 3.3).

Para bajos %CEC ( $\leq 1\%$  CEC), el valor de  $R$  es similar al obtenido para disoluciones diluidas ( $10^{-5}$  M) de PY (donde el colorante se encuentra únicamente en forma monomérica) y por tanto dicho espectro se atribuye al monómero de PY en el espacio interlamilar de la Sap. De hecho, los espectros registrados para cargas ultra bajas de PY en Sap (< 1% CEC) no presentaron variaciones en la forma respecto al espectro de la muestra 0.9% CEC, confirmando la adecuada asignación de este espectro al monómero de PY en Sap. Citar además que el máximo de absorción del monómero en la arcilla ( $\lambda_{\text{abs}} = 554$  nm) está ligeramente desplazado a mayores longitudes de onda respecto al monómero en disolución etanólica diluida ( $\lambda_{\text{abs}} = 548$  nm), atribuido al ambiente o interacciones específicos con la arcilla.

De acuerdo con la Teoría de Excitones, para concentraciones moderadas la aparición de una banda a menor longitud de onda que la del monómero, como se refleja en la disminución de  $R$  con el %CEC (Tabla 3.3), debe ser atribuida a una banda tipo-H de un dímero. Por otro lado, el desplazamiento batocrómico que experimenta la banda principal con la carga de colorante ( $\sim 6$  nm) puede atribuirse a la contribución de una banda-J. Esto nos sugiere la coexistencia de diferentes dímeros tipo H y J, o un único dímero con ambas bandas que contribuyen a mayores y menores energías, respectivamente, en relación al monómero. La geometría del dímero se estudiará en detalle una vez calculado su espectro (sección 3.2.2).

Tabla 3.3. Datos obtenidos de los espectros de absorción de las películas PY/Sap y disolución etanólica diluida de PY.

| %CEC | $\lambda_{\max}$ | $A_{\max}(\text{Mon})$ | $A_{\max}(\text{Hom})$ | R     | Area(Abs) |
|------|------------------|------------------------|------------------------|-------|-----------|
| 0.9  | 554              | 0.0496                 | 0.0166                 | 2.99  | 2.28      |
| 1.7  | 554              | 0.0992                 | 0.0348                 | 2.85  | 4.64      |
| 3.7  | 555              | 0.202                  | 0.0801                 | 2.52  | 9.76      |
| 6.6  | 557              | 0.345                  | 0.154                  | 2.23  | 17.4      |
| 10   | 557              | 0.528                  | 0.250                  | 2.11  | 26.7      |
| 20   | 558              | 0.950                  | 0.494                  | 1.93  | 51.8      |
| 22   | 560/516          | 0.643                  | 0.569                  | 1.13  | 58.1      |
| 31   | 516              | 0.657                  | 0.761                  | 0.863 | 82.4      |
| 32   | 508              | 0.572                  | 0.846                  | 0.676 | 83.8      |
| PY   | 548              |                        |                        | 2.9   |           |

En cuanto al comportamiento fluorescente del colorante PY en las películas de Saponita, se han registrado los espectros de emisión excitando en 520nm. En la Figura 3.5-Izquierda, se muestra el espectro de fluorescencia corregido por la absorbancia de cada muestra a la longitud de excitación, para así poder comparar la eficiencia fluorescente por molécula de colorante en cada muestra (calculada como el área bajo la curva, Tabla 3.4). Se puede comprobar que a medida que hay una mayor carga de colorante en la arcilla, la intensidad fluorescente disminuye gradualmente siendo unas 20 veces menor para la muestra del 20% CEC respecto a la más diluida (0.9% CEC), donde se ha identificado el monómero. Este efecto es de nuevo indicativo de la dimerización de las moléculas de colorante. Sin embargo, la pérdida de eficiencia fluorescente es drástica para %CEC > 20%, siendo de hasta 3 órdenes de magnitud para las muestras saturadas en colorante (> 30% CEC), lo que podría sugerir la formación de agregados superiores, hecho que además se corresponde con los cambios observados en el espectro de absorción.

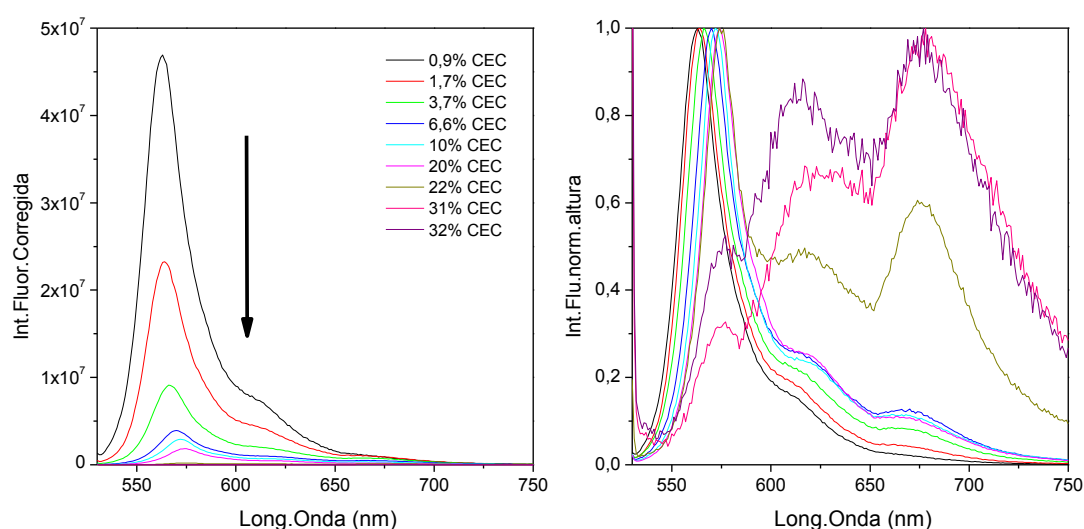


Figura 3.5. Izquierda: Evolución de la fluorescencia corregida por la absorbancia en  $\lambda_{\text{exc}}=520\text{nm}$  con la carga de colorante. Derecha: Evolución de la fluorescencia normalizada a la altura del máximo de emisión con la carga de colorante.

El espectro de fluorescencia del monómero de PY en Sap (muestra 0.9% CEC), muestra una banda de emisión centrada a 563 nm. A medida que aumenta la carga de colorante se aprecian nuevas bandas en torno a 610 y 660 nm (Tabla 3.4) en el espectro de fluorescencia (Figura 3.5-Derecha). De hecho, dichas bandas se hacen mucho más prominentes para muestras con > 20% CEC, superando incluso la intensidad de la banda monomérica para %CEC > 30%.

De acuerdo con la Teoría de Excitones, la agregación tipo-J es fluorescente y emite a longitudes de onda más altas que las del monómero, aunque en general con una eficiencia mucho menor que la del monómero. Así las dos nuevas bandas de fluorescencia observadas hacia 610 nm y 660 nm pueden ser atribuidas a la emisión de dos dímeros tipo-J con distinta geometría, o a la emisión de un dímero-J y su agregado superior.

**Tabla 3.4. Datos obtenidos de los espectros de emisión de las películas PY/Sap.**

| %CEC       | $\lambda_{\max}(\text{Mon})$ | $\lambda_{\max}(\text{Agr})$ | $\lambda_{\max}(\text{Agr}')$ | $E_{\text{flu}}/10^9$ |
|------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| <b>0.9</b> | 563                          | 608                          | -                             | 1.73                  |
| <b>1.7</b> | 564                          | 607                          | 655                           | 0.907                 |
| <b>3.7</b> | 566                          | 607                          | 660                           | 0.393                 |
| <b>6.6</b> | 570                          | 612                          | 666                           | 0.182                 |
| <b>10</b>  | 572                          | 614                          | 664                           | 0.128                 |
| <b>20</b>  | 574                          | 614                          | 662                           | 0.0821                |
| <b>22</b>  | 574                          | 616                          | 675                           | 0.0179                |
| <b>31</b>  | 575                          | 628                          | 678                           | 0.00278               |
| <b>32</b>  | 576                          | 614                          | 674                           | 0.00233               |

Por último, otro de los cambios observados en la fluorescencia de las muestras es un desplazamiento de la emisión ( $\lambda_{\max}$ ) del monómero a mayores longitudes de onda (ver Tabla 3.4) a medida que aumenta la carga de colorante. Este desplazamiento puede ser debido a fenómenos de reabsorción-reemisión al aumentar la absorbancia de la muestra y/o a cambios en el microambiente del espacio interlamilar debido a la mayor presencia de moléculas de colorante.

### 3.2.2. Estudio de los dímeros

La caracterización de los dímeros requiere, por una parte, determinar su constante de formación  $K_D$ , y por otra, conocer la forma de su espectro de absorción  $A_D(\lambda)$ . Para esto recurrimos al procedimiento de cálculo descrito en la sección 2.4, que requiere conocer el intervalo de concentraciones moderadas donde se produce la formación de dímeros como primer estadio de agregación y no la de agregados superiores (trímeros, etc).

Como ya se ha descrito en la sección 3.2.1, de acuerdo a sus propiedades fotofísicas los espectros de absorción y fluorescencia para películas hasta las 16h de inmersión (o lo que es lo mismo, un valor de 20% CEC) no presentan cambios tan prominentes en su forma (Figura 3.6-Izquierda) como los encontrados para > 20% CEC (cambios bruscos en la forma del espectro de absorción y pérdida drástica de la fluorescencia con nuevas bandas al rojo) que indican la presencia de agregados superiores (Figura 3.4 y Figura 3.5). Sin embargo, la disminución encontrada en el parámetro R, de 3 a 1.9 (Tabla 3.3), que cuantifica el cambio en la forma del espectro de absorción con la carga de

colorante, indica la formación de dímeros para películas hasta 20% CEC. Estos cambios se hacen más evidentes en los espectros normalizados al área de absorción (Figura 3.6-Derecha), donde se observa un aumento relativo de la absorbancia de la banda situada en torno al hombro vibrónico ( $\lambda \sim 520$  nm) en detrimento de la banda principal del monómero ( $\lambda \sim 555$  nm) junto con un desplazamiento a mayores longitudes de onda del máximo de absorción. Por ello, la  $K_D$  y el espectro del dímero se calculan en un intervalo de %CEC comprendido entre el 0.9% y 20%, como a continuación se detalla.

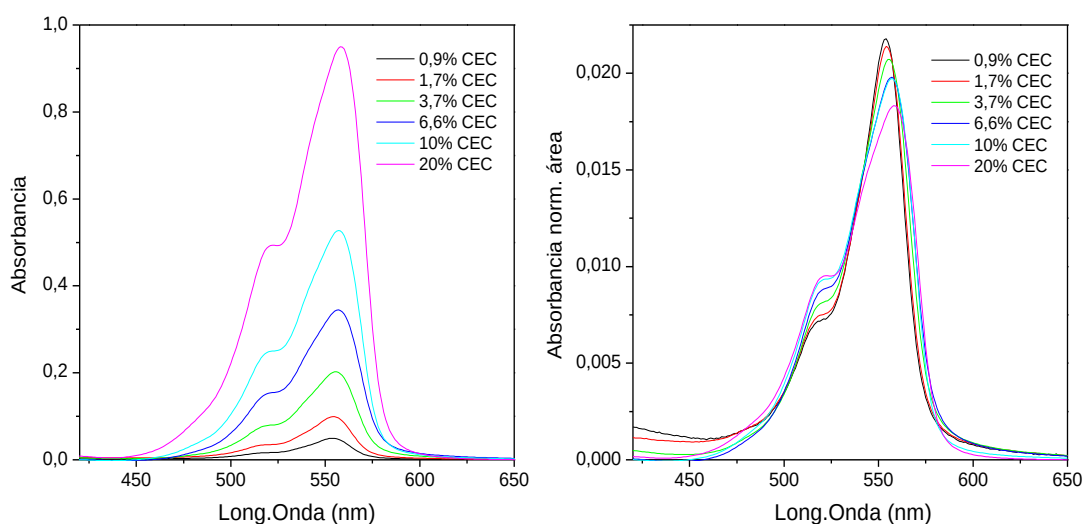


Figura 3.6. Espectro de absorción (Izquierda) y espectro de absorción normalizado al área (Derecha) registrados para diferentes cargas de colorante hasta 20% CEC.

De acuerdo con el método descrito en la sección 2.4, en la Figura 3.7-Izquierda se muestran los datos experimentales obtenidos del espectro de absorción normalizado al área,  $A(\lambda)/\sigma$ , frente al factor de normalización,  $\sigma$ , junto con el ajuste no-lineal a la ecuación teórica (8). Dicho ajuste se ha realizado para películas PY/Sap con concentraciones moderadas, hasta 20% CEC, y para dos longitudes de onda representativas: aproximadamente el máximo de absorción de la banda del monómero (555 nm) y el hombro asociado al agregado (522 nm). Se realizó un único ajuste global para ambas  $\lambda$ , obteniendo un coeficiente de correlación  $r^2 = 0.999$ , lo cual confirma la validez del método empleado. Del ajuste, se obtiene un valor de la constante de dimerización:  $K_D = 0.015$ . Así, haciendo uso de la ecuación (9), calculamos la fracción molar de monómero  $x$ , incluida en la Tabla 3.5. Este parámetro nos indica que la presencia de monómero es mayoritaria ( $x$  cercano a 1) en las muestras con bajas cargas de colorante, mientras que representa poco más de la mitad en la muestra con 20% CEC.

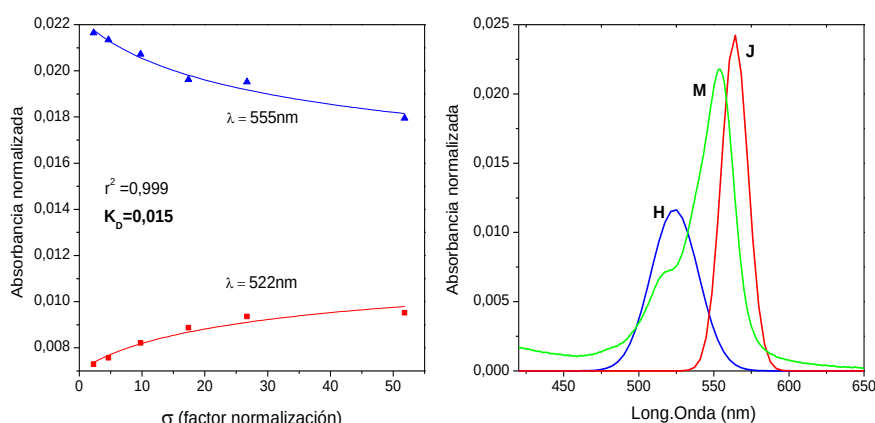


Tabla 3.5. Fracción molar de monómero calculada.

| %CEC | x    |
|------|------|
| 0.9  | 0.98 |
| 1.7  | 0.89 |
| 3.7  | 0.81 |
| 6.6  | 0.73 |
| 10   | 0.66 |
| 20   | 0.54 |

Figura 3.7. Izquierda: Ajuste no-lineal de la ecuación (10) a la absorción normalizada frente al factor de normalización para películas PY/Sap hasta 20%CEC en dos longitudes de onda, 555 nm y 522 nm. Derecha: Espectro de absorción del monómero y del dímero (calculado) donde se observan dos bandas, H y J.

Finalmente, con estos valores y de acuerdo con la ecuación (10) se puede determinar el espectro del dímero utilizando como monómero  $A_M(\lambda)$  el espectro de una muestra con muy baja carga de colorante (0.9% CEC y  $x \approx 1$ ). Los espectros  $A_D(\lambda)$  obtenidos a distintos %CEC eran muy similares, y en la Figura 3.7-Derecha se presenta la deconvolución a dos bandas de uno de ellos. Nos encontramos con una banda centrada en 524 nm y otra en 564 nm con áreas relativas bajo la curva de 0.45 y 0.55 respectivamente. Como se observa en la Figura 3.7-Derecha, las bandas están situadas a menores y mayores longitudes de onda respecto a la banda monomérica, asociándose a bandas tipo-H y tipo-J respectivamente. Atendiendo a la forma del espectro del agregado, y aplicando directa y cualitativamente la Teoría de Excitones, la presencia de dos bandas de absorción podría sugerir diferentes situaciones:

- Teniendo en cuenta que la banda-J a menores energías es aproximadamente 1.2 veces más intensa que la banda-H, en principio estos resultados indicarían la formación de la estructura cabeza-cola girada (Figura 1.3, Caso D2).
- La coexistencia de dos dímeros para muestras con cargas moderadas de colorantes, un dímero con una única banda-J y otro dímero con una banda-H. Esta situación se podría dar, por ejemplo, para dímeros coplanares desplazados (Figura 1.3, Caso C), que dependiendo del ángulo  $\theta$ , se observaría la banda-J ( $\theta < 54.7^\circ$ ) o la banda-H ( $\theta > 54.7^\circ$ ), siendo el dímero tipo-J mayoritario.

Teniendo en cuenta que  $A_D(\lambda)$  no cambia en el intervalo de %CEC estudiado, la primera alternativa parece la más razonable.

### 3.2.3. Estudio anisotrópico

Como se ha mencionado en el apartado introductorio, uno de los objetivos del trabajo es obtener una orientación preferencial de moléculas de PY intercaladas en las películas de arcilla, y así conseguir un material híbrido colorante/arcilla macroscópicamente ordenado. Así, se espera que las moléculas de colorante adsorbidas en las películas respondan anisotrópicamente a la luz linealmente



polarizada. En este apartado pretendemos comprobar que se produce dicho ordenamiento y determinar el ángulo de inclinación en el que se disponen respecto a la normal de la película.

Recordamos que el registro de los espectros de absorción se ha realizado con luz incidente polarizada horizontal (H) y verticalmente (V) para distintos ángulos  $\delta$  de rotación de la película (respecto a la dirección de propagación de la luz incidente o detectada). A continuación se calcula la razón dicróica  $D_{HV}$  como la relación de los espectros de absorción obtenidos con luz polarizada H y V. Su evolución con el ángulo de giro  $\delta$  para una determinada  $\lambda$  nos proporciona el ángulo  $\psi$  a partir de un ajuste a la ecuación (1). En teoría éste es el ángulo formado entre el vector momento dipolar de la molécula de colorante y la normal a la película. En la molécula PY la dirección del momento dipolar se encuentra a lo largo de su eje molecular principal (ver Figura 1.2), de forma que dicho ángulo  $\psi$  informa directamente de la orientación preferencial del colorante respecto a la normal a la película de arcilla [23].

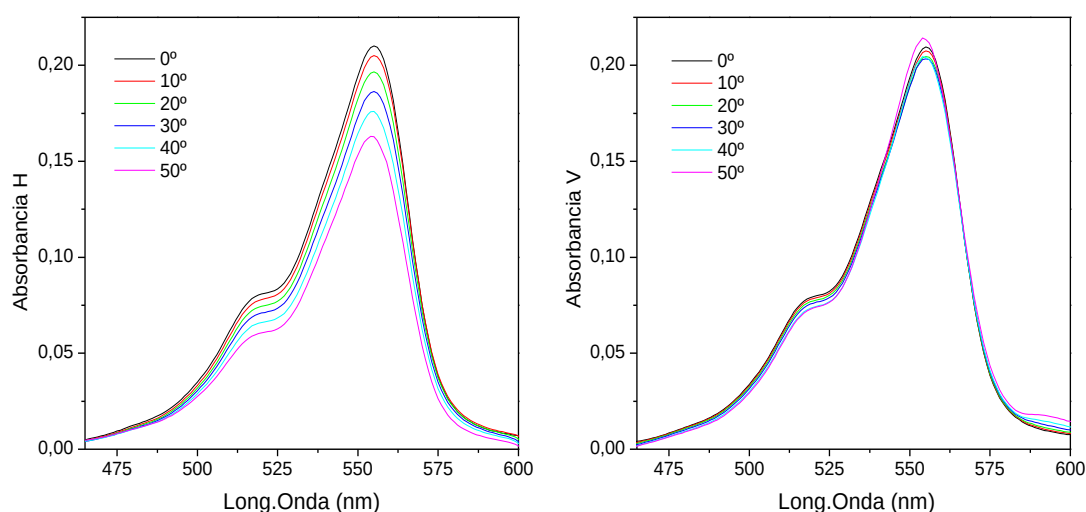


Figura 3.8. Evolución del espectro de absorción con luz polarizada en el eje horizontal (Izquierda) y vertical (Derecha) con el ángulo de giro  $\delta$  de la película de Sap/PY de carga de colorante 3.7%CEC.

En la Figura 3.8-Izquierda, se muestra la evolución de los espectros de absorción registrados para una película de PY/Sap de 3.7% CEC con luz linealmente polarizada en el eje X (horizontal, H) con el ángulo de giro  $\delta$  de la muestra. Estos espectros se han corregido por el factor isotrópico (disolución de colorante PY), que tiene en cuenta la absorción de una muestra con comportamiento isotrópico en las mismas condiciones de registro que la película. La observación de un cambio espectral al girar la película respecto de la luz incidente es la primera constatación de que el colorante está dispuesto con un ángulo preferencial respecto a la normal (eje z) de la película de arcilla (Figura 3.9). Esto descarta al mismo tiempo la adsorción de los cromóforos en disposición paralela a las láminas, puesto que en este caso no se obtendría respuesta anisótropa del sistema a la luz horizontalmente polarizada.

Por otra parte, los espectros registrados con luz polarizada en el eje Y (vertical, V) y corregidos por el factor isotrópico no muestran cambios apreciables y sistemáticos con el ángulo de giro  $\delta$  de la muestra (ver Figura 3.8-Derecha). Esto indica que las moléculas de colorante se disponen de manera isotrópica en el plano xy de la película (Figura 3.9), ya que el giro vertical de la muestra no modifica la orientación relativa de los momentos dipolares de transición de las moléculas de PY respecto de la polarización vertical de la radiación electromagnética incidente.

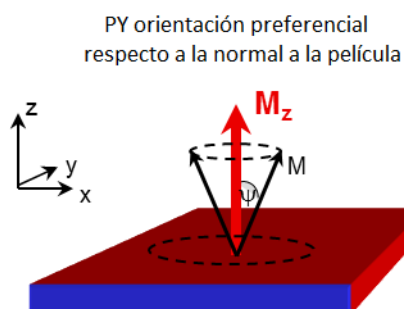


Figura 3.9. Ilustración esquemática de la orientación preferencial del momento dipolar de transición (M) de las moléculas de PY, formando un ángulo  $\psi$  respecto de la normal a las películas de Sap (eje z).

La evolución de la razón dicróica  $D_{HV}$  de la muestra con 3.7% CEC para los distintos ángulos de giro  $\delta$  se presenta en la Figura 3.10-Izquierda. A su derecha, se muestra la correlación lineal de la razón dicróica con el ángulo de giro (en realidad,  $\sin^2 \delta$ ) a una longitud de onda cerca del máximo,  $\lambda \sim 550$  nm, donde empleando la ecuación (2) se deduce un ángulo  $\psi = 62.2^\circ$  para la muestra de 3.7% CEC. Se puede decir que la buena linealidad (coeficiente de correlación,  $r \sim 0.99$ ) justifica la validez del método empleado a la vez que confirma la orientación preferencial de las moléculas de PY respecto a la normal de las películas soportadas de Sap.

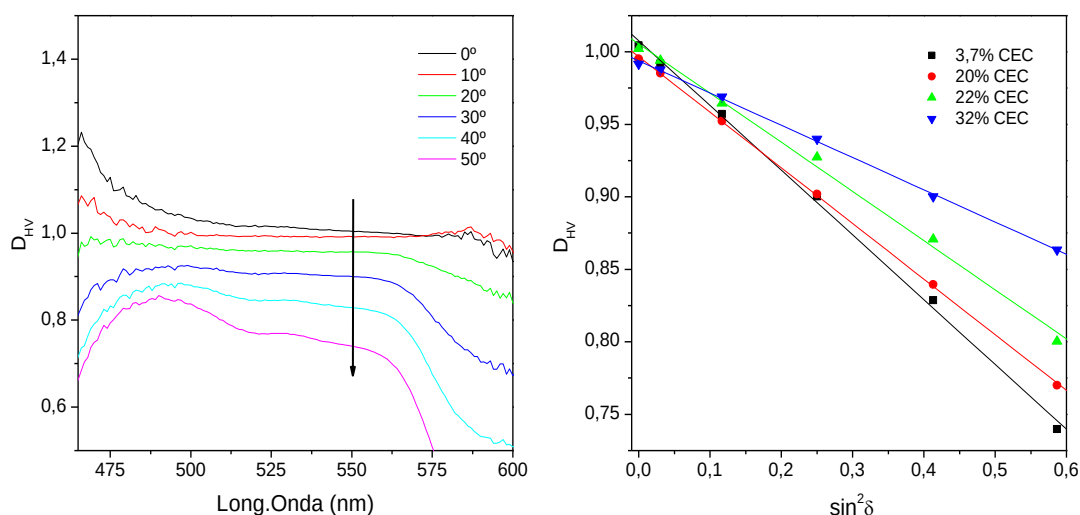


Figura 3.10. Izquierda: Evolución de la razón dicróica de absorción de la muestra de 3.7%CEC. Derecha: ajuste lineal de  $D_{HV}$  en  $\lambda=550$ nm frente a  $\sin^2 \delta$  para películas PY/Sap con distinta concentración de colorante.

Las mismas medidas y el mismo procedimiento se ha realizado para otras tres películas con mayor carga de colorante. El ajuste lineal de  $D_{HV}$  vs.  $\sin^2 \delta$  para estas muestras se presenta también en la Figura 3.10-Derecha y los resultados de los ángulos de inclinación del colorante con respecto a la normal a las láminas de arcilla se recogen en la Tabla 3.6. En general se aprecia que a mayores cargas de colorante el ángulo  $\psi$  disminuye ligeramente, o lo que es lo mismo, las moléculas de colorante PY adsorbidas en las películas de Sap tienden a ponerse ligeramente más perpendiculares a la superficie de la arcilla. Esto está de acuerdo con el aumento en el espacio interlaminar observado en las medidas de DRX (apartado 3.1.3) al aumentar la carga de colorante.

**Tabla 3.6. Orientación de las moléculas de PY respecto de la normal de las películas de Sap para distintas cargas de colorante (%CEC), obtenida analizando la evolución de la razón dicróica con el giro de la película.**

| %CEC   | 3.7   | 20    | 22    | 32    |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| $\psi$ | 62.2° | 61.0° | 60.1° | 58.1° |

De acuerdo con los resultados de DRX de una película saturada de colorante (32% CEC), donde se revelaba un segundo pico a bajos ángulos asociado a un espacio interlaminar superior al de los otros picos, cabe esperar que los agregados tiendan a colocarse más verticales respecto del plano de la película de arcilla, explicando así el mayor hinchamiento del espacio interlaminar encontrado. Sin embargo, no se obtienen ángulos de inclinación más altos a las longitudes de onda típicas del agregado ( $\leq 520$  nm). Por ello, podríamos atribuir el aumento del espacio interlaminar observado a en la película saturada a una disposición paralela de los monómeros formando agregados tipo sándwich dispuestos paralelos a las láminas, ya que esta orientación no respondería a la luz linealmente polarizada, pero sí aumentaría considerablemente el espacio interlaminar. De hecho, atendiendo a las dimensiones moleculares de la PY, con un espesor de  $3.2 \text{ \AA}$ , el aumento encontrado en el espacio interlaminar, de en torno a  $6.24 \text{ \AA}$  (Tabla 3.2), correspondería a la disposición de dos moléculas de colorante paralelas entre sí y a las láminas de arcilla. La formación de dichos agregados puede ser atribuida a la alta concentración de disolución de PY utilizada ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ), donde posiblemente el colorante ya se encuentre en estado agregado. Destacar aun así que la distribución de dichos agregados es irregular, presentándose en las zonas de la arcilla con una mayor capacidad de hinchamiento.

### 3.3.Comparación con el sistema PY/Lap

En esta última sección se compara el sistema PY/Sap, cuyas características y propiedades fotofísicas se han estudiado extensamente en los apartados anteriores, y PY/Lap, el cual ya había sido estudiado en el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este proyecto [21]. Nos centramos especialmente en el efecto que tiene el empleo de Laponita en lugar de Saponita en la agregación de las moléculas de colorante y en la eficiencia fluorescente de las películas soportadas con PY intercalada. Es necesario recordar que la Laponita es una arcilla con sustituciones de átomos de Mg por Li en la capa octaédrica, y que por tanto a diferencia de la Saponita la carga de las láminas de arcilla no es superficial.

Al igual que las de Sap, la preparación de las películas de Lap soportadas en portas de vidrio se hizo por el método *spin-coating* a partir de una suspensión de la arcilla en agua al 1.5% en peso

empleando las mismas condiciones de giro. Debido al pequeño tamaño de partícula de la arcilla Laponita ( $<0.03 \mu\text{m}$ ) su suspensión acuosa presentaba una mayor viscosidad, y como consecuencia se obtuvieron películas más gruesas que las de Saponita, de en torno a 300-400 nm. De la misma manera, mediante la inmersión de las películas de Lap en disoluciones de PY en agua/etanol (de concentraciones comprendidas entre  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  M) a distintos tiempos de inmersión (de minutos a incluso días) se logró una intercalación de colorante en el espacio interlamilar de la arcilla con %CEC desde 0.6% hasta un máximo del 17% para la película saturada en colorante.

Cabe destacar que la capacidad de intercambio catiónico (CEC) para ambas arcillas es de un orden similar: 73.3 meq/100 gr para Lap y 56.8 meq/100 gr para Sap. Sin embargo se observa que el grado de intercalación en películas de Laponita es inferior que el registrado en Saponita, alcanzándose un % CEC máximo ligeramente superior al 30% en Saponita mientras que en Laponita el máximo no llega al 20%.

Al igual que en el sistema PY/Sap, la técnica de difracción de rayos-X se empleó para comprobar que se produce un hinchamiento (aumento del espacio interlamilar) de la arcilla tras la intercalación de moléculas de colorante. Para la muestra saturada en colorante (17% CEC), se obtuvo un espacio interlamilar de  $15.3 \text{ \AA}$ , que representa un aumento de  $2.4 \text{ \AA}$  respecto a la Laponita pura ( $d_{001} = 12.9 \text{ \AA}$ ) y es muy similar al observado para la película de Sap saturada en PY (Tabla 3.2).

En la Figura 3.11-Izquierda se muestran los espectros de absorción registrados normalizados al área de las películas de PY en Laponita a distintas cargas de colorante. Para la muestra más diluida (0.6% CEC) se observa la banda monomérica centrada en 547 nm, a menores longitudes de onda que lo obtenido para el monómero de PY en películas de Saponita ( $\lambda_{\text{abs}} = 554 \text{ nm}$ ) pero mucho más cerca de la posición de la banda registrada en disolución diluida de PY ( $\lambda_{\text{abs}} = 548 \text{ nm}$ ). Este hecho se puede atribuir a que la arcilla tipo Saponita tiene una carga negativa debida a sustituciones de silicio por aluminio en la capa tetraédrica superficial y por tanto las moléculas de colorante interaccionan con ella más fuertemente que en la arcilla tipo Laponita, con sustituciones de magnesio por litio en la capa octaédrica interna.

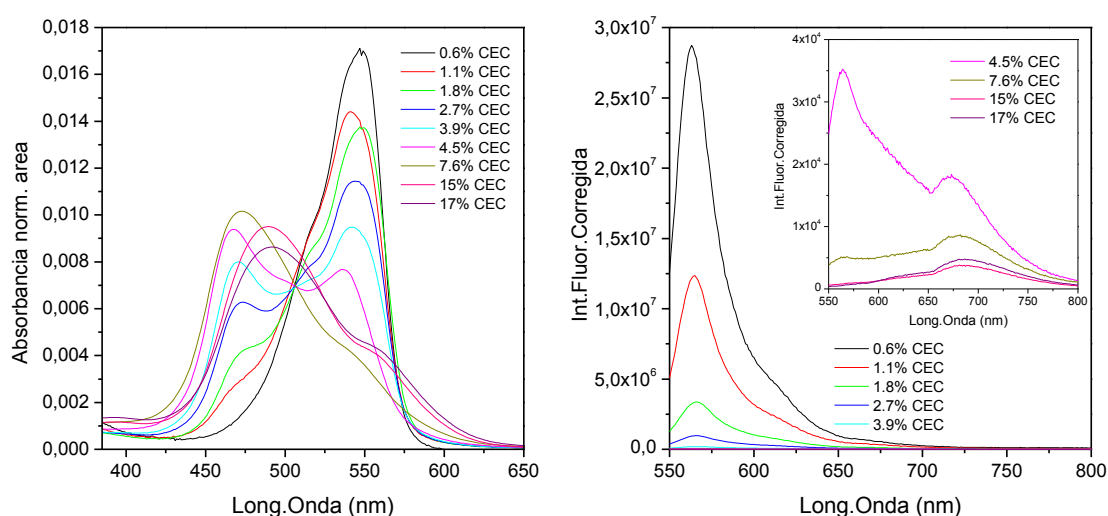


Figura 3.11. Izquierda: espectro de absorción normalizado al área para diferentes cargas de colorante en películas PY/Lap. Derecha: Evolución de la fluorescencia corregida por la absorbancia en  $\lambda_{\text{exc}}=530\text{nm}$  con la carga de colorante.

A medida que aumenta la carga de colorante se observa la pérdida parcial de la banda principal de absorción y un importante aumento relativo de una banda situada a mayores energías ( $\sim 470$  nm), lo que implica un importante cambio en la forma del espectro de absorción con la carga de colorante incluso a %CEC relativamente bajos ( $\leq 3.9$  % CEC). De hecho, la banda monomérica prácticamente se pierde, siendo la nueva banda a menores longitudes de onda la banda principal para cargas  $\geq 7.6$  % CEC. Estos cambios tan pronunciados son indicativos de un proceso de agregación de tipo-H mucho más significativo en esta arcilla respecto a la Saponita, donde las bandas de los agregados, situadas también a menores longitudes de onda que la del monómero de PY, no dominaban hasta que las muestras tenían una carga de colorante superior al 20% CEC (ver Tabla 3.7).

La constante de dimerización refleja la tendencia a agregarse de las moléculas de colorante. Para el sistema PY/Lap se determinó un valor  $K_D(Lap) = 0.025$  [21], muy superior al calculado para PY/Sap en este trabajo ( $K_D(Sap) = 0.015$ ), lo cual responde a lo observado experimentalmente en los espectros de absorción. Adicionalmente, de acuerdo con [21], en el espectro del dímero calculado para las películas PY/Lap (Figura 3.12) se observan dos bandas posicionadas a ambos lados de la banda monomérica, a 472 nm (banda tipo-H) y 562 nm (banda tipo-J), con áreas relativas de 0.8 y 0.2, respectivamente. En él vemos que domina el agregado tipo-H (su área es 4 veces mayor que la banda-J), mientras que en la Figura 3.7-Derecha vimos que para las películas de PY/Sap con cargas moderadas el dímero tipo-J era mayoritario.

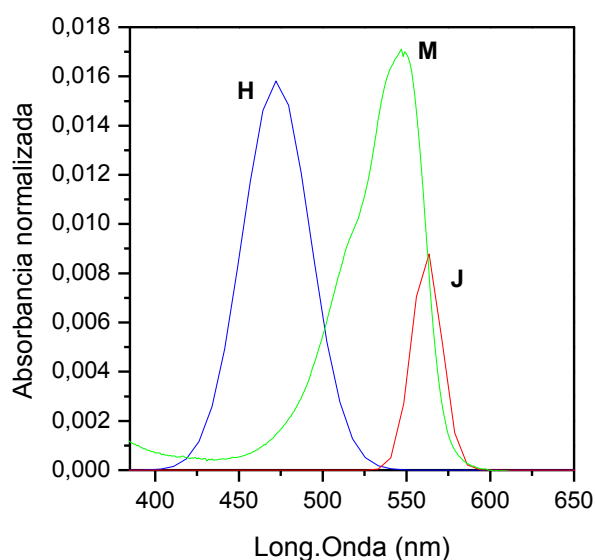


Figura 3.12. Espectro del monómero y del dímero (con dos bandas, H y J) calculado para PY en Laponita.

Entendemos que esta diferencia se debe a la naturaleza de la arcilla, y en particular al tipo de sustituciones que hay en ellas y que localizan la carga de las láminas en una zona u otra. Esto significa que en Sap la carga es más superficial y la interacción electrostática entre las láminas de arcilla, cargadas negativamente, y las moléculas de colorante, cargadas positivamente, se ve favorecida frente a la interacción (agregación) entre moléculas de PY. Esto explica también la formación mayoritaria de agregados-J en la Saponita en vez de agregados-H, puesto que en este caso las unidades monoméricas comparten mayor superficie de interacción entre ellas (se disponen en planos paralelos).

Hay que resaltar que, de acuerdo con la Teoría de Excitones [19], los agregados tipo-H absorben a mayores energías que el monómero pero no son fluorescentes y además desactivan la fluorescencia de los monómeros. Por tanto, una mayor agregación tipo-H ha de perjudicar fuertemente la capacidad fluorescente de las muestras.

**Tabla 3.7. Comparativa de los parámetros espectroscópicos más relevantes de las películas PY/Sap y PY/Lap: longitud de onda del máximo de absorción y de fluorescencia, y eficiencia fluorescente.**

| PY/Sap |                 |                 |                  | PY/Lap |                 |                 |                  |
|--------|-----------------|-----------------|------------------|--------|-----------------|-----------------|------------------|
| %CEC   | $\lambda_{abs}$ | $\lambda_{flu}$ | $E_{flu} / 10^9$ | %CEC   | $\lambda_{abs}$ | $\lambda_{flu}$ | $E_{flu} / 10^9$ |
| 0.9    | 554             | 563             | 1.73             | 0.6    | 547             | 563             | 1.05             |
| 6.6    | 557             | 570             | 0.182            | 3.9    | 541             | 566             | 0.0115           |
| 20     | 558             | 574             | 0.0821           | 7.6    | 473             | 682             | 0.00128          |
| 32     | 508             | 674             | 0.00233          | 17     | 494             | 687             | 0.000580         |

Los espectros de fluorescencia de PY/Lap corregidos por la absorbancia en la longitud de onda de excitación, 530 nm, se muestran en la Figura 3.11-Derecha. En primer lugar, para la muestra más diluida se observa la banda de emisión del monómero centrada a 563 nm, con una eficiencia fluorescente muy similar a la encontrada para el monómero de PY en la película de Saponita (Tabla 3.7). Sin embargo, a medida que aumenta la carga de colorante en las películas de Laponita se observa una pérdida drástica de la eficiencia fluorescente de las muestras, de dos órdenes de magnitud para %CEC de en torno al 4%, mucho más bajo que en las películas de Saponita, para las que dicha pérdida se registró con %CEC de en torno al 20%. Además de la drástica pérdida de la intensidad fluorescente encontrada, para las películas PY/Lap a esas concentraciones (< 4% CEC) los espectros de emisión no muestran nuevas bandas de fluorescencia a mayores longitudes de onda respecto a la banda monomérica, comportamiento típico de la formación de agregados tipo-H (no fluorescentes).

Por otra parte, los espectros de las muestras PY/Lap con mayor carga de colorante (> 4% CEC) muestran una banda reminiscente en torno a 685 nm, con una pérdida de la capacidad fluorescente similar a la encontrada para las películas de Sap saturadas en colorante (de aproximadamente 3 órdenes de magnitud respecto a la fluorescencia del monómero). Esto es indicativo de la formación de agregados superiores con cierto carácter J, si bien en las películas de Sap dicha pérdida se obtiene para %CEC mucho más elevados (32% CEC).

#### 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la intercalación del colorante Pironina-Y en el espacio interlaminar de películas delgadas de arcilla tipo Saponita. De los resultados obtenidos en la caracterización de este material híbrido colorante/arcilla de interés óptico, se destacan las siguientes conclusiones:

- i. El tiempo de inmersión y el aumento de la concentración de colorante en disolución favorecen la adsorción del colorante, habiéndose llegado a alcanzar el 32% del CEC en las películas de Sap saturadas de colorante PY. Además, la intercalación del colorante en el espacio interlaminar de las láminas de arcilla en las películas de Sap se constata por el aumento del espacio interlaminar (determinado por DRX) de la arcilla.
- ii. Las técnicas espectroscópicas de absorción y fluorescencia evidencian la agregación molecular a medida que aumenta la carga de colorante en la arcilla. Se pueden formar dímeros y agregados superiores dependiendo de la concentración relativa colorante/arcilla. Para concentraciones moderadas de hasta el 20% CEC se ha calculado el valor de la constante de dimerización, de  $K_D = 0.015$ , y el espectro del dímero, que presenta dos bandas a ambos lados de la banda monomérica, de tipo-H y J, siendo esta última 1.2 veces más intensa. Para cargas de colorante por encima del 20% CEC se produce la formación de agregados superiores, atendiendo al gran cambio registrado en la forma del espectro de absorción y la drástica pérdida de la eficiencia fluorescente con nuevas bandas al rojo respecto a la banda monomérica. Todo ello indica una agregación mayoritariamente de tipo-J en las películas de PY/Sap.
- iii. Las moléculas de colorante adoptan una orientación preferencial con respecto a las láminas de Saponita, formando un ángulo de aproximadamente  $60^\circ$  entre el eje principal de la PY y la normal de las películas del material. El colorante se dispone ligeramente más hacia la perpendicular a medida que aumenta su concentración. Esto significa que se ha obtenido un material macroscópicamente ordenado que presenta una respuesta anisótropa a la luz linealmente polarizada.
- iv. En relación con el sistema PY/Lap estudiado anteriormente, en Saponita las moléculas de colorante PY sufren en menor medida la agregación molecular, ya que la constante de formación calculada es menor, y su eficiencia fluorescente se ve menos reducida con la carga de colorante intercalado. Además, la PY en películas de Sap forma agregados tipo-J, con nuevas bandas desplazadas al rojo respecto al monómero, mientras que en Lap su agregación es principalmente de tipo-H, no fluorescentes y desactivadores de la fluorescencia del monómero. Este diferente comportamiento se atribuye a la naturaleza de las arcillas y en particular a la situación de la carga negativa en su estructura laminar, en la capa T externa para la Saponita y en la capa O interna para la Laponita.

## Bibliografía

- [1] M. Ogawa and K. Kuroda, *Chem. Rev.*, no. 95, pp. 399-438, 1995.
- [2] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, *J. Mater. Chem*, no. 15, pp. 3559-3592, 2005.
- [3] F.J. Duarte and A. Costela, "Dye Lasers," in *Encyclopedia of Modern Optics*. Elsevier Academic Press, 2005, pp. 400-414.
- [4] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, no. 16, pp. 5848-5860, 2012.
- [5] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, and R.A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Materials*, no. 51, pp. 91-138, 2002.
- [6] P. Innocenzi and B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, no. 15, pp. 3821-3831, 2005.
- [7] R.H.A. Ras, Y. memura, A. Yamagishi, and R.A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, no. 9, pp. 918-932, 2007.
- [8] V. Martínez Martínez, R. García, L. Gómez Hortigüela, J. Pérez-Pariente, and I. López Arbeloa, *Chem. Eur. J.*, no. 19, pp. 9859-9865, 2013.
- [9] A. Lerf, "Intercalation compounds in layered Host lattices: Supramolecular Chemistry in nanodimensions," in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, vol. 5. Elsevier Academic Press, 2000, ch. 1.
- [10] F.W. Deeg et al., *Journal of Luminescence*, no. 53, pp. 219-222, 1992.
- [11] V. Martínez Martínez, *Tesis Doctoral "Intercalación de Rodamina 6G en películas ordenadas de arcilla"*. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Diciembre 2005.
- [12] R.A. Schoonheydt, *Appl. Clay Sci.*, 2014.
- [13] F. Bergaya and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*. Elsevier, 2013.
- [14] M.J. Tapia Estévez, *Tesis Doctoral "Estudio Espectroscópico de la Adsorción de Rodamina 6G en Suspensiones Acuosas de Arcillas"*. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Junio 1994.
- [15] H. van Olphen and J.J. Fripiat, *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*. Pergamon Press, Londres, 1979.
- [16] P.E. Hoyer, H. Lyon, P. Jakobsen, and A.P. Andersen, *Histochem. J.*, no. 18, pp. 90-94, 1986.
- [17] F. López Arbeloa, I. Llona González, P. Ruiz Ojeda, and I. López Arbeloa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, no. 78, pp. 989-994, 1982.



- [18] K. Meral, N. Yilmaz, M. Kaya, A. Tabak, and Y. Onganer, *J. Lumin.*, no. 131, pp. 2121-2127, 2011.
- [19] M. Kasha, H. R. Rawls, and M.A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, no. 11, pp. 371-392, 1965.
- [20] M. Arik and Y. Onganer, *Chem. Phys. Lett.*, no. 375, pp. 126-133, 2003.
- [21] Nerea Epelde Elezcano and Virginia Martínez Martínez, *Estudio de las propiedades ópticas del sistema PY/Lap*. Manuscrito en preparación.
- [22] A.C.D. Newman, *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Longman Scientific & Technical Mineralogical Society, Londres, 1987.
- [23] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, and I. López Arbeloa, *Chem. Mater.*, no. 17, pp. 4134-4141, 2005.
- [24] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, and I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B*, no. 108, pp. 20030-20037, 2004.

