

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

Virginia Martínez Martínez y Fernando López Arbeloa*

Resumen: En este trabajo se resalta las potenciales aplicaciones de nuevos materiales fotoactivos basados en la incorporación de colorantes fluorescentes en películas ordenadas de arcillas. La incorporación de la rodamina 6G (R6G) en películas de laponita (Lap) mejora la termoestabilidad y la eficiencia fluorescente del colorante, si bien ésta se pierde al aumentar la carga de colorante debido a la agregación molecular. La presencia de nuevas bandas de absorción y fluorescencia de los agregados permite ampliar la zona espectral en la fotorrespuesta del material. Estos materiales presentan un comportamiento anisotrópico respecto a la luz lineal polarizada, de gran interés en óptica no-lineal.

Palabras clave: Películas de colorante/arcilla, intercalación, absorción y fluorescencia, agregación molecular, anisotropía.

Abstract: This paper shows the potential applications of new photoactive materials based on the intercalation of fluorescent dyes into ordered clay films. The intercalation of rhodamine 6G (R6G) into laponite (Lap) films improves the thermostability and the fluorescent efficiency of the dye, although the emission ability decreases by increasing the dye loading due to the dye aggregation. The dye aggregation induces new absorption and fluorescence bands, rising the spectral region in which these materials are photoactives. These materials show an anisotropic behaviour with respect to the plane of the linearly polarized light, improving the applicability of these films in non-linear optics.

Keywords: Dye/Clay films, intercalation, absorption and fluorescence, molecular aggregation, anisotropy.

Introducción

La creciente demanda de nuevos materiales capaces de satisfacer múltiples funciones, basadas en propiedades ópticas y optoelectrónicas, ha supuesto un gran impulso al desarrollo de nuevas áreas de investigación, la "nanociencia" y "la química de intercalación", que están contribuyendo enormemente al desarrollo tecnológico y científico.^[1-3] En este campo se complementan los esfuerzos de químicos, físicos, ingenieros y biólogos en el diseño y estudio de los nuevos sistemas denominados "híbridos". Estos materiales se basan en la interconexión de componentes orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica (al menos en una dirección) donde se persigue una complementariedad entre las propiedades ópticas, espectroscópicas y químicas de la molécula huésped con las propiedades estructurales, mecánicas y térmicas del material anfitrión.

En concreto, la encapsulación de moléculas fotoactivas, tales como los colorantes orgánicos fluorescentes, en diferentes tipos de matrices tanto orgánicas como inorgánicas y biológicas, está experimentando un considerable desarrollo.^[1-9] El diseño de estos materiales se dirige principalmente hacia la obtención de cuatro grandes objetivos:

- Por un lado, ofrecer mayor estabilidad térmica, química y mecánica a las moléculas fotoactivas, que permita alargar el tiempo de vida operativo de nuevos dispositivos ópticos.^[2]
- Por otro lado, acomodar las moléculas huésped en un entorno constreñido y nanoestructurado que permita modificar y

controlar sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas y espectroscópicas, hacia un interés concreto,^[1,2,6] por ejemplo, en el desarrollo de fotosensores, células fotovoltaicas, láseres sintonizables en estado sólido, etc.^[7-12]

- Desarrollar nuevos métodos de caracterización del material soporte utilizando las moléculas fotoactivas como sondas moleculares. En este contexto, se destaca el uso de sondas fluorescentes en la detección y tratamiento del cáncer.^[13]
- Finalmente, diseñar dispositivos de óptica no-lineal mediante la incorporación de moléculas fotoactivas en soportes altamente ordenados que controlen y/o induzcan una orientación preferencial de las especies embebidas. El interés tecnológico de estos sistemas incluyen filtros dicroicos, sistemas dobladores de frecuencia, guías de onda, dispositivos de memoria.^[1-3,6,8,9,14,15]

Existe una gran variedad de materiales anfitriones, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica, que pueden proporcionar distribuciones mono-, bi-, o tridimensionales de moléculas huésped. Entre los soportes inorgánicos idóneos para encapsular colorantes orgánicos destacan las zeolitas y sistemas laminares tipo óxidos metálicos.^[3,6,16,17] Uno de los sistemas laminares más utilizados son las arcillas debido a la abundancia natural de estos minerales, bajo coste y alta capacidad adsorbente, principalmente mediante un mecanismo de intercambio catiónico.^[18] Una forma de disponer de una ordenación macroscópica de las láminas de arcilla es mediante la elaboración de películas de arcillas soportadas en placas de vidrio.^[19]

En este trabajo, se incorpora un colorante orgánico fluorescente de la familia de las rodaminas en películas delgadas de arcilla elaboradas por la técnica de recubrimiento por giro o "spin coating". El ordenamiento de las láminas de arcillas se comprueba por técnicas de microscopía y de difracción de rayos-X. La termoestabilidad del colorante se analiza mediante técnicas de termogravimetría, mientras que sus propiedades fotofísicas se determinan mediante las espectroscopías de absorción y fluorescencia, que permiten caracterizar diferentes especies del colorante (monómeros, dímeros y agregados superiores) adsorbidas en el espacio interlaminares de las películas. Finalmente, se aplican con éxito técnicas espectroscópicas de absorción y fluorescencia con luz lineal-



V. Martínez



F. López

Departamento de Química Física
Universidad del País Vasco
Apartado 644 – 48080-Bilbao (Spain)
C-e: fernando.lopezarbeloa@ehu.es
Recibido: 04/10/2006. Aceptado: 27/02/2007.

mente polarizada para comprobar y evaluar la orientación preferencial de las moléculas adsorbidas, de gran interés en el diseño de nuevos dispositivos de óptica no-lineal basados en la encapsulación de moléculas fotoactivas en soportes sólidos nanoestructurados.

El sistema: películas de arcilla (*anfitrión*) y colorante láser (*huésped*)

Las arcillas son aluminosilicatos laminares que gracias a su abundancia natural, alta relación área/volumen y capacidad de intercambio catiónico, son ampliamente utilizados en múltiples campos de la ciencia y tecnología, como catalizadores, descontaminación, etc. Las láminas de arcilla está formada por la condensación de capas tetraédricas (T) de SiO_2 y octaédricas (O) de Al_2O_3 o MgO , y presentan una carga negativa debida a sustituciones isomórficas de estos metales por otros de menor valencia (Figura 1). Las cargas negativas son compensadas por cationes intercambiables, generalmente hidratados, situados en la superficie de las láminas, que favorecen el apilamiento de éstas en planos paralelos. Es la llamada estructura tactoidal de las arcillas, caracterizada por un espacio interlaminar nanoestructurado, cuyo grado de hinchamiento depende de la densidad de carga superficial de las arcillas, de la naturaleza del catión intercambiable y de su grado de hidratación.^[20] Esta disposición permite acomodar de forma reversible una gran variedad de cationes huésped, independientemente de su tamaño, manteniendo el resto de sus características estructurales.

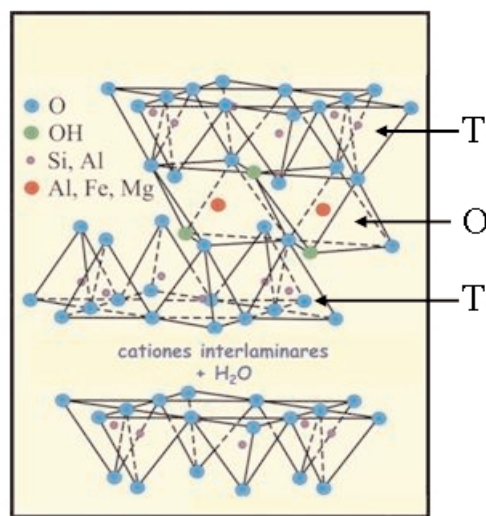


Figura 1. Estructura TOT de las láminas de arcilla.

La forma sódica de las arcillas del grupo de las esmectitas que, gracias a su moderada densidad de carga (~100 meq/100gr) y alto grado de hidratación, son las que presentan mayor grado de hinchabilidad (habilidad por aumentar el espacio interlaminar para acomodar moléculas adsorbidas) y capacidad de absorción. En este trabajo, se ha elegido la Laponita (Lap), una arcilla sintética muy pura y con un tamaño de partícula muy pequeño (≈ 30 nm). El tamaño de las partículas es fundamental en este trabajo, ya que se deben trabajar con tamaños < 200 nm para minimizar la difusión de luz en el registro de los espectros de absorción y fluorescencia en la región visible del espectro electromagnético. Otro requisito de la arcilla es que su contenido en Fe sea muy bajo, ya que es bien sabido que este metal es un potente desacti-

vador de la emisión fluorescente de sistemas aromáticos. La fórmula estructural de Lap es $[\text{Si}_8]^\text{T}[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x]^\text{O} \text{O}_{20}(\text{OH})_4$, con $x \approx 0.6-0.7$, donde parte del Mg^{2+} octaédrico ha sido sustituido por Li^+ . Su capacidad de intercambio catiónico, CEC, es de 73.3 meq/100gr.^[21] La laponita se caracteriza por presentar suspensiones acuosas muy estables y de una alta viscosidad intrínseca, importante parámetro a controlar en la elaboración de películas.

Por otro lado, la molécula huésped elegida es un colorante láser derivado de la familia de las rodaminas. Las rodaminas son colorantes catiónicos, por lo que se facilita su encapsulación en el espacio interlaminar de arcillas mediante intercambio catiónico. El anillo xanteno central de las rodaminas es el responsable de las fuertes bandas de absorción y fluorescencia que presentan, ya que el grupo carboxifenilo no participa en el sistema aromático al disponerse prácticamente perpendicular al anillo xanteno.^[22] Concretamente, la rodamina elegida es la rodamina 6G (R6G), probablemente el colorante láser más utilizado hasta la fecha como medio activo en láseres sintonizables (ver estructura en Figura 2). Este colorante, además, presenta una fotofísica más sencilla respecto a otras rodaminas, ya que la sustitución tipo éster en el grupo carboxifenilo implica que las bandas de absorción y fluorescencia de este colorante sean independientes del pH del medio, al menos a valores no extremos de acidez o basicidad.

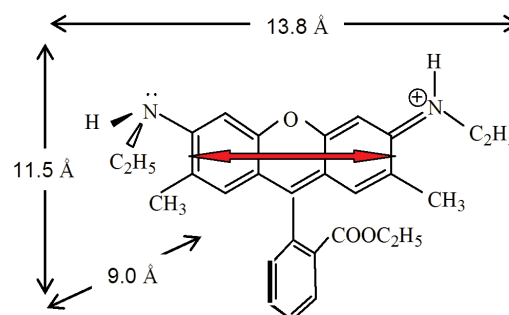


Figura 2. Estructura molecular de la rodamina 6G. La flecha indica la dirección del momento dipolar de transición responsable de las bandas de absorción y fluorescencia en la región Vis del cromóforo.

Las películas R6G/Lap se obtuvieron de la siguiente forma. En primer lugar, se elaboraron películas de Lap soportadas en porta de vidrio mediante la técnica de recubrimiento por giro "spin-coating" (Figura 3A). Sobre un portaobjetivos de vidrio se añade una suspensión tipo gel de Lap, previamente agitada magnéticamente para su estabilización, y, gracias a la acción de la fuerza centrífuga que se logra mediante un giro del soporte, se obtienen películas soportadas con una disposición macroscópica de láminas de arcillas paralelamente organizadas a lo largo del porta. La viscosidad, el número y aceleración de etapas de giro y velocidad del mismo, son factores determinantes para obtener películas delgadas con un espesor adecuado. En nuestro caso, suspensiones acuosas de Lap de 1 y 2 g/L y con dos velocidades de giro a 500 y 2500 rpm, proporcionaron películas de 250 y 70 nm de espesor, respectivamente. Se constató experimentalmente la reproducibilidad de estos espesores, siempre y cuando se mantuvieran constantes las condiciones de su elaboración. Se puede lograr películas con mayores espesores mediante la acumulación de varios procesos sucesivos de recubrimiento.

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

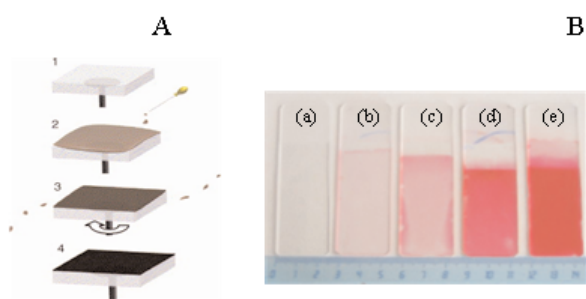


Figura 3. (A) Esquema del proceso de elaboración de las películas de Laponita por la técnica de recubrimiento por giro. (B) Películas de Lap con distintas cargas de colorante expresado en % CEC (a) Lap pura (b) 1% (1 h en 10^{-5} M) (c) 5.7% (8 h en 10^{-5} M) (d) 25% (2 días en 10^{-5} M) y (e) 60% (1 día en 10^{-3} M).

Tras el proceso de secado en condiciones relativamente suaves (35°C durante una noche), la incorporación de las moléculas de R6G se lleva a cabo por inmersión de películas de Lap en disoluciones de colorante, donde la cantidad final absorbida se controla por el espesor de las películas, el tiempo de inmersión (de unos pocos minutos a varios días) y por la concentración de la disolución del colorante (10^{-5} – 10^{-3} M). De esta forma, se han preparado películas con diferentes cargas de R6G, desde muy poco contenido, 0.1% CEC, hasta saturación al 60% CEC*. Estas cargas se estimaron por análisis elemental y fotométricamente, y deben ser consideradas como valores aproximados. En la Figura 3B se muestran algunas de las películas R6G/Lap obtenidas en este estudio.

Caracterización de películas R6G/Lap

A continuación se aplican varias técnicas para la caracterización de las muestras. En primer lugar, las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM) y electrónica de barrido (SEM) permiten visualizar la morfología superficial de las películas de arcilla. La imagen AFM y el análisis de su rugosidad (Figura 4), con una distribución estrecha tipo gaussiana, sugieren una organización paralela de las láminas de arcilla a lo largo del porta. La imagen SEM (no mostrada) indica la ausencia de estrías a lo largo de las películas de arcilla obtenidas por la técnica de recubrimiento por giro.

Por otra parte, la ordenación interna del espacio interlaminar y la intercalación del colorante en las películas de arcilla se comprueba mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). El difractograma completo obtenido para la película

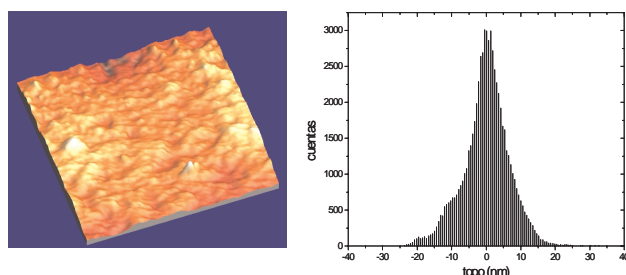


Figura 4. Imagen AFM (izda) y análisis de rugosidad (dcha) de una película soportada de Lap elaborada mediante la técnica de recubrimiento por giro.

* % CEC: tanto por ciento de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla, es decir, indica el número de cationes de colorantes adsorbidos por cada 100 cationes inorgánicos intercambiables.

de Lap pura únicamente muestra los picos debidos a las difracciones del plano 00c (siendo c el eje perpendicular al plano de la película), confirmando el apilamiento ordenado y paralelo de las láminas de Lap en las películas. Por su parte, los patrones de interferencias observados para las películas R6G/Lap muestran que el pico 001 difracción se estrecha y se desplaza a menores ángulos a medida que aumenta la carga de colorante (Figura 5). Estos resultados confirman la intercalación de las moléculas de colorante en el espacio interlaminar de la arcilla. El hecho de que los picos de difracción se estrechen con la carga de colorante sugiere una distribución más homogénea del espacio interlaminar a lo largo de la película de la arcilla a media que se incorpora moléculas de colorante. Esta redistribución de las láminas de arcilla podría tener lugar durante el proceso de intercalación. Por ejemplo, al sumergir las películas en las disoluciones de colorante para su intercalación se produce hinchamientos del espacio interlaminar que permite incorporar las moléculas de colorante. Esta reestructuración mejora la distribución del espacio interlaminar, y para altas carga de colorante el pico de difracción 002 (marcado con un asterisco en la Fig.5) aparece claramente. Es como si el colorante actuara como pilar entre dos láminas de arcilla. Datos experimentales avalarían esta interpretación ya que se ha constatado que cuanto mayor es el carácter acuoso/hidrofílico de la disolución de colorante mejor se distribuyen las moléculas de colorantes adsorbidas a lo largo de todo el espacio interlaminar.^[23]

El desplazamiento gradual a menores ángulos del pico de difracción 001 indica un aumento paulatino del espacio basal a medida que se incorporan las moléculas de colorante. En concreto, el pico 001 se desplaza desde 6.9° ($d_{001}=12.8 \text{ \AA}$) para la película de Lap pura hasta 4.2° ($d_{001}=21.0 \text{ \AA}$) para la muestra saturada. Eliminando el espesor de una lámina TOT (9.6 \AA), la distancia interláminar libre pasa de un valor original de 3.2 \AA hasta 11.4 \AA , con un incremento neto de 8.2 \AA . Teniendo en cuenta las dimensiones moleculares de R6G (Fig.2), no es posible que el colorante se adsorba sobre las láminas de arcillas en forma de multicapas, sino como una monocapa de moléculas de colorante con una cierta inclinación del eje molecular mayor con respecto al plano de las

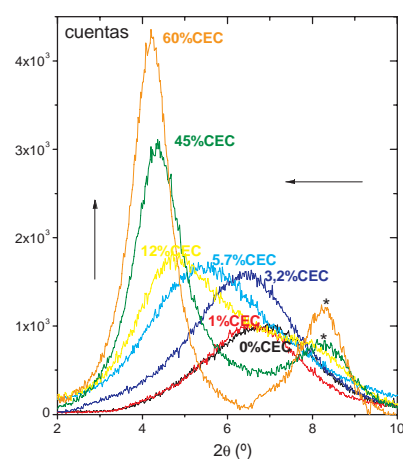


Figura 5. difractogramas de Rayos X correspondientes al pico 001 con la carga de colorante expresada el % CEC. Los picos marcados con asterisco (*) corresponden a la segunda reflexión, picos 002.

láminas. Los resultados de DRX sugieren una tendencia de las moléculas adsorbidas a disponerse hacia la perpendicularidad a medida que se aumenta la carga de colorante. De todas formas, en el punto 3 de esta sección se evalúa el ángulo de inclinación de R6G en láminas de Lap mediante la absorción y fluorescencia con luz linealmente polarizada.

1. Análisis de la termoestabilidad. Como ya se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos de incorporar colorantes fluorescentes en soportes inorgánicos es mejorar las prestaciones fotoactivas del material elaborado. Ello incluye no sólo aumentar la absorción y la eficiencia de la fluorescencia, sino también ampliar la ventana espectral de respuesta del sistema y mejorar la foto y termo estabilidad del material, ya que en definitiva este último punto va a condicionar el tiempo de vida operativo del dispositivo fabricado. La termoestabilidad de R6G adsorbida en películas de Lap se analiza mediante las técnicas de termogravimetría (TG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo atmósfera de N_2 al comparar los termogramas del colorante puro con los obtenidos para el colorante adsorbido en la arcilla.

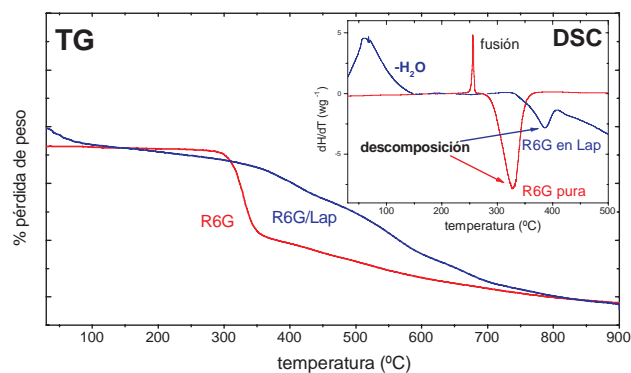


Figura 6. Curvas TG normalizadas de la R6G puro (rojo) y de una película de R6G/Lap al 60% CEC (azul). También se presenta las correspondientes curvas DSC.

En la Figura 6 se muestra los termogramas (curvas TG) normalizados a la misma cantidad de colorante degradado (punto de corte a 140° C aproximadamente, la temperatura final de desorción del agua interlamilar de la arcilla) para hacer más visible la comparación entre el colorante en estado puro y el intercalado en la película de arcilla. La curva TG para el colorante puro muestra una brusca pérdida de masa en el intervalo de temperaturas 300–350° C, mientras que para la muestra R6G/Lap este proceso es más lento, ya que ocurre en varias etapas, y a mayor temperatura (se extiende hasta unos 700° C).

Por otro lado, la curva DSC (insertada en Fig.6) de R6G puro revela un pico endotérmico muy agudo entorno a 255° C seguido de uno más ancho y exotérmico hacia 330° C. El primer pico es característico de un cambio de fase, la fusión del colorante, y la segunda señal se asigna a la posterior descomposición del colorante. Por su parte, la curva DSC de la muestra R6G/Lap presenta primeramente un pico altamente endotérmico a bajas temperaturas (< 150° C) debido a la desorción del agua interlamilar de la propia arcilla y el pico exotérmico característico de la descomposición del colorante que interesa. Este último aparece entorno a 400° C, a mayor temperatura que la del colorante puro, por lo que se puede

asegurar un mejor comportamiento termoestable del colorante orgánico cuando se encuentra adsorbido en el espacio interlamilar de la arcilla.

2. Propiedades fotofísicas: Caracterización de especies adsorbidas. Como es lógico, las películas de Lap aparecen más coloreadas a medida que aumenta la carga de colorante (ver fotografías de las muestras reales en la Fig. 3). Sin embargo y a simple vista, se constata también un cambio en la tonalidad del color de las películas. En efecto, los espectros de absorción registrados muestran el aumento de la banda de absorción y cambios en la forma de la banda principal de absorción centrada hacia 530 nm (Figura 7(A)). El parámetro $R = A_{\max}/A_{\text{hombro}}$, definido como la relación entre las absorbancias en el máximo de absorción (hacia 530 nm) y en el hombro vibrónico (hacia 500 nm), puede considerarse como una manera de cuantificar la forma del espectro. Este parámetro disminuye al aumentar la carga de colorante (Fig.7(A), superior), indicativo de un aumento de la absorbancia a menores longitudes de onda respecto a la banda principal de absorción, fenómeno que se denomina genéricamente como efecto metacrómico.^[24] Este efecto se atribuye comúnmente a la formación de agregados del colorante a medida que aumenta la carga de éste. La agregación de colorante es un fenómeno típico que se favorece cuando el colorante se encuentra adsorbido en superficies e interfases, ya que se produce un aumento de la "concentración local" favoreciendo el encuentro entre las unidades monoméricas.

En general, como los agregados poseen propiedades espectroscópicas diferentes a las de las unidades monoméricas, la formación de agregados puede seguirse espectroscópicamente mediante los cambios que se observen en los espectros de absorción UV/Vis y fluorescencia. Más aún, como las propiedades espectroscópicas de los agregados dependen de

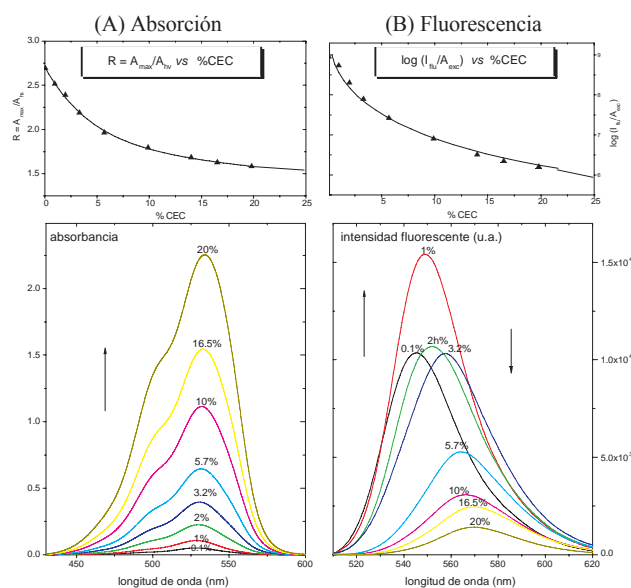


Figure 7. Espectros de absorción (A) fluorescencia (B) de películas de R6G/Lap con distintas cargas de colorante (según el tiempo de inmersión). Se incluye en la parte superior la evolución del parámetro $R = A_{\max}/A_{\text{hombro}}$ (indicativo del cambio de forma del espectro de absorción) así como del valor de $I_{\text{flu}}/A_{\text{exc}}$ (indicativo de la eficiencia de fluorescencia) con la carga de colorante absorbido (expresada en % CEC).

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

la geometría de los mismos, los cambios experimentales observados en los espectros de absorción y fluorescencia pueden interpretarse según el tipo y geometría de los agregados formados. La aplicación de la teoría de excitones, un método mecanocuántico basado en la interacción dipolo-dipolo que permite interpretar cuantitativamente los espectros de los agregados,^[25] permite determinar ciertos parámetros geométricos de los agregados, tales como la distancia intermolecular, el ángulo de orientación de las unidades monoméricas, etc.

La teoría de excitones predice un desdoblamiento de los niveles energéticos excitados de los monómeros en el dímero, uno a mayores y otro a menores energías del estado excitado del monómero. La energía de desdoblamiento y la probabilidad de transición desde el estado fundamental a los estados desdoblados dependen de la geometría de los agregados formados. En la Figura 8 se esquematiza las propiedades espectroscópicas de los dímeros según su geometría definida por dos ángulos: el ángulo θ , el formado entre el vector momento de la transición y el vector posición que une los centros moleculares, y α , el ángulo entre los vectores momento de transición de los monómeros.

Los casos A y B se podría decir que son casos ideales y extremos, y sus propiedades espectroscópicas pueden considerarse como opuestas. En el dímero A los monómeros se disponen en planos paralelos con sus momentos dipolares alineados ($\theta = 90^\circ$ y $\alpha = 0^\circ$). Es el denominado dímero sándwich perfecto y solamente el tránsito espectroscópico al estado de mayor energía está permitido. Este dímero se caracteriza, por tanto, por una banda de absorción a mayores energías que la banda monomérica (la llamada banda-H) y no es fluorescente debido a procesos muy rápidos de desactivación no-radiante al nivel excitado más bajo y de ahí al estado fundamental. El dímero B, conocido como cabeza-cola perfecto, sus monómeros se disponen en el mismo plano con sus momentos de transición alineados ($\theta = \alpha = 0^\circ$). Únicamente la transición al estado excitado menos energético está permitida, por lo que este dímero presenta una banda de absorción a mayores longitudes de onda que la del monómero (banda-J). Es potencialmente fluorescente, aunque su eficiencia dependerá de otros procesos de desactivación no-radiantes que compita con la emisión fluorescente.

Existen otras estructuras con ángulos θ y α intermedios. Por ejemplo, en el caso C ($\alpha = 0$ y θ variable entre 0 y 90°), se presenta el dímero coplanar desplazado que mostrará una única banda a menores o mayores longitudes de onda que la banda principal del monómero (banda-H o banda-J) depen-

diendo del valor del ángulo θ : desplazamientos cortos (ángulos altos, $\theta > 54.7^\circ$) dan lugar a la banda H no fluorescente y desplazamientos largos (ángulos bajos, $\theta < 54.7^\circ$) dan lugar a la banda J fluorescente.

Por último, se presentan los dímeros D_1 y D_2 , que implican un giro entre los momentos de transición de las unidades monoméricas ($\alpha \neq 0$): el sándwich girado ($\theta = 90^\circ$) y el cabeza-cola oblicuo ($\theta = 0^\circ$). Estos dímeros se caracterizan porque las transiciones a sus dos estados excitados están permitidas, y presentan bandas H y J de absorción, siendo la banda-H más intensa para el dímero sándwich y, contrariamente, la banda-J más activa para el dímero cabeza-cola. En el primer caso el dímero es, si lo llega a ser, muy poco fluorescente y en el segundo caso el dímero presentará una banda fluorescente más o menos activa a menores energías.

A partir de la evolución de los espectros de absorción y fluorescencia de las películas R6G/Lap con el contenido de colorante (Fig.7) se puede asegurar a nivel cualitativo la formación de agregados tipo-H y -J de R6G en películas de Lap. Por ejemplo, la presencia de agregados tipo-H se confirma por al aumento de la absorbancia de hombro vibrónico respecto a la de la banda de absorción del monómero (analizado por la disminución del parámetro $R = A_{\max}/A_{\text{hv}}$). La fuerte pérdida de la eficiencia fluorescente, evaluada por el parámetro $I_{\text{fl}}/A_{\text{exc}}$ (relación entre el área del espectro fluorescente y la absorbancia de la muestra a la longitud de onda de excitación a 405 nm), reafirma la presencia de agregados tipo-H fuertemente desactivadores de la emisión fluorescente de los monómeros. Por otro lado, la aparición de una nueva banda fluorescente a mayores longitudes de onda en muestras con alta carga de colorante sugiere la formación de agregados tipo-J. De hecho, la banda principal de absorción se desplaza también a mayores longitudes de onda, que se podría asignar a la banda de absorción del agregado tipo-J, que estaría solapada con la banda del monómero.

A nivel cuantitativo, la caracterización de los agregados se puede realizar eliminando la contribución de los monómeros en los espectros de absorción y fluorescencia registrados experimentalmente. El correspondiente proceso matemático está descrito en la bibliografía.^[24] A grandes rasgos, el método requiere en primer lugar disponer del espectro de absorción del monómero. Se ha utilizado el espectro registrado experimentalmente para películas con cargas de colorante muy bajas, $< 0.1\%$ CEC, ya que la forma de estos espectros es independiente de la concentración de colorante.^[24] A continuación se normalizan los espectros de absorción a una concentración común de colorante (el similar en disolución líquida es trabajar con el coeficiente de absorción molar en vez de absorbancia) que permita comprobar la existencia de algún punto isobéstico que asegure la presencia de dos especies en equilibrio. En el presente sistema se ha constatado un punto isobéstico para las películas con contenido en colorante entre 0.1 y 25% CEC,^[24] que se asigna a la formación de dímeros de R6G. La pérdida del punto isobéstico observada a mayores concentraciones (40–60% CEC) se atribuye a la formación de trímeros o agregados superiores.^[24] La constante de dimerización y el espectro del dímero se obtienen ajustando, mediante un método de regresión no-lineal basado en el algoritmo de Marquardt, la evolución de la absorbancia de las muestras 0.1–25% CEC a una ecuación matemática obtenida a partir de la ley de acción de masas.^[24] El lector debe remi-

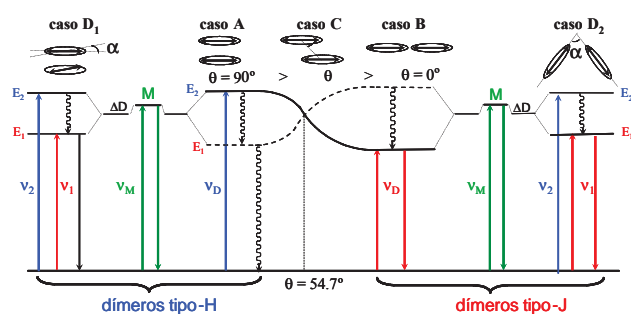


Figura 8. Diagrama de desdoblamiento de los niveles excitados del dímero para diferentes geometrías de un dímero según la teoría de excitones.

tirse a la referencia^[24] para una mejor comprensión del proceso matemático seguido para la caracterización espectroscópica de los dímeros de R6G en películas de Lap.

En la Figura 9 se muestran algunos de los espectros de absorción del dímero calculados para distintas cargas de colorante en el intervalo de concentración del 2 al 25% CEC. Los espectros muestran dos bandas a 503 y 545 nm, situadas a mayores y menores energías que la del monómero (a 528 nm). La banda-J es más intensa que la banda-H, aunque ésta parece que toma más importancia a medida que aumenta la carga de colorante. Estos resultados tienen, en principio, una doble interpretación: o bien se forman dos dímeros coplanares desplazados (caso C en Fig.8) diferentes, uno tipo-H (con $\theta > 54.7^\circ$) y otro tipo-J (con $\theta < 54.7^\circ$), cuya proporción varía con la concentración de colorante; o bien se forma un dímero tipo cabeza-cola oblicuo (caso D₂ en Fig.8) cuyo ángulo de giro varía con la carga de colorante. Los datos de fluorescencia confirmarían la presencia de dos dímeros, uno tipo-H que actúe como fuerte desactivador de la fluorescencia del monómero y un segundo dímeros tipo-J que explicaría la nueva banda fluorescente a menores energías en películas con alto contenido en colorante. De todas formas, la posibilidad de determinar mediante espectroscopia con luz linealmente polarizada la orientación de las moléculas de colorante en el espacio interlamilar de las películas de arcilla (ver punto 3 de esta sección), permitirá disponer de una base más sólida que confirme la presencia de dos tipos de dímeros.

El agregado superior, revelado por la pérdida del punto isobéptico en los espectros de absorción normalizados para

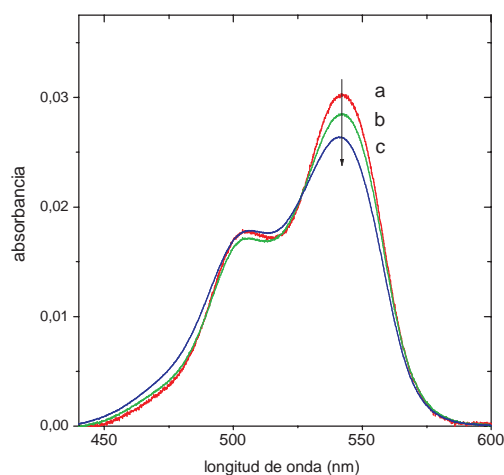


Figura 9. Espectros de absorción calculados para el dímero de R6G adsorbido en películas de Lap para concentraciones moderadas de colorante: 2 (a), 5.7 (b) y 20% CEC (c).

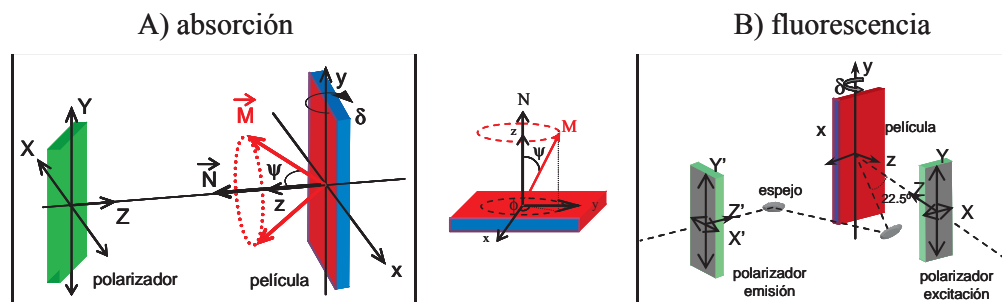


Figura 10. Montaje experimental para el registro de espectros de absorción (A) y fluorescencia (B) con luz linealmente polarizada para diferentes ángulos δ de orientación de la muestra respecto al haz incidente. En el centro se representa la orientación preferencial, ángulo ψ , del momento de la transición (M) respecto a la normal a la película (N).

cargas $>25\%$ CEC,^[24] se caracteriza principalmente por una banda-H de absorción situada a mayores energías, hacia 470 nm. Otras posibles bandas de absorción (H y/o J) de este agregado a menores energías no se observan tan claramente porque solapan con las bandas de absorción del monómero y de los dímeros anteriormente caracterizadas. De todas formas, un mayor desplazamiento de la banda fluorescente a mayores longitudes de onda para muestras con alta carga de colorante sugeriría la presencia de bandas-J para el agregado superior.^[26]

Finalmente, comentar que algunas propiedades fotofísicas de R6G muestran ciertas mejoras cuando se incorporan en películas sólidas de Lap. Por ejemplo, se ha observado un ligero aumento en la eficiencia fluorescente y en el tiempo de vida de la película R6G/Lap al 0.1% CEC con respecto a los datos obtenidos en disoluciones diluidas,^[26] indicando una mayor/menor constante de desactivación radiante/no-radiante del colorante en el soporte sólido. Si bien es cierto que al aumentar la carga de colorante se produce una fuerte pérdida de la eficacia fluorescente, no es menos cierto que al aumentar la carga del colorante se amplía el intervalo de longitudes de onda en el que el material es fotoactivo, sobretudo a la respuesta anisótropa del material a la luz polarizada, tal y como se analiza a continuación.

3. Estudio anisótropo: orientación del colorante. Tal y como ya se ha comentado en la Introducción, uno de los objetivos de incorporar colorantes en sistemas sólidos nanoestructurados es la posibilidad de diseñar dispositivos fotoactivos con una ordenación macroscópica de moléculas de colorante que sean susceptibles de ser empleados en óptica no-lineal, como guías de ondas u otros dispositivos fotoelectrónicos. En esta sección, se aplican las espectroscopias de absorción y emisión con luz linealmente polarizada para estudiar el comportamiento anisótropo del colorante adsorbido en las películas ordenadas de arcillas. Antes de entrar en detalles comentar que mientras la técnica de absorción con luz polarizada es una técnica plenamente establecida,^[19,27,28] recientemente se ha desarrollado en nuestro laboratorio el método basado en la polarización de fluorescencia para el estudio de la anisotropía de colorantes en películas de arcillas.^[29,30]

La base para la espectroscopia de absorción con luz polarizada es que la probabilidad de absorción depende de la orientación relativa entre el vector momento dipolar de transición del cromóforo, que en el caso de la rodamina 6G se extiende a lo largo de su eje molecular mayor (Fig. 2), y el vector del campo eléctrico de la radiación. En fluorescencia, la polarización viene dada por la dirección del momento de transición de la molécula que emite. En sistemas desorgani-

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

zados o isotrópicos, como todas las orientaciones son igualmente probables, éstos no responden al plano de luz polarizada. Sin embargo, en sistemas ordenados, como es el presente caso, el comportamiento anisotrópico al plano de luz polarizada dará información sobre la orientación preferencial de las moléculas fotoactivas. Concretamente para películas colorante/arcilla, el plano de las láminas de arcilla (plano-xy en Figura 10 centro) se comporta como un sistema isotrópico y la dirección perpendicular a las láminas (eje-z) es la que presenta el comportamiento anisotrópico. Por tanto, la espectroscopía con luz polarizada nos proporcionará el ángulo ψ de inclinación de momento de transición del colorante con respecto a la normal a la lámina de la arcilla (o su complementario, $90^\circ - \psi$, respecto al plano de la arcilla).

La estrategia a seguir es registrar los espectros de absorción y fluorescencia (Fig. 10 A y B, respectivamente) de las películas R6G/Lap para dos planos de luz polarizada ortogonales, por ejemplo la horizontal (H, eje-X de laboratorio) y vertical (V, eje-Y) (para luz incidente en la dirección-Z), para diferentes orientaciones de la normal a la película (eje-z de la muestra) respecto al haz incidente, por ejemplo girando la película un ángulo δ alrededor de su eje-y vertical. En absorción, el ángulo δ se varió desde 0° (ejes z y Z alineados) hasta 70° (giro a favor del sentido de giro de las agujas del reloj) y desde 0° hasta -70° (giro en contra del sentido de reloj). En fluorescencia, y gracias a que el fluorímetro empleado (un Fluorolog 3-22) dispone de una configuración frontal en la que el canal de detección se orienta 22.5° respecto al haz de excitación (Fig. 10B), el ángulo δ se pudo variar desde -20° hasta 50° , evitando ángulos cercano a -11.2° que corresponde a la reflexión especular de la luz de excitación en la dirección de detección. Estos procedimientos experimentales están descritos con más detalles en las referencias.^[19, 30]

En la Figura 11 se muestra, como ejemplos ilustrativos, la evolución de los espectros de absorción del monómero (película 0.1% CEC), del dímero (calculado a partir de la muestra al 22% CEC) y de la película al 60% CEC (presencia del agregado superior) para luz incidente polarizada en el plano horizontal con el ángulo de giro de las películas. Indicar que se observaron idénticos cambios para el giro en la otra dirección y que los espectros registrados con luz polarizada vertical, una vez corregido la respuesta del instrumento al plano de luz polarizada mediante el registro de espectros de un sistema isotrópico (por ejemplo, una disolución líquida de colorantes), no varían con el ángulo de giro de la muestra. Ambas observaciones confirman efectivamente que el plano

de la película es un sistema isotrópico y que no existe una orientación preferencial del colorante en el plano de las láminas de arcilla.

La banda monomérica disminuye su intensidad a medida que aumenta el ángulo de giro. Este resultado es indicativo que el ángulo de inclinación de los monómeros respecto a la normal a las láminas de arcilla es superior al ángulo mágico de 54.7° . Se puede establecer una relación lineal entre la razón dicróica de absorción, D_{HV} definida como la relación de la absorbancia de una muestra respecto al plano de luz polarizada horizontal y vertical ($D_{HV} = A_H/A_V$), y el ángulo de giro δ mediante la expresión:^[19]

$$D_{HV} = \frac{A_H}{A_V} = 1 + \frac{2-3\sin^2\psi}{\sin^2\psi} \sin^2\delta \quad (1)$$

A partir de la pendiente se puede evaluar el ángulo de inclinación. Para el caso concreto del monómero, el ángulo de inclinación es de 62° respecto a la normal (28° respecto al plano).

La evolución contraria que se observa en las bandas H y J de absorción con polarización H del dímero (Fig. 11B) con respecto al ángulo de giro sugiere orientaciones por encima y por debajo del ángulo mágico de los momentos de transición responsables de estas bandas espectrales. En concreto, y a partir de la representación lineal (ec.(1)) de las correspondientes D_{HV} vs $\sin^2\delta$, la banda-H le corresponde una orientación de unos 48° mientras que la orientación para la banda-J es de unos 61° .^[19] Teniendo en cuenta que estos ángulos no son complementarios entre si, se puede deducir que las dos bandas del dímero realmente corresponden a dos dímeros coplanares (caso C en Fig. 8) con diferente desplazamiento: la banda-H corresponderá a un dímero coplanar con un ángulo de desplazamiento alto ($\theta > 54^\circ$) y la banda-J a un dímero fluorescente con un ángulo de desplazamiento bajo ($\theta < 54^\circ$).

Finalmente, hay que destacar el fuerte incremento de la banda-H de absorción a 470 nm del agregado superior al aumentar el ángulo de giro de la muestra al 60% CEC (Fig. 11C). Este importante aumento es indicativo de una disposición hacia la perpendicularidad del momento de transición de esta banda. La aplicación de la ec.(1) a esta banda sugiere un ángulo de inclinación de 28° respecto a la normal.^[19] Por su parte, la banda de absorción situada a mayores longitudes de onda le corresponde un ángulo de inclinación del momento de transición en torno a 60° respecto a la normal a las láminas de arcilla.^[19]

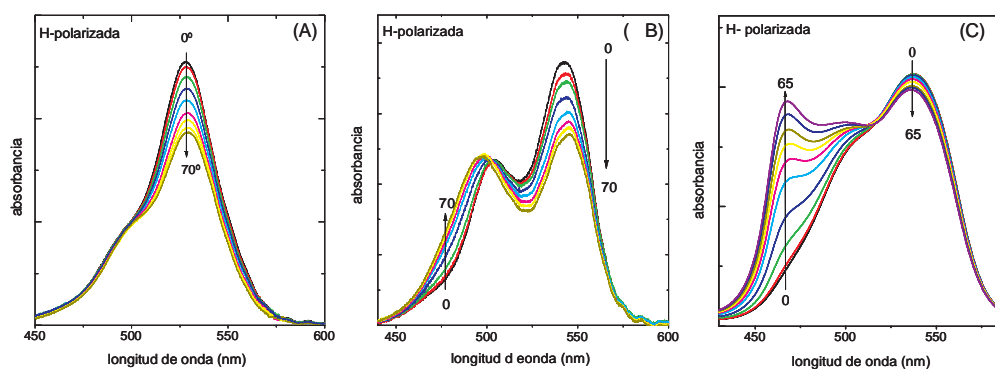


Figura 11. Evolución de los espectros de absorción con luz polarizada horizontal: (A) del monómero (0.1% CEC); (B) del dímero (22% CEC una vez eliminada la contribución del monómero) y (C) de la película al 60% CEC (agregado superior) de R6G en películas de Lap en función del ángulo de giro (desde 0 a 70°) de las películas alrededor de su eje vertical.

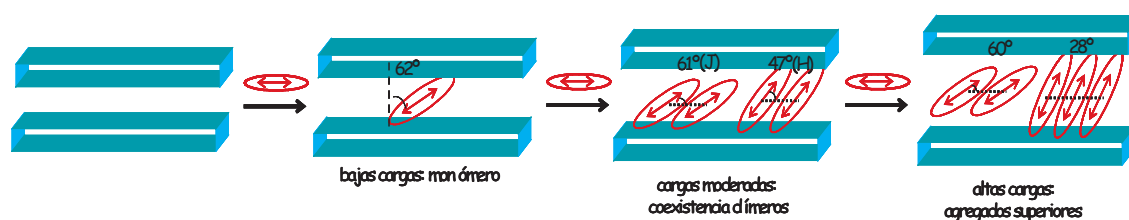


Figura 12. Representación esquemática de las diferentes orientaciones de las especies de R6G adsorbidas en las películas de Laponita (monómero, dímeros y agregados superiores) a diferentes cargas de colorante.

Así pues, como se esquematiza en la Figura 12, se puede concluir que los monómeros individuales de R6G se disponen con el plano xanteno hacia las láminas de Lap formando un ángulo de unos 30°, el ángulo que seguramente optimiza todas las interacciones del colorante en el entorno del espacio interlaminar de Lap. A medida que aumenta la carga de colorante, este ángulo de inclinación se mantiene más o menos fijo, facilitando la formación de agregados coplanares fluorescentes tipo-J. Por otro lado, y para facilitar el empaquetamiento molecular al aumentar la carga de colorante, otras moléculas de colorante se van disponiendo más y más hacia la perpendicularidad. Con esta disposición se favorece la formación de agregados coplanares no-fluorescentes tipo-H y se observa una fuerte pérdida de la capacidad fluorescente de las películas.

Comentar que la polarización de fluorescencia proporciona resultados muy similares,^[29] pero que hay que tener en cuenta ciertos detalles a la hora de aplicar esta metodología. La razón dicróica de fluorescencia se define como la relación de las intensidades emitidas para dos planos de polarización ortogonales, por ejemplo, horizontal y vertical. Estos espectros se pueden registrar con luz de excitación polarizada horizontal o vertical, proporcionando hasta cuatro tipos de espectros de fluorescencia: I_{VH} , I_{VV} , I_{HH} y I_{HV} *. La razón dicróica se determina para emisión H y V manteniendo constante la polarización de excitación: $D_{HV} = I_{VH}/I_{VV} = I_{HH}/I_{HV}$. En el presente estudio se ha constatado que las dos metodologías proporcionan el mismo valor de D_{HV} , excepto en las longitudes de onda cercanas a excitación, ya que la difusión Rayleigh mantiene la polarización de excitación y ésta es máxima cuando los polarizadores de excitación y emisión son paralelos, por ejemplo I_{VV} y I_{HH} . Al igual que en absorción, la razón dicróica de fluorescencia se correlaciona linealmente con el ángulo δ de giro de la muestra a través de la relación:^[29,30]

$$D_{HV} = \frac{I_{HH}}{I_{HV}} = \frac{I_{VH}}{I_{VV}} = 2 \cot^2 \psi + (1 - 2 \cot^2 \psi) \cos^2(22.5 + \delta) \quad (2)$$

que permite evaluar el ángulo de orientación del colorante en el espacio interlaminar de la película de arcilla. Este nuevo método basado en la polarización de fluorescencia se ha aplicado con éxito al sistema R6G/Lap, pero puede ser aplicable para conocer la orientación preferencial de una sonda molecular fluorescente incorporada en cualquier sistema 2D ordenado. Esta metodología tiene ciertas ventajas respecto a la polarización de absorción. La técnica de emisión es más sensible y además más selectiva ya que, además de poder selec-

cionar dos longitudes de onda de trabajo (excitación y emisión), también permite seleccionar hasta dos polarizadores.

Sin embargo, hay otros factores que pueden limitar el uso de la polarización de fluorescencia. La ec. (2) se obtiene a partir de ciertas condiciones que debe cumplir el sistema. Por ejemplo, que los momentos de transición de absorción y emisión sean paralelos, que el sistema fotoactivo se mantenga estático y que no exista reorientación de las moléculas fluorescentes o de las partículas soportes durante el tiempo de vida de los estados fluorescentes, o no se produzca ningún proceso de despolarización de estado excitados que modifique la polarización de fluorescencia. Este último punto es de capital importancia en el presente sistema ya que, dependiendo de la longitud de onda de excitación, la emisión de las especies fluorescentes puede registrarse por directa excitación de dichas especies o por excitación de otras especies no-fluorescentes presentes en el sistemas que mediante un posterior proceso de transferencia o migración de la energía de excitación pueble el estado excitado de las especies fluorescentes.^[29] En este caso, se requiere de una elección óptima de las condiciones de registro de la polarización de fluorescencia para evaluar el ángulo de inclinación de especies fluorescentes. Ahora bien, la evaluación de esta despolarización permitiría estudiar mecanismos de transferencia de energía o incluso, si la fluorescencia mantuviera la polarización de excitación, permitiría determinar ángulos de orientación de especies que no emitan pero que sean las responsables de poblar los estados excitados fluorescentes en el proceso de excitación.

Conclusiones

La elaboración de películas de arcilla mediante la técnica de recubrimiento permite obtener una disposición macroscópica ordenada de láminas de arcilla que pueden ser utilizadas como soportes sólidos nanoestructurados para incorporar moléculas de interés científico-tecnológico. Así, la intercalación de un colorante catiónico fluorescente se realiza de una forma sencilla, simplemente sumergiendo las películas en una disolución de colorante, lo que facilita la elaboración de nuevos dispositivos fotoactivos basados en híbridos organo-inorgánicos. La carga del colorante se puede controlar con el espesor de la película de arcilla, la concentración de la disolución de colorante y el tiempo de inmersión. La orientación del colorante en las láminas de arcilla es un proceso espontáneo, y la elaboración de películas R6G/Lap es una forma muy sencilla de disponer de dispositivos fotoactivos con una respuesta anisótropa con respecto al plano de luz polarizada, con poten-

*El primer y segundo subíndice hace referencia a la dirección del polarizador de excitación y de emisión, respectivamente.

Fotorrespuesta de colorantes fluorescentes intercalados en películas ordenadas de arcillas

ciales aplicaciones en óptica no-lineal, como guías de onda, etc. La orientación preferencial de las moléculas R6G depende de la carga del colorante sobre las láminas de arcilla. El comportamiento térmico y fotofísico de R6G se mejora con su incorporación en las películas de arcilla. Ello aumenta el tiempo operativo y la eficiencia fluorescente de las moléculas individuales del colorante, lo que podría mejorar las prestaciones láser del colorante. Sin embargo, al aumentar la carga del colorante se produce la agregación molecular y se pierde considerablemente la capacidad fluorescente de las películas. Ahora bien, la agregación del colorante da lugar a nuevas bandas de absorción y fluorescencia, lo que aumenta la región espectral en la que el material es fotoactivo. Actualmente, estamos intentando mejorar las eficiencias fluorescentes en películas de arcilla con alto contenido en colorante mediante la incorporación de moléculas surfactantes que dificulten las interacciones entre las moléculas de colorante.

Agradecimientos

Dar las gracias a la Universidad del País Vasco UPV/EHU por la financiación de los últimos años. VMM agradece al Ministerio de Educación y Ciencia la concesión de una Beca Posdoctoral.

Referencias

- [1] C. Sánchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [2] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *51*, 91–131.
- [3] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399–438.
- [4] I. Gourevich, H. Pham, J.E.N. Jonkman, E. Kumacheva, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1472–1479.
- [5] J.K. Thomas, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 301–320
- [6] V. Ramamurthy, D.F. Eaton, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1128–1136
- [7] G. Turnes Palomino, C. Otero Areán, *Anales Química* **2000**, *96(3)*, 13–23.
- [8] E. J. Palomares Gil, *Anales Química* **2004**, *100(1)*, 5–9.
- [9] J. M. Lehn, *Anales Química* **2000**, *96(4)*, 5–9.
- [10] E. Coronado, E. Palomares, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3593–3597.
- [11] D. S. Tsoukleris, I. M. Arabatzis, E. Chatzivasiloglou, A. I. Kontos, V. Belessi, M. C. Bernard, P. Falaras, *Solar Energy* **2005**, *79*, 422–430.
- [12] S. Nonell, C. Marti, I. Garcia-Moreno, A. Costela, R. Sastre, *Appl. Phys. B* **2001**, *72*, 355–360.
- [13] T. P. Thomas, M. T. Myaing, J. Y. Ye, K. Candido, A. Kotlyar, J. Beals, P. Cao, B. Keszler, A. K. Patri, T. B. Norris, J. R. Baker, *Biophys. J.* **2004**, *86*, 3959–3965.
- [14] G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3732–3758.
- [15] J. García Martínez, *Anales Química* **2006**, *102(1)*, 5–12.
- [16] H. Garcia, *Anales Química* **2004**, *100(3)*, 33–42.
- [17] M. C. Carbajo, E. Lozano, E. Enciso, M. J. Torralvo, *Anales Química* **2006**, *102(2)*, 5–10.
- [18] R. A. Schoonheydt, *Clays Clay Miner.* **2002**, *50*, 411–420.
- [19] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4734–4141.
- [20] A. C. D. Newman, G. Brown, Ed., *The Chemical Composition of Clay*. In *Chemistry of Clay Minerals*, Longman: London, 1987
- [21] H. van Olphen, J. J. Fripiat, *Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals*, Pergamon Press: Londres, 1979.
- [22] F. P. Schafer, *Dye Lasers*. Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- [23] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa, *Langmuir* **2004**, *20*, 5709–5717.
- [24] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, T. Arbeloa López, I. López Arbeloa, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20030–20037.
- [25] Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayouni, *M.A. Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [26] V. Martínez Martínez, F. López Arbeloa, J. Bañuelos Prieto, I. López Arbeloa, *I. J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7443–7450.
- [27] R. Sasai, T. Fujita, N. Iyi, H. Itoh, K. Takagi, *Langmuir* **2002**, *18*, 6578–6583.
- [28] K. Sonobe, K. Kikuta, K. Takagi, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1089–1093.
- [29] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1407–1416.
- [30] F. López Arbeloa, V. Martínez Martínez, *J. Photochem. Photobiol A* **2006**, *181*, 44–49.



SMSOC-2
AMMNPC-5
October 15-17th, 2007
Torremolinos (Spain)

2nd Spanish-Moroccan Symposium on Organic Chemistry
5th Andalusian-Moroccan Meeting on Natural Products Chemistry

Group and the Natural Products Group of the Real Sociedad Española de Química.

The joint Moroccan–Spanish conferences on Natural Products Chemistry began on 1998 in Granada, the second and third ones were held at Mohammedia (2000) and Algeciras (2002). The fourth one took place at Marrakech (2004) and it was joined with the first Symposium on Organic Chemistry.

The objective of the meeting is to provide participants with stimulating scientific conferences. These allow to get up-to-date on the latest developments in all aspects of Organic and Natural Products Chemistry, providing the best opportunities to create

good conditions for fruitful scientific and social communication. We look forward to welcoming you at Málaga in October 2007

The Organizing Committee

Organizing Secretariat

Dr. Francisco Najera

Dpto. Química Orgánica. Facultad de Ciencias.

Universidad de Málaga. Campus de Teatinos.

29071-Málaga (Spain)

Phone: +34.952.13.20.23 / Fax: +34.952.13.19.41

Contact email: awchm@uma.es