

36
2EJ



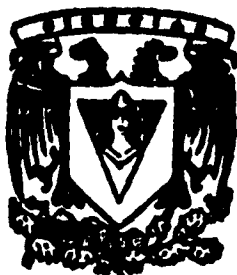
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"EFECTOS DE LA IRRADIACION IONIZANTE SOBRE
LAS PROPIEDADES OPTICAS DE GELES DE OXIDO
DE SILICIO CONTAMINADOS CON AZUL DE TIMOL,
CLOROFILA, FLUORESCENCIA Y RODAMINA B"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:

RAMIREZ JARAMILLO EDGAR



MEXICO, D. F.



FACULTAD DE CIENCIAS
ASOCIACION ESCOLAR

1998

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

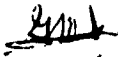
"Efectos de la irradiación ionizante sobre las propiedades ópticas de geles de oxido de silicio contaminados con Azul de Timol, Clorofila, Fluoresceína y Rodamina B"


realizado por RAMIREZ JARAMILLO EDGAR


con número de cuenta 9150738-5 , pasante de la carrera de Física.

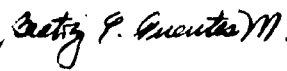
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

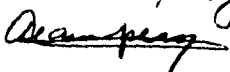
Atentamente

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO 
Director de Tesis
Propietario

DR. JORGE HUMBERTO ARCE RINCON 
Propietario

M. EN C. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE 
Propietario

M. EN C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MAOARIAGA 
Suplente

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS 
Suplente

Consejo Departamental de Física 

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORCA 
Coordinador de Licenciatura

Este trabajo se lo dedico especialmente a:

MI MADRE LUZ MARIA. POR SU INIGUALABLE EJEMPLO DE TRABAJO, DEDICACIÓN Y SACRIFICIO. POR SUS SABIOS CONSEJOS Y SU INFINITO AMOR QUE ME GUIARON A LO LARGO DE TODA MI VIDA Y CONSTRUYERON EL CAMINO QUE HE DE EMPRENDER COMO PROFESIONISTA Y COMO PERSONA. POR TENER SIEMPRE UNA RESPUESTA Y SOBRE TODO POR NUNCA DEJARSE VENCER ANTE LA ADVERSIDAD. POR ESA GRAN VALENTÍA QUE HAS MOSTRADO Y NOS TRANSMITISTES A LO LARGO DE ESTOS AÑOS TAN DIFÍCILES. POR TODO ESTO Y MUCHAS COSAS MÁS, GRACIAS; PERO PRINCIPALMENTE GRACIAS POR SER MI MADRE.

A mi hermana Luz angelica, por su incansable apoyo, por su cariño e interés mostrado. Por transmitirme el sentido de sacrificio y lucha en todo momento y siempre estar con nosotros a pesar de todo. Por ser como mi segunda madre y por darme los medios necesarios para poder realizar todas mis metas. Muchas gracias por todo, algún día te lo pagare.

Quiero agradecer profundamente a:

Mi asesor, Dr. Jorge García Macedo por todo el apoyo y paciencia que me ha brindado a lo largo del tiempo que tengo colaborando con el, pues ha logrado cambiar mi forma de ver las cosas, dejando en mi un gran ejemplo de dedicación y trabajo. Ejemplo que estoy seguro me ayudara toda mi vida. Muchas gracias por todo.

Mis sinodales M. en C. Beatriz Fuentes, M. en C. Patricia Goldstein, Dr. Humberto Arce y en especial al Dr. Antonio Campero por sus comentarios y sugerencias.

Mis hermanos J. Ricardo, J. Edmundo, J. Alberto y J. Manuel por todo su apoyo y amistad que me han brindado toda la vida. Por estar siempre dispuestos a ayudarme en cualquier situación.

Mis abuelos Juanita e Iram, que aunque tengo muchos años de no verlos, siempre pienso en ustedes, deseando que estén lo mejor posible.

Todos mis compañeros y amigos (sólo ellos sabrán quienes son) que de una u otra forma me ayudaron en algún momento de mi vida y colaboraron con mi causa (perdón por no mencionarlos a todos), a todos ellos un gran reconocimiento y mis más sinceros agradecimientos por brindarme su amistad.

INDICE.

	PAGINA.
PRESENTACION.....	1
CAPITULO I:	
INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.	
1.1) PROPIEDADES GENERALES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	3
1.2) PROCESO SOL-GEL.....	6
1.3) TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	11
CAPITULO II:	
METODO EXPERIMENTAL.....	17
CAPITULO III:	
RESULTADOS Y DISCUSION.	
3.1) AZUL DE TIMOL.....	23
3.2) FLUORESCENCIA.....	34
3.3) RODAMINA B.....	43
3.4) CLOROFILA.....	55
CAPITULO IV:	
ANALISIS GENERAL.....	67
CAPITULO V:	
CONCLUSIONES.....	72
BIBLIOGRAFIA.....	73
ANEXO 1.	
TABLAS DE AJUSTES.....	74

PRESENTACION.

Durante los pasados 10 años, se ha reconocido ampliamente que el proceso sol-gel puede ser usado para encapsular moléculas orgánicas y metalorgánicas en un medio inorgánico.

El proceso sol-gel es una técnica de síntesis química para preparar vidrios inorgánicos de alta calidad a temperaturas ambiente o cercana a la ambiente [1]. En esta técnica se presentan reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución, para formar una red gelatinosa de la cual la fase líquida (solvente) puede ser removida posteriormente. Al secarse, se obtiene un gel poroso, el cual se puede transformar a un sólido amorfo denso.

La pobre estabilidad térmica de las moléculas orgánicas hizo que se excluyera su incorporación en materiales óxidos huésped tradicionales debido a que la preparación de estos óxidos involucra un proceso a altas temperaturas, por lo que se restringió su uso a solventes congelados o matrices de polímeros congelados. El proceso sol-gel ofrece un método a temperatura ambiente para sintetizar sólidos inorgánicos amorfos. Por este método, una amplia variedad de moléculas orgánicas han sido incorporadas en matrices sol-gel y se ha demostrado que retienen sus propiedades ópticas específicas dentro de estos materiales. Es por esto que ha sido posible usar este proceso para preparar materiales que son luminiscentes, fotocromáticos, con propiedades ópticas no-lineales y además que presentan acción láser [2].

Así, el estudio de los materiales sol-gel dopados con colorantes orgánicos ha dado lugar al desarrollo de importantes ramas de investigación que comprenden la espectroscopía de estos materiales, el aislamiento fotoquímico de la matriz, el estudio del efecto del solvente químico sobre las propiedades de luminiscencia, y el desarrollo de láseres, en particular láseres entonables de estado sólido.

En este trabajo se prepararon geles de SiO_2 dopados con colorantes orgánicos tales como la rodamina B, fluoresceína, etc. Posteriormente fueron sometidos a irradiación ionizante (luz UV y Rayos-X) y se estudiaron los efectos que provoca esta irradiación en las propiedades de absorción óptica y luminiscencia como función de la dosis. Se intentó hacer un modelo sencillo para ajustar los datos experimentales, pues en particular se sabe que el estudio de los daños producidos por irradiación ionizante como función de la dosis, proporciona curvas que se saturan por mecanismos de competencia de creación y aniquilación de defectos.

Empleando la información general que se tiene sobre la configuración electrónica de los colorantes, se dió una interpretación de los resultados obtenidos. También se realizó un estudio análogo de los colorantes mencionados pero en solución, con el fin de hacer comparaciones con los geles.

Con éste tipo de estudios se espera tener un mayor conocimiento del efecto que causa la exposición a la radiación ionizante sobre las propiedades ópticas de estos colorantes incorporados en matrices sólidas inorgánicas.

Este trabajo se dividió en tres partes principalmente. Introducción, donde se describe la teoría elemental de los compuestos orgánicos; el método sol-gel; algunas características principales de los colorantes utilizados en los experimentos, y se describen las técnicas experimentales empleadas.

La segunda parte trata sobre el método experimental empleado para realizar los estudios de las propiedades ópticas de los geles.

En la tercera parte se presentan los resultados obtenidos. Se hace una discusión de ellos y finalmente se enlistan las conclusiones más importantes obtenidas de este trabajo de investigación.

CAPITULO I: INTRODUCCION Y ANTECEDENTES.

1.1) Propiedades generales de los compuestos orgánicos.

Los compuestos orgánicos se definen como hidrocarburos y sus derivados. Estos a su vez se subdividen en compuestos saturados y no saturados. Los anteriores se caracterizan por el hecho de que contienen al menos un enlace doble o triple. Estos enlaces múltiples tienen un profundo efecto tanto en la reactividad química como en las propiedades espectroscópicas. En este trabajo se estudiaron esencialmente los compuestos no saturados debido a su capacidad de absorber luz en longitudes de onda por arriba de los 200 nm. La característica principal de estos compuestos es que están formados por enlaces dobles conjugados, es decir por enlaces dobles separados por enlaces simples, los cuales frecuentemente se les llama colorantes. Cabe señalar que estos colorantes tienen una alta absorción en el visible [10].

En este caso, los colorantes estudiados fueron el azul de timol, fluoresceína, rodamina B y clorofila. A continuación se señalan algunas características principales de estos colorantes.

La fluoresceína se produce por calentamiento de una mezcla de resorcina con anhídrido ftálico a 200 °C. Esta sustancia es muy soluble en alcohol y poco soluble en agua. Soluciones agua-alcohol de la fluoresceína son de color rojo amarillento y exhiben una fuerte emisión en el verde. Tratamientos de fluoresceína con carbonato de sodio o una solución diluida de hidróxido de sodio, da una sal de disodio soluble en agua, conocida como uranina ($C_{20}H_{10}O_5Na_2$), con fluorescencia que desaparece acidificando la solución. La fluoresceína y sus derivados son usados principalmente como colorantes fluorescentes. Un uso de éstos es trazar arroyos subterráneos. También es empleada en investigaciones biológicas para etiquetar proteínas y para observar defectos en la córnea del ojo. En la fig. 1.1.1 se muestra la molécula de la fluoresceína de sodio.

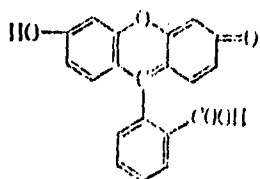


Fig. 1.1.1 Molécula de la fluoresceína de sodio.

Las rodaminas son diferentes a la fluoresceína pues contienen grupos amino substituidos o no-substituidos. Estos compuestos fluorescen a longitudes de onda mayores, comparadas a la fluoresceína. Sus soluciones líquidas y sólidas exhiben fluorescencia roja o naranja. La rodamina B ($C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$), se presenta como un polvo rojizo o en ocasiones como cristales verdes; es soluble en agua y alcohol. Se utiliza como colorante y reactivo. En la fig. 1.1.2 se muestra la molécula de la rodamina B [16].

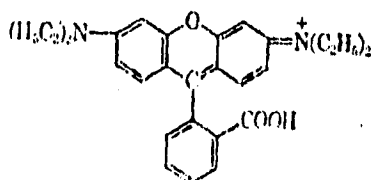


Fig. 1.1.2 Molécula de la rodamina B.

El azul de timol ($C_{10}H_{14}O$) se encuentra en la esencia de Tomillo. Se trata de una sustancia cristalina de olor desagradable, poco soluble en agua, pero muy soluble en alcohol y éter. Entre otras cosas, se utiliza como reactivo y para teñir tejidos. En la fig. 1.1.3 se muestra la molécula del azul de timol [17].

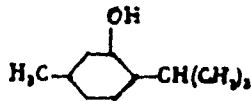


Fig. 2.1.3 Molécula del azul de timol.

Otro compuesto orgánico estudiado fue la clorofila. Esta representa la clase principal de pigmentos responsable de la absorción de luz en la fotosíntesis y se encuentra en todos los organismos fotosintéticos (vegetales verdes). Existen varios tipos de clorofila, las cuales se identifican por letras. Entre las clases más importantes se encuentra la clorofila a. Su estructura se presenta en la fig. 1.1.4

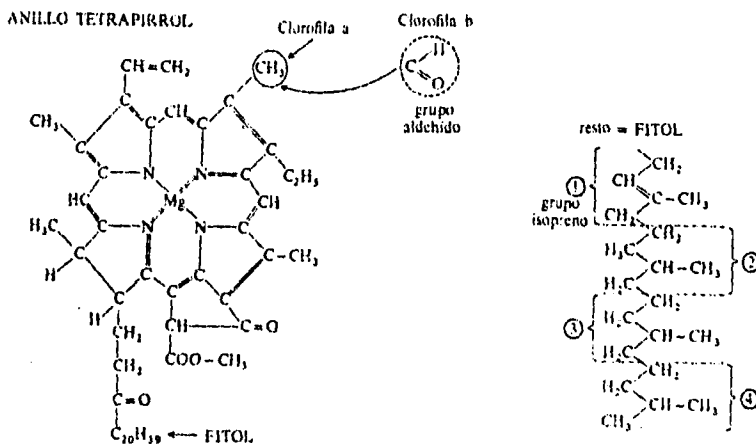


Fig. 1.1.4 Molécula de la clorofila a.

La clorofila a está formada por una “cabeza” plana llamada porfirina de aproximadamente 1.5 nm por 1.5 nm, en el centro de la cual se encuentra un átomo de magnesio. Unida a esta cabeza, hay una cadena larga con alcoholes, de aproximadamente 2 nm de longitud conteniendo 20 átomos de carbono. El sistema de anillos en la cabeza porfirina de la clorofila es altamente conjugada, teniendo nueve enlaces dobles en conjugación (más otros tres enlaces dobles ramificados al sistema conjugado principal). Estos enlaces sencillos y dobles de

los anillos de la porfirina, proporcionan muchos electrones π deslocalizados, los cuales pueden tomar parte en la absorción de luz [13].

1.2) Proceso sol-gel.

La síntesis de materiales por el proceso sol-gel involucra el uso de un metal alcóxido, el cual es sometido a las reacciones de hidrólisis y polimerización por condensación, dando por resultado un gel. Este proceso puede ser dividido en los siguientes pasos:

- a) Formación de la solución (o reacción química).
- b) Gelación. Transición sol-gel.
- c) Envejecimiento y secado del gel.
- d) Densificación. Transición gel-vidrio.

Estos pasos se ilustran esquemáticamente en la fig. 1.2.1

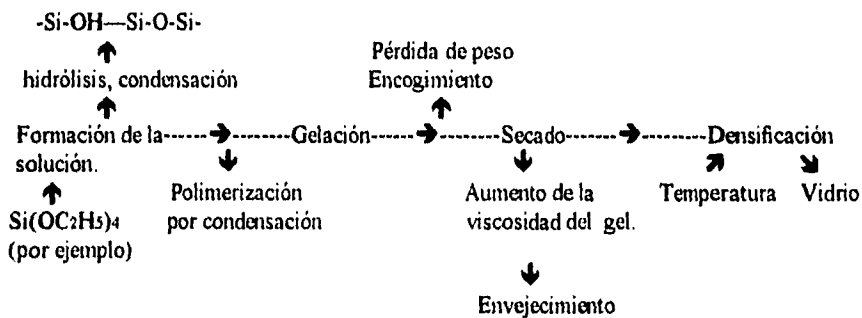


Fig. 1.2.1 Proceso sol-gel.

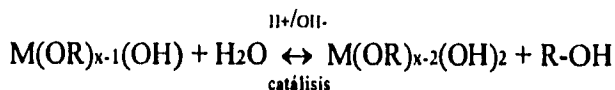
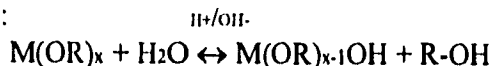
Describiremos en seguida estos pasos.

a) Formación de la solución.

La preparación comenzó con un precursor metalorgánico, que para el caso de SiO_2 se trata de un metal alcóxido, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ cuyo nombre es tetraetoxisilano y conocido comúnmente como TEOS, el cual se mezcló con agua y un solvente común a ambos tal como el etanol (EtOH) para formar una solución [1].

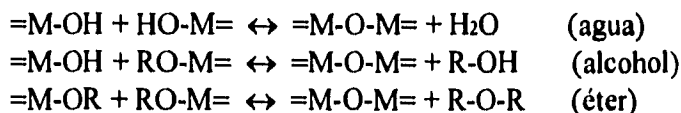
Las reacciones fundamentales que ocurren durante la conversión de una solución alcóxida a un gel, son resumidas en las siguientes ecuaciones:

Hidrólisis:



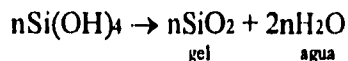
Pero tan pronto ocurren las primeras reacciones de hidrólisis, comienza simultáneamente las de condensación.

Condensación:



Donde M= metal y R= radical alquilo (grupo alquilo). Aunque se conocen alcóxidos de prácticamente todos los metales o semimetales, entre los más conocidos M puede ser un metal elegido de Si, Al, Ti, Zr.

En esta etapa, la hidrólisis propicia la formación de grupos silanol (es decir Si-OH). Estas especies sólo son intermedias, hasta alcanzar a formar grupos siloxano (-Si-O-Si) [1]. Un ejemplo de la formación de un gel por la ruta metalorgánica es como sigue:



En general, los procesos de hidrólisis y la polimerización por condensación son difíciles de separar [1]. Por definición, la condensación libera una molécula pequeña como agua o alcohol. Este tipo de reacciones puede continuar hasta construir moléculas gigantes que contienen silicio mediante el proceso de polimerización. Diversos estudios muestran que las reacciones dependen entre otras cosas de las concentraciones del precursor alcóxido, del agua y del solvente [4].

Las condiciones bajo las cuales la hidrólisis y la condensación ocurren, tienen un profundo efecto en el desarrollo del gel y en su morfología. En este punto, el pH juega un papel muy importante en la formación de polímeros en el vidrio. Por ejemplo, los geles de silicio preparados a bajo pH (< 3) y bajo

contenido de agua (< 4 mol de agua por mol de alcóxido) producen en primer término polímeros lineales con baja densidad de eslabonamientos. En cambio, geles de silicio preparados bajo condiciones más básicas (pH 5-7) y/o grandes concentraciones de agua, produce gran cantidad de cúmulos, los cuales se comportan como especies discretas [1].

b) Gelación.

Como las reacciones de hidrólisis y polimerización por condensación continúan, el peso molecular de los polímeros formados y la viscosidad del líquido aumenta hasta que la solución cesa de fluir. El tiempo de gelación es una importante característica, la cual es sensible a la química de la solución y naturaleza de la especie polimérica. Esta transición sol-gel es irreversible, existiendo una dependencia en el volumen inicial de la preparación.

Después de la gelación, los geles están generalmente sujetos a un proceso de envejecimiento. El término "envejecimiento" es aplicado al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel. El envejecimiento involucra procesos tales como la condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros, o transformaciones de fase dentro del sólido o la fase líquida [12].

La reacción de condensación continúa incrementando el grado de eslabonamientos en la red y produciendo un incremento en la viscosidad del gel [1].

c) Secado del gel.

El proceso de secado involucra la eliminación de la fase líquida. Se emplea comúnmente la evaporación a temperatura ambiente, o cercana a la ambiente. En esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento. Si se evita la evaporación, entonces el secado puede ser retardado, pero entonces ocurrirán algunos cambios físicos y químicos en la estructura del gel. Entre estos cambios se tienen la polimerización por condensación (incremento en la conectividad de la red del gel), sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del solvente), incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación, finalmente la segregación (cristalización o separación de la fase). Estos procesos afectarán significativamente las propiedades del gel resultante [11].

La sinéresis se debe a que la formación de enlaces o la atracción entre partículas, induce una contracción de la red y la expulsión de líquido desde los

poros. Durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el extendimiento del líquido para cubrir el gel sólido disponible, impartirán una tensión compresiva al gel. A medida que esta tensión compresiva sea mayor que la fuerza de la red, el gel se contraerá tan rápido como se evapore el líquido [3].

El nivel de secado es crítico y un buen control permite secar sin que ocurra alguna fractura que limite el tamaño de las piezas monolíticas [6].

d) Densificación.

Para producir un vidrio a partir del gel seco (xerogel), se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente para remover las partículas volátiles que permanecen en el gel (ie., residuos de la descomposición de los grupos silanol y alcoxil), así como eliminar la porosidad. El proceso ocurre durante la transición gel-vidrio, la cual se ha dividido en tres regiones y que a continuación se describen.

En la región I ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) hay una sustancial pérdida de peso con un pequeño encogimiento. En la región II ($200\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) hay una considerable pérdida de peso y ocurre el encogimiento. En la región III ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) ocurre un gran encogimiento ocasionado principalmente por el sinterizado, pero hay poca pérdida de peso. La liberación de agua y alcohol físicamente absorbidos causa la pérdida de peso en la región con el menor encogimiento, dando por resultado una contracción en la capilaridad. En la región II la pérdida de peso adicional proviene de la remoción de agua debido a las reacciones de condensación y la oxidación de moléculas orgánicas residuales. La contracción en este intervalo de temperaturas es debido a la densificación de la red. Se ha propuesto que la densificación de la red ocurre por 2 mecanismos: por las reacciones de condensación dando por resultado enlaces Si-O-Si adicionales y por relajación estructural, debido a la difusión atómica en la red polimérica. En la región III, sin embargo, el rápido encogimiento y el colapso de grandes poros ocurre por el sinterizado viscoso [3].

El comportamiento en la densificación depende del método usado para formar el gel. Hay diferentes características de densificación que son esperadas para los geles producidos por catálisis ácida (aglomeramiento débil de grupos eslabonados), para los producidos por catálisis alcalina (aglomeramiento fuerte de grupos eslabonados) y para los producidos por rutas coloidales (generalmente formado de partículas densas) [2].

Las altas temperaturas requeridas para la densificación, generalmente pueden destruir cualquier molécula orgánica incorporada.

En las tablas 1.2.2 y 1.2.3 se muestran las ventajas y desventajas del proceso sol-gel [11].

Ventajas	Comentarios
1. Aumenta la homogeneidad.	La mezcla es realizada en soluciones de baja viscosidad.
2. Aumenta la pureza.	Materiales en bruto pueden ser purificados por técnicas estándares, por ejemplo la destilación.
3. Preparación a baja temperatura, minimiza la pérdida por evaporación, minimiza la contaminación del aire, no reacciona con el contenedor.	Pueden usarse contenedores de vidrio o plástico. Se evita la fundición así como las altas temperaturas donde la cristalización puede ocurrir.
4. Nuevos sólidos no-cristalinos fuera del rango de la formación de vidrios normales.	Esto se sigue de la disponibilidad para la separación de fase.
5. Nuevas fases cristalinas desde los nuevos sólidos.	
6. Se pueden fabricar productos especiales como por ejemplo fibras y películas.	

Tabla 1.2.2 Ventajas del proceso sol-gel.

Desventajas	Comentarios
1. Alto costo de los materiales base.	Esto se puede remediar si hay un incremento en la demanda y por elección de los productos de costo efectivo. Para películas delgadas, esta desventaja es irrelevante.
2. Enorme encogimiento durante el proceso.	
3. Microporosidad residual.	
4. Grupos oxhidrido residuales.	
5. Carbón residual.	
6. Posibles daños a la salud debido a las soluciones orgánicas.	
7. Proceso muy tardado.	
8. Dificultad en producir piezas grandes.	

Tabla 1.2.3 Desventajas del proceso sol-gel.

1.3) Técnicas experimentales.

Describiremos en seguida las técnicas de análisis experimental empleadas en el presente trabajo.

a) Absorción óptica.

Existen dos clases de espectros, que se denominan espectros de emisión y absorción. Los primeros se obtienen analizando la luz emitida por una fuente luminosa, o por un material que emite después de excitarlo, mientras que los espectros de absorción se obtiene analizando espectroscópicamente la luz transmitida por un medio absorbente colocado entre la fuente de luz y el espectroscopio.

Cuando una molécula absorbe radiación, su energía aumenta en una cantidad igual a la cedida por el fotón según la relación:

$$E=hf=hc/\lambda.....(1.1)$$

El cambio en energía de la molécula puede ser electrónico, vibracional o rotacional. Las transiciones electrónicas implican frecuencias relativamente altas, mientras que las vibracionales requieren menor energía y las rotacionales

aún menor. Los niveles de energía electrónicos de una molécula, en condiciones normales, se denominan estado fundamental, y los niveles electrónicos más altos representan los estados excitados (primero, segundo, etc.). En cada nivel electrónico, existe un estado vibracional fundamental y varios excitados, y de forma análoga, en cada nivel vibracional existe un nivel rotacional fundamental y varios excitados [8],[14].

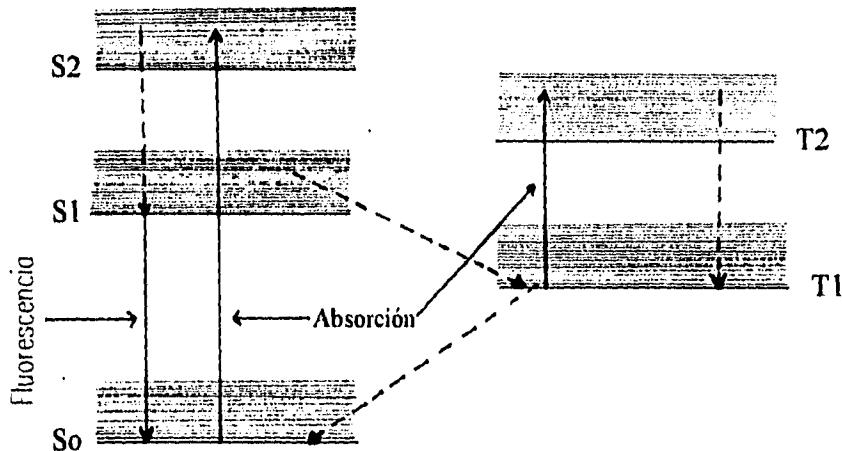


Fig. 1.3.1 La línea continua representa transiciones radiativas; la línea discontinua representa transiciones no-radiativas.

En la fig. 1.3.1 se muestra un diagrama de niveles de energía característico de un colorante en solución. Se compone de estados electrónicos singuletes S_n ($n=0,1,2,\dots$), con S_0 denotando el estado base, S_1 el primer estado excitado, etc. Algo desplazado hacia energías pequeñas con respecto a los anteriores, se encuentran los estados de triplete T_n . Cada uno de los estados electrónicos es extremadamente ancho, debido a las vibraciones y rotaciones de la molécula del colorante, así que cada estado es un cuasi-continuo superpuesto en todos los niveles electrónicos incluyendo el estado base S_0 [2].

Si una molécula absorbe un fotón de energía de una fuente que emite en el infrarrojo lejano o en la región de microondas, sólo cambia su energía de rotación, cualquiera que sea su estado vibracional o electrónico. Si la fuente de radiación es de mayor energía, por ejemplo en la región infrarroja, entonces

cambiarán las energías vibracional y rotacional de la molécula. Si la energía de la radiación es aún mayor, como en el caso de la luz ultravioleta, tendrán lugar cambios en la energía electrónica, vibracional y rotacional de la molécula. Por tanto, el espectro ultravioleta de la molécula será más complicado que los de rotación-vibración. El espectro ultravioleta de las moléculas poliatómicas está compuesto de un número muy grande de subniveles próximos, y aún en estado gaseoso, sólo se apreciarán bandas de absorción anchas, o una banda envolvente [7].

La naturaleza compleja de los espectros electrónicos de las moléculas poliatómicas es la causa de que su análisis sea muy difícil. Sin embargo, en el caso de algunas moléculas sencillas, ha sido posible el estudio de su estructura fina con espectrofotómetros de alta resolución, asignándose las posiciones e intensidades de las bandas de absorción. En los espectros de líquidos, y en disolución, es muy apreciable la pérdida de las estructuras vibracional y rotacional, debido a la polaridad del solvente y a las interacciones con las moléculas vecinas.

Después de la absorción electrónica, la molécula excitada puede volver a su estado fundamental devolviendo el exceso de energía en forma de calor, ó como radiación fluorescente de longitudes de onda más larga [14].

Durante la absorción de luz ocurre una interacción entre el campo electromagnético de la luz y algún electrón. Debido a que los electrones son partículas cargadas, éstas experimentan una fuerza cuando se encuentran en un campo eléctrico. Este campo eléctrico causa o induce que los electrones se muevan, estos electrones corresponden a un dipolo eléctrico, debido a que el electrón está forzado a moverse primero en una cierta dirección y después en la dirección contraria, como respuesta al campo eléctrico oscilante de la luz.

La dirección y magnitud del dipolo eléctrico, dependerán de las fuerzas restitutivas del electrón, provistas por el resto de la molécula. Estas fuerzas restitutivas dependen de otros electrones y del núcleo atómico en la molécula. Es por esto que los dipolos eléctricos pueden ser inducidos en una molécula particular y son característicos de dichas moléculas. Esto ayuda a explicar por qué cada especie molecular tiene un único espectro de absorción [13].

En nuestros experimentos, la absorción óptica se midió en un espectrofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array. El dispositivo experimental de este aparato se muestra en la fig.1.3.2. El espectrofotómetro contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con una abertura de 2 nm con el que se pueden coleccionar datos sobre el intervalo espectral cuya longitud de onda es

de 200 a 900 nm. Además del sistema óptico, este espectrofotómetro cuenta con una computadora IBM compatible con MS-DOS, la cual contiene un software espectroscópico permitiendo una amplia clase de aplicaciones.

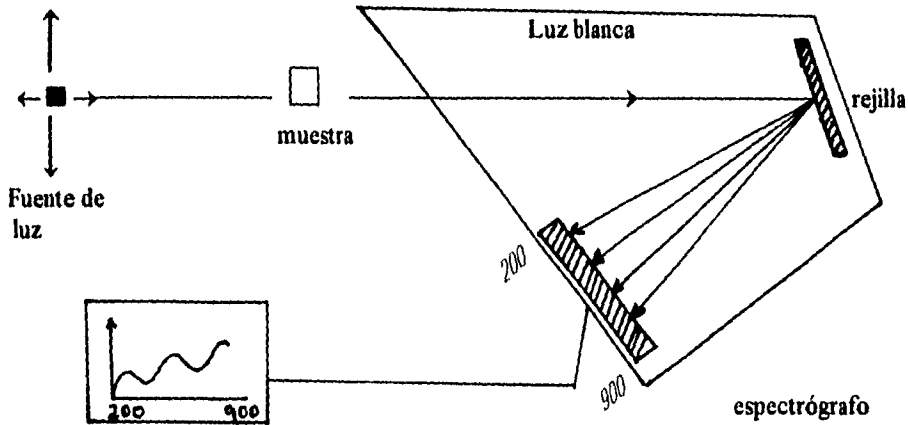


Fig. 1.3.2 Arreglo de fotodiodos del detector.

La luz que proviene de la fuente (una lámpara de tungsteno o deuterio) pasa a través de la muestra y entra al espectrógrafo vía una lente y un espejo. El espejo enfoca la luz en una de las aberturas. Una abertura permite el paso de la luz UV, mientras que la segunda abertura permite el paso de la luz visible. La luz es entonces dispersada por la posición fija de la rejilla. El arreglo del detector colecta datos espectrales sobre dos intervalos de longitudes de onda discretas, 200-555 nm y 555-900 nm. Esto permite que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda, y dobla la resolución del barrido. Por lo tanto, mientras se opera sobre un amplio intervalo espectral, cubriendo de los 200 a 900 nm, este instrumento lleva a cabo una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo.

b) Luminiscencia.

La luminiscencia se siguió en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 650-10S. En la fig. 1.3.3 se muestra el dispositivo experimental.

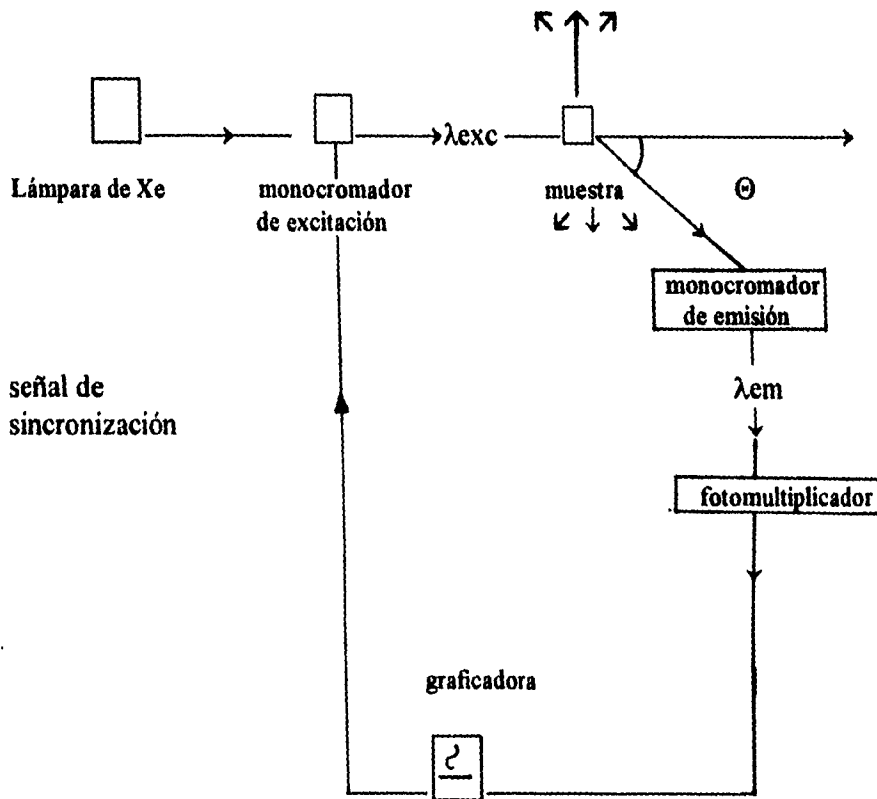


Fig. 2.3.3 Técnica de fotoluminiscencia.

La lámpara produce la luz, el monocromador de excitación selecciona un haz de luz monocromático de excitación con longitud de onda λ_{exc} . Este haz excita a la muestra provocando la fotoluminiscencia. De las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra, el monocromador de emisión selecciona una, λ_{em} .

El haz pasa al fotomultiplicador donde se mide su intensidad; a la graficadora se envía una señal proporcional a dicha intensidad. El

monocromador de emisión se coloca a un ángulo Θ con respecto al haz incidente para evitar el haz directo transmitido, que saturaría al fotomultiplicador.

Con este instrumento se pueden obtener espectros de excitación y de emisión. Para los primeros, el monocromador de emisión está fijo a un valor λ_{em} . Este valor se selecciona de la información del espectro de absorción de la muestra. El monocromador de excitación va seleccionando diversas λ_{exc} y para cada una se va registrando en la graficadora la intensidad de λ_{em} . La gráfica de λ_{em} (λ_{exc}), con λ_{em} fija, es el espectro de excitación. Para los espectros de emisión, el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor λ_{exc} , seleccionando previamente como se dijo antes para λ_{em} . El monocromador de emisión en cambio está variando, seleccionando diversos valores de λ_{em} y para cada uno se registra su intensidad en la graficadora. La gráfica de λ_{em} (λ_{exc}), con λ_{exc} fija, constituye el espectro de emisión [15].

CAPITULO II: METODO EXPERIMENTAL.

La parte experimental de este trabajo se dividió en dos etapas:

- a) Preparación de las muestras. Esta etapa comprende la preparación de las pastillas de geles de SiO₂; corte y pulido de la pastilla, así como la preparación de los colorantes en solución.
- b) Seguimiento en absorción óptica y luminiscencia. Comprende la irradiación de las muestras de los geles contaminados y de los colorantes en solución, así como la obtención de los espectros de absorción óptica y luminiscencia. A continuación se describen estas etapas.

a) Preparación de las muestras.

La preparación de las pastillas de geles de SiO₂ se basó en el proceso sol-gel mezclando los siguientes reactivos: TEOS, alcohol, agua, colorante y ácido (Hf) en la proporción molar [TEOS:EtOH:H₂O] = [2:4:1], agregando además 0.5 ml de colorante y Hf. Para preparar los colorantes en solución, se mezcló un volumen inicial del colorante en polvo con un determinado volumen del solvente. En la tabla 3.1 se presentan las concentraciones usadas para cada colorante. La solución final se agitó durante 5 min, al término del cual se cubrió el contenedor con una película de parafilm a la que se le hicieron pequeños orificios para permitir la evaporación. Se dejó que la solución seicara algunos días a temperatura ambiente.

Una vez seca, se obtuvo una pastilla cuyo volumen es aproximadamente la tercera parte (en algunas ocasiones menos) del volumen inicial de la solución. Si la pastilla presentaba una cierta dureza (es decir, no había fractura al manipularla) entonces se cortaban muestras de la pastilla, en caso contrario se dejaba secar por más tiempo.

Se cortaron pequeñas muestras de la pastilla, las cuales se rebajaron con una lija, y se pulieron con un trozo de paño agregando un abrasivo adecuado hasta obtener un terminado tipo espejo. De esta forma se obtuvieron muestras con dimensiones aproximadas de 10x10x2 mm³. Se prepararon pastillas de SiO₂ dopadas con rodamina B, azul de timol, fluoresceína y clorofila.

Colorante	Cantidad inicial de colorante	Solvente empleado	Volumen final del solvente
rodamina B	0.3 gr.	agua	5 ml.
fluoresceína	0.3 gr.	alcohol	7 ml.
azul de timol	0.2 gr.	agua, alcohol	4 ml.
clorofila	3 ml.	alcohol	5 ml.

Tabla 2.1 Solventes y cantidades utilizadas para preparar los colorantes.

Cabe mencionar que las primeras muestras estudiadas no fueron rebajadas ni pulidas.

b) Seguimiento en absorción óptica y luminiscencia.

Para la irradiación de las muestras se utilizaron dos fuentes de luz UV, una continua que consistió en una lámpara de luz UV comercial, y una pulsada que consistió en un láser de Nitrógeno LN120C PRA con las siguientes especificaciones:

$$\begin{aligned} \text{Energía/pulso} &= 70 \mu\text{J (de fábrica)} \\ &= 81 \mu\text{J (medido directamente)} \end{aligned}$$

$$\text{Potencia pico} = 250 \text{ Kw a } 10 \text{ Hz}$$

$$\text{Razón de repetición} = 20 \text{ Hz máx.}$$

$$\text{Duración del pulso} = 300 \text{ ps.}$$

Este aparato láser fue bombeado a una presión de 28 psi mediante un tanque con nitrógeno. También se empleó un equipo de rayos-x que contiene un generador Phillips modelo PW1729/00 de corriente directa estabilizada y un tubo cuyo blanco es de tungsteno. Este equipo se operó con 30 Kv de voltaje de aceleración y 20 mA de corriente en el filamento.

Como ya se mencionó, la absorción óptica se siguió en un espectrofotómetro Milton Roy; la luminiscencia se siguió en un fluorómetro Perkin Elmer junto con una graficadora de una pluma Perkin Elmer modelo 56.

Antes de irradiar la muestra, se tomaron los espectros iniciales de absorción y luminiscencia. Se obtuvo primero el espectro de absorción pues en éste se identificaron las correspondientes bandas de absorción. Una vez identificadas, se tomaron los respectivos espectros de emisión y excitación en el fluorómetro. En la fig. 2.2.1 se ilustra la forma en que se colocó la muestra en una placa de color negro y ésta a su vez en el espectrofotómetro, siempre en la misma posición.

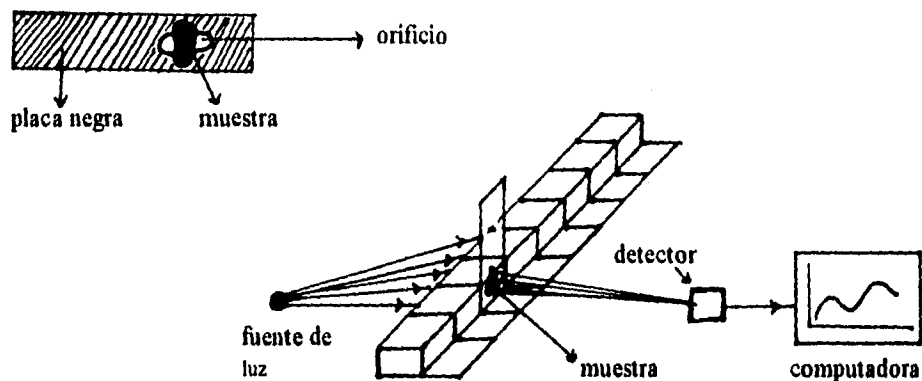


Fig. 2.2.1 Portamuestra para el espectrofotómetro.

En la fig. 2.2.2 se muestra el portamuestras utilizado en el fluorómetro. Aquí se emplea también una placa de color negro. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, fue necesario tener un control especial respecto a la posición en que se colocaba la muestra en la placa. Para esto se hicieron marcas en la superficie de la muestra que se irradiaba. Esta superficie se colocaba siempre pegada a la placa, para así asegurar que era la que daba al detector del equipo. De esta forma se realizaron todos los experimentos, pudiendo hacer las comparaciones respectivas de los resultados obtenidos.

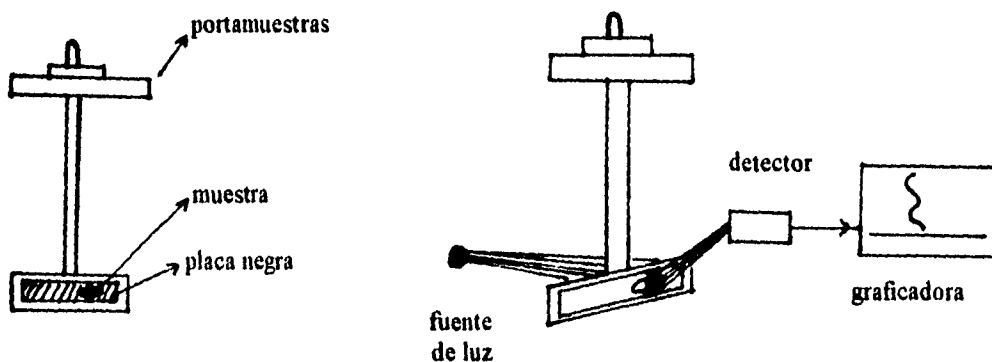


Fig.2.2.2 Portamuestra para el fluorómetro.

Las muestras dopadas con azul de timol, rodamina B y fluoresceína, se irradiaron con la lámpara comercial. En este caso las muestras se colocaron

aproximadamente a 3 cm de distancia de la lámpara. El conjunto de lámpara y muestra se cubrió con cartón negro como medida de seguridad. Las muestras irradiadas con el láser se colocaron aproximadamente a 5 cm de la fuente y se les colocó una cubierta de cartón negro para evitar radiación hacia los alrededores. En la tabla 2.2 se presentan las irradiaciones realizadas en las muestras, tanto en el gel como en la solución.

Colorante	Tipo	de	irradiación
	Luz UV continua (lámpara)	Luz UV pulsada (Láser)	Rayos-X
rodamina B	Gel	Gel/solución	-----
fluoresceína	Gel	Gel/solución	-----
azul de timol	Gel	Gel/solución	-----
clorofila	-----	Gel/solución	Solución

Tabla 2.2 Fuentes de irradiación empleadas.

En el caso de los colorantes en solución, se tomó 1 cm³ de la solución en una celda de cuarzo con las cuatro caras pulidas. En ésta se realizaron las irradiaciones y se tomaron los espectros correspondientes. En todos los casos las irradiaciones se realizaron como función del tiempo de exposición. Después de cada irradiación, se tomaron los correspondientes espectros de absorción y luminiscencia.

Para cuantificar la evolución del experimento, se midieron los tamaños de los máximos en los espectros de absorción y luminiscencia para cada dosis de irradiación. Se graficaron estos valores contra el tiempo de exposición (dosis). Así se obtuvieron gráficas de intensidad contra dosis (para la luminiscencia) y coeficientes de absorción α 's contra energía depositada en la muestra (para la absorción).

Finalmente se realizaron pruebas de estabilidad para el espectrofotómetro y el fluorómetro. Se tomó una muestra contaminada con clorofila; se obtuvieron los correspondientes espectros de absorción y luminiscencia en intervalos variables sin que se irradiara la muestra. Los valores obtenidos se graficaron contra el tiempo. De esta manera se determinaron las curvas de estabilidad del equipo empleado, y las consecuentes incertidumbres de los resultados.

Para determinar estas incertidumbres (cuyos valores están representados por las barras de error en las gráficas), se tomaron las diferencias entre dos puntos experimentales consecutivos. La diferencia se dividió entre el valor inicial y se sacó la media de los valores obtenidos. De esta forma se obtuvieron las incertidumbres asociadas a los resultados.

**CAPITULO III:
RESULTADOS Y DISCUSION.**

Se estudiaron las muestras contaminadas con azul de timol, clorofila, fluoresceína y rodamina B. Estos mismos colorantes se estudiaron en solución. Tanto en gel como en la solución, se repitieron los experimentos para diferentes muestras con el fin de asegurar la reproducibilidad de los resultados. Repitiendo los experimentos bajo las mismas condiciones, en todos los casos se obtienen resultados muy similares. En la tabla 3.1 se muestran los colorantes y las fuentes de irradiación empleadas.

<i>COLORANTE</i>	<i>MUESTRAS ESTUDIADAS</i>	<i>FUENTE EMPLEADA</i>
rodamina B: Gel Solución	6 1	lámpara UV y pulsos láser
fluoresceína: Gel Solución	3 1	lámpara UV y pulsos láser
clorofila a: Gel Solución	2 2	pulsos láser y rayos-x
azul de timol: Gel Solución	2 2	pulsos láser y rayos-x

Tabla 3.1 Muestras estudiadas y fuentes empleadas.

Con la finalidad de hacer los resultados más legibles, se hace la siguiente aclaración. Cuando las muestras son irradiadas con el láser de nitrógeno, el comportamiento correspondiente se grafica como función de la energía depositada en la muestra, ya que al saber el tiempo que dura cada irradiación, se puede hacer la transformación correspondiente, puesto que se sabe que cada pulso tiene una energía de 81 μJ y además se empleó una frecuencia de 4 pulsos por segundo. En el caso de las muestras irradiadas con la lámpara UV y el equipo de rayos-x, el comportamiento se grafica en función del tiempo de exposición (minutos). Esto es debido a que no es posible hacer la transformación de unidades como en el caso anterior, ya que no se dispone de los datos necesarios para hacerlo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada colorante, en gel y solución.

3.1) Azul de timol.

En la tabla 3.2 se presentan las bandas en absorción y luminiscencia estudiadas, así como el tiempo total de exposición y la energía total depositada en las muestras. Los resultados obtenidos para las bandas subrayadas, son los que se muestran a continuación.

<i>azul de timol</i>	<i>Absorción [nm]</i>	<i>Emisión [nm]</i>	<i>Excitación [nm]</i>	<i>Tiempo total de exposición [min]</i>	<i>Energía total depositada [J]</i>
Gel	275, 390	330, 360	270, 305	761	-----
	540	470, 620	760	(lámpara) 115 (láser)	2.24
Solución	320, 410	310, 610	295, 470	95	1.85
	430, 550		620	(láser)	
	600				

Tabla 3.2 Bandas de absorción y luminiscencia seguidas en gel y solución conteniendo azul de timol. Las muestras se irradiaron con lámpara UV y pulsos láser.

En la fig. 3.1.1-a) se muestran los espectros de absorción y emisión para el azul de timol en el gel. Las flechas verticales indican las bandas de absorción y emisión estudiadas. En la fig. 3.1.1-b) se presentan los espectros de absorción y emisión para el colorante en solución.

Se observó un corrimiento de tipo hipsocrómico (hacia longitudes de onda cortas, es decir energías mayores) en las bandas de absorción del gel con respecto a la solución, ya que por ejemplo, la banda en los 410 nm de la solución, aparece en los 390 nm en el gel. La emisión presenta un corrimiento de tipo batocrómico (hacia longitudes de onda mayores, es decir energías menores) para la banda de 610 nm en la solución, la cual aparece en 620 nm en el gel.

La fig. 3.1.2 muestra el comportamiento para la banda de absorción en los 275 nm. Se observa un decaimiento de tipo exponencial. La señal cae aproximadamente el 22 % del valor inicial, recuperándose hasta alcanzar el 56 % del valor inicial. La incertidumbre asociada a estos datos se representa por las barras de error en la figura. Estas equivalen el 16% del valor inicial, por lo que se puede asegurar que el comportamiento es real. Este tipo de comportamiento es característico de los colorantes láser reportados en la literatura [5]. En este caso se realizó un ajuste a los datos con una curva de tipo exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo 1.

En la fig. 3.1.3 se presenta el comportamiento de la emisión en 360 nm y excitación en los 305 nm, para el gel irradiado con la lámpara UV. La banda de excitación muestra un decaimiento de tipo exponencial desde el principio de la irradiación, cayendo un 37 % aproximadamente del valor inicial. Las incertidumbres asociadas a estos datos son del orden del 18 % del valor inicial. Los datos se ajustan con una curva de tipo exponencial. No se presentan incrementos en la señal, contrariamente a la banda de emisión, la cual presenta un decaimiento con oscilaciones superpuestas, alcanzando un máximo a 220 minutos de irradiación. Este máximo representa aproximadamente el 85 % del valor inicial. Este incremento se ajustó con una curva de tipo Lorentziana. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo 1.

En la fig 3.1.4 se muestra el comportamiento en las bandas de absorción en 390 nm para el gel y 410 nm en la solución. Para el caso del gel se observan dos máximos, uno a 0.23 J y el otro a 1.63 J (energía depositada en la muestra). Aquí se tiene un comportamiento oscilatorio, completamente diferente al caso anterior. Para hacer las comparaciones con la solución, se multiplicaron los datos experimentales por un factor de 7 pues la señal era muy débil, comparada a la del gel. Aquí el comportamiento también es de tipo oscilatorio, con incrementos en la señal. Se observan dos máximos principales, a aproximadamente 0.12 y 0.6 J. La señal aumenta desde el principio en ambos casos. La incertidumbre asociada representa el 16 % del valor inicial.

En la fig. 3.1.5 se presenta el comportamiento en las bandas de emisión en 620 nm para el gel y 610 nm para la solución, ambos irradiados con pulsos láser. El gel presenta un incremento desde el principio, alcanzando un valor máximo a aproximadamente 0.23 J. A partir de este punto, la señal decae lentamente hasta alcanzar otro máximo, menor al primero a aproximadamente 1.1 J de energía depositada en la muestra. La señal se mantiene en un valor mayor al valor inicial. La solución presenta un incremento en la señal alcanzando un máximo a aproximadamente 0.3 J, para después decaer con oscilaciones superpuestas. La señal en la solución era muy pequeña, por lo que

se multiplicaron los datos por un factor de 21 para hacer la comparación en la misma figura. Las barras de error son del orden del 15 % del valor inicial. En este caso, se hizo un ajuste con una curva Lorentziana. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo I.

En la fig. 3.1.6 se presenta el comportamiento de las bandas de excitación en 270 nm para el gel y 295 nm en solución, irradiando con pulsos láser. En el caso del gel, se observa un comportamiento oscilatorio, con dos máximos principales a aproximadamente 0.6 y 1.6 J. La señal cae aproximadamente 20 % (respecto al valor inicial) para tiempos cortos de irradiación. Posteriormente se recupera, alcanzando un máximo que representa el 30 % por arriba del valor inicial. Parte de este comportamiento se ajusta con una curva Lorentziana. La señal en la solución se incrementa desde el inicio de la irradiación, alcanzado un máximo a aproximadamente 0.5 J el cual representa casi el doble del valor inicial. Las barras de error son del orden del 17 % del valor inicial. Aquí también se hizo un ajuste con una curva Lorentziana. Los parámetros de estos ajustes se presentan en el anexo I.

En la fig. 3.1.7. se muestra el comportamiento para la banda en los 600 nm de la absorción. La señal presenta un decaimiento con oscilaciones superpuestas, alcanzando un máximo a aproximadamente 0.25 J. La señal cae hasta aproximadamente 60 % del valor inicial. Las barras de error son del orden del 22 % del valor inicial. Estas incertidumbres son muy altas; probablemente se deba a que la señal en esta solución era muy inestable y presentaba mucho ruido.

Se presentan los resultados más generales obtenidos para este colorante; sólo se incluyen algunas de las gráficas (debido a la falta de espacio). En las otras bandas estudiadas (ver tabla 3.2), se observan comportamientos análogos a los presentados en este trabajo. Esta aclaración se extiende para los otros tres colorantes estudiados, ya que para cada uno se tiene una gran cantidad de resultados y no sería posible presentarlos en su totalidad aquí.

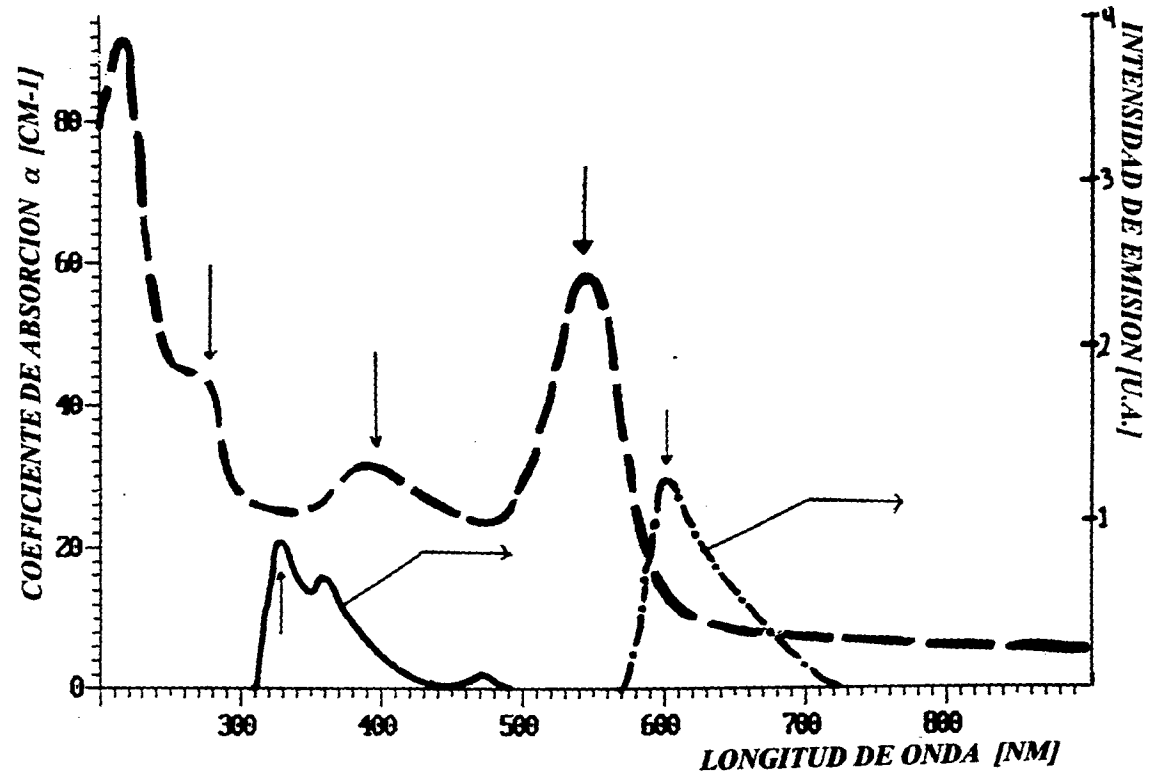


Fig. 3.1.1. a) Absorción y emisión del gel contaminado con Azul de linol. La emisión se obtiene excitando con $\lambda_{exc} = 270$ nm (línea continua) $\lambda_{exc} = 400$ nm (línea con puntos). Las flechas verticales muestran las bandas excitadas.

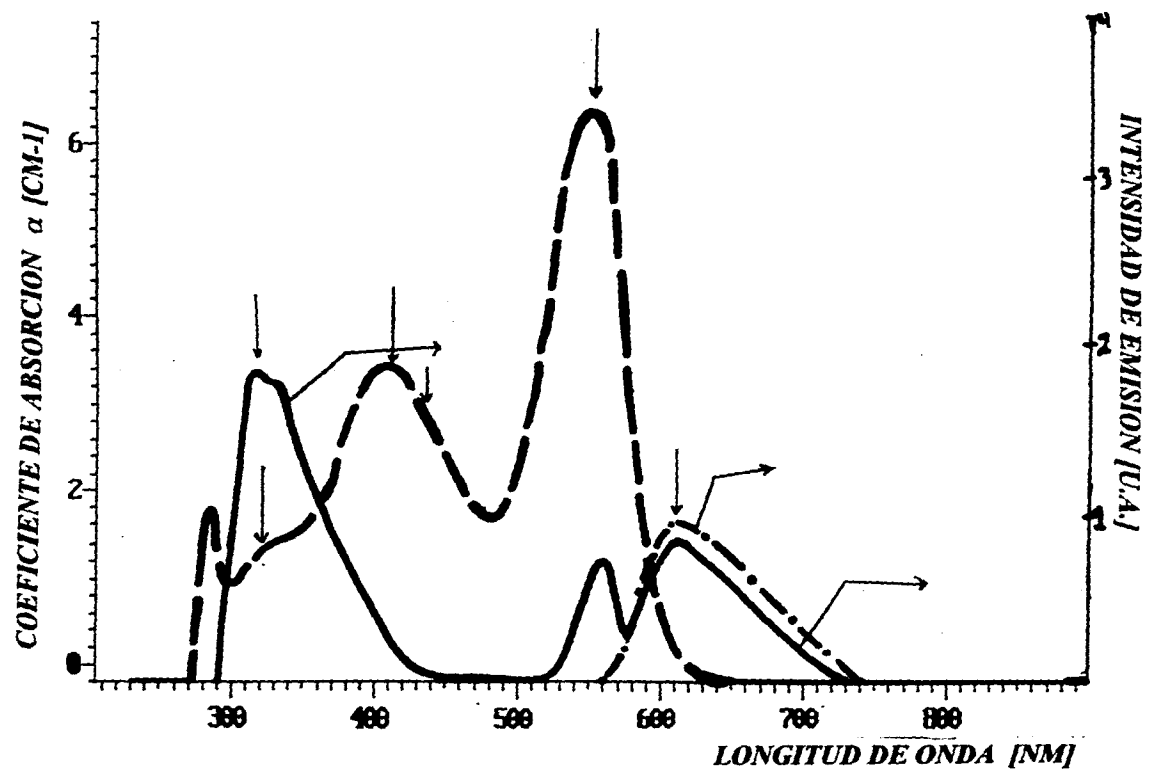


Fig. 3.1.1-b) Absorción y emisión del Azul de Timol en ethanol. La emisión se obtiene excitando con $\lambda_{exc} = 280$ nm (línea continua) y $\lambda_{exc} = 410$ nm (línea con puntos). Las flechas verticales muestran

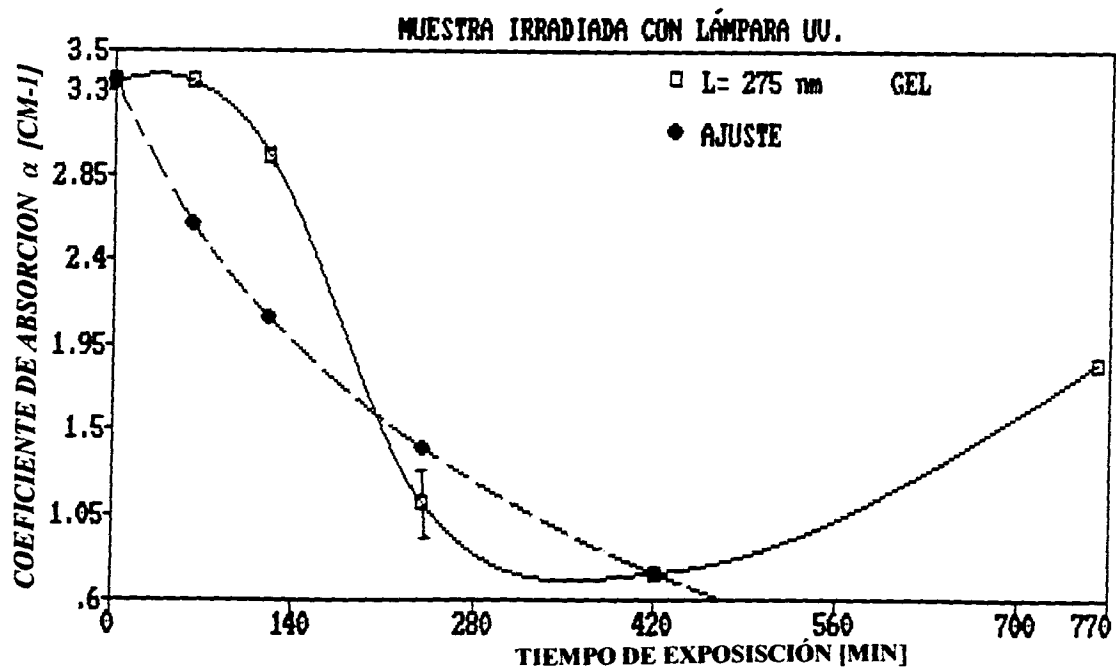


Fig. 3.1.2 Comportamiento en absorción para la banda de 275 nm en el gel con Azul de limol (la línea discontinua representa el ajuste a los datos experimentales).

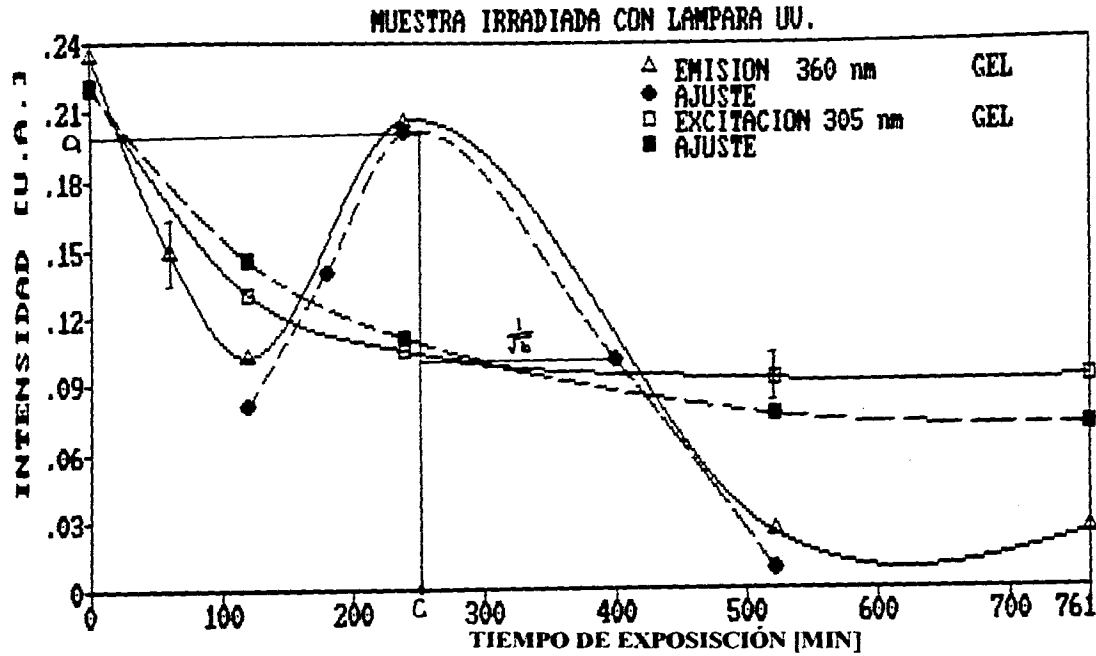


Fig. 3.1.3 Gel con Azul de Timol irradiado con lámpara UV. Se presenta la emisión excitando con una $\lambda_{exc} = 280$ nm y la excitación cuando se observa con una $\lambda_o = 360$ nm (Las líneas discontinuas representan los ajustes). Se muestran también los parámetros de ajuste a , b , y c para la curva de tipo Lorentziana.

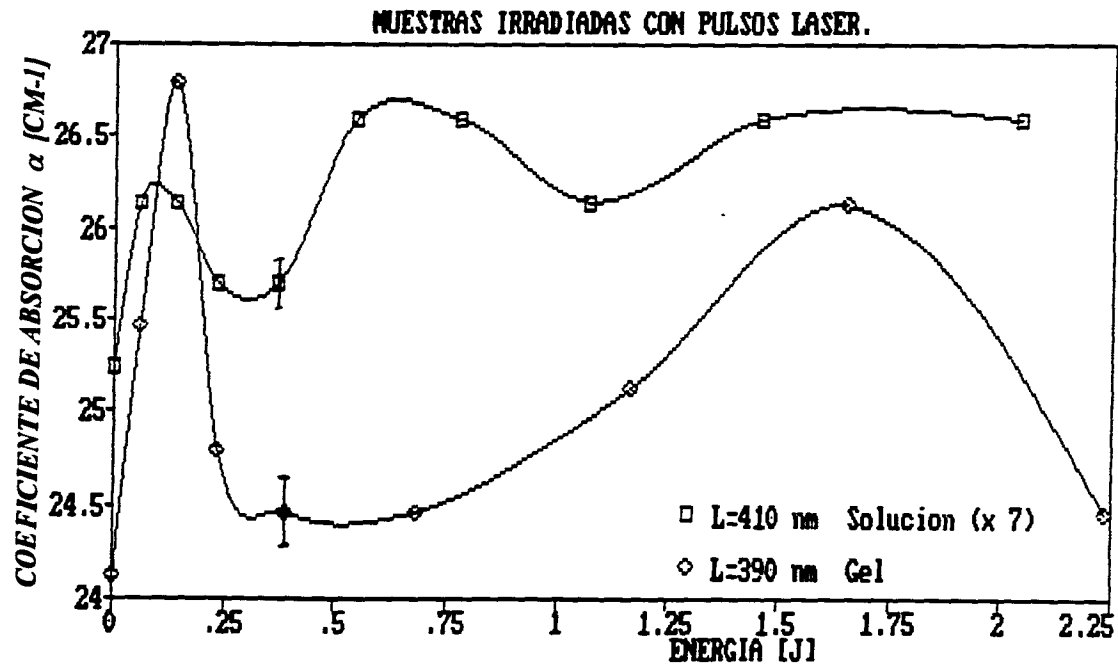


Fig. 3.1.4 Comportamiento en las bandas de absorción: 390 nm para el gel contaminado con Azul de timol y 410 nm para el mismo colorante pero en solución. En ambos casos se irradian con pulsos laser.

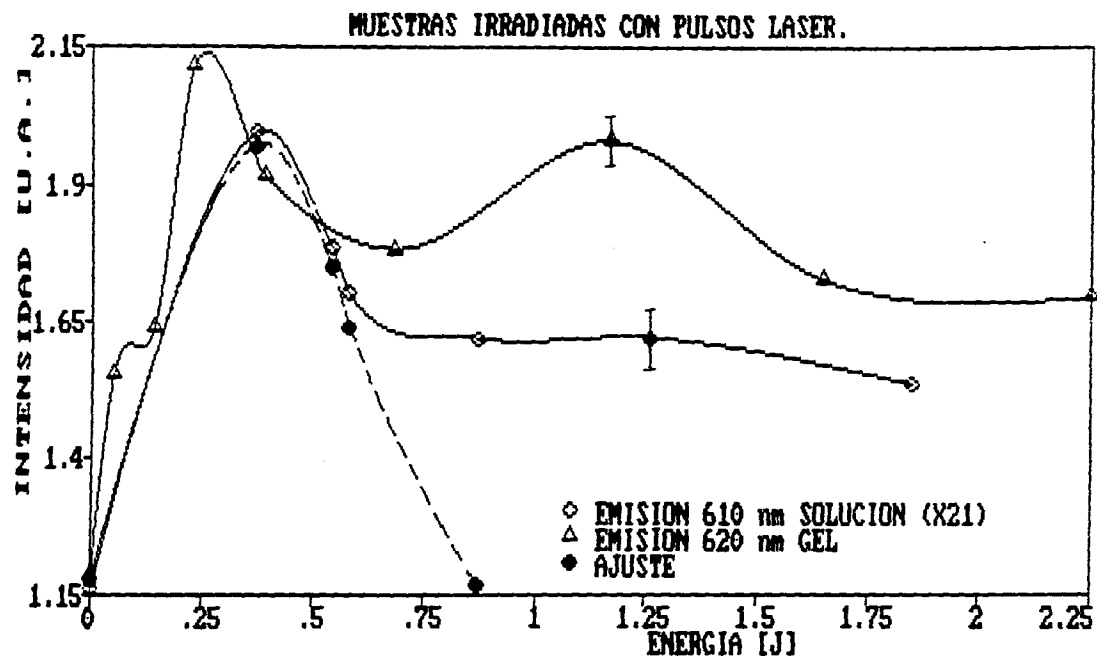
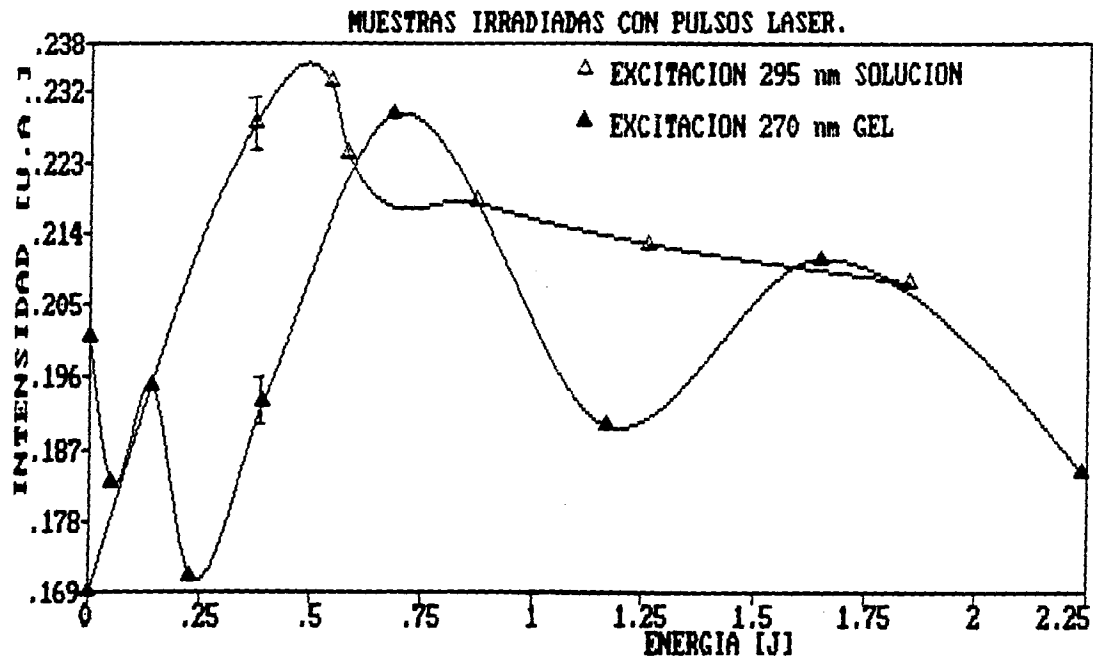


Fig. 3.1.5 Se presenta el comportamiento en la emisión para el gel con Azul de Timol excitando con una $\lambda_{exc} = 390$ nm y en solución y en solución excitando en $\lambda_{exc} = 410$ nm. Se irradiaó con pulsos láser (la línea discontinua representa el ajuste).



Lig. 3.1.6 Se presenta el comportamiento en la excitación para el gel con Azul de Timol cuando se observan, tanto gel como en solución. Se irradia con pulsos láser.

3.2) Fluoresceína.

En la tabla 3.3 se presentan las bandas en absorción y luminiscencia estudiadas, así como el tiempo total de exposición y la energía total depositada en las muestras. A continuación se exponen los resultados obtenidos para las bandas subrayadas en esta tabla.

<i>fluoresceína</i>	<i>Absorción [nm]</i>	<i>Emisión [nm]</i>	<i>Excitación [nm]</i>	<i>Tiempo total de exposición [min]</i>	<i>Energía total depositada [J]</i>
Gel	310, 380	520, 530	320, 400	1393	-----
	450	-----	440	(lámpara) 195	3.79
Solución	300, 490	360, 525	385, 425	115	(láser)
		545, 550	-----		
		700	-----		

Tabla 3.3 Bandas de absorción y luminiscencia seguidas en gel y solución conteniendo fluoresceína. Las irradiaciones se hicieron con lámpara UV y pulsos láser.

En la fig. 3.2.1-a) se presentan los espectros de absorción y emisión para la fluoresceína en gel. Las flechas verticales muestran las bandas de absorción y emisión estudiadas. En la fig. 3.2.1-b) se presentan los espectros de absorción y emisión de la fluoresceína en solución. Se presentan corrimientos en las bandas de absorción del gel con respecto a la solución. La banda en los 300 nm en la solución tuvo un corrimiento batocrómico (hacia longitudes de onda largas, es decir energías menores), pues en el gel aparece en los 310 nm. La banda en los 490 nm tuvo un corrimiento contrario, es decir hipsocrómico (hacia longitudes de onda cortas, es decir energías mayores), ya que en el gel, esta banda aparece en los 450 nm.

Las figs. 3.2.2 a) y b) muestran los cambios para la banda de absorción en los 450 nm irradiando con lámpara UV y pulsos láser. En el primer caso, se observa un comportamiento de tipo Lorentziano con un máximo a 170 minutos de irradiación. La señal aumenta desde el principio alcanzando rápidamente un incremento que representa casi el doble del valor inicial. Posteriormente decae

en forma exponencial hasta aproximadamente el 70 % del valor inicial. En este caso, las barras de error representan el 14 % del valor inicial. Cuando la muestra se irradia con pulsos láser, se observa una caída en la señal de aproximadamente 77 % del valor inicial, en seguida se recupera hasta alcanzar un valor (5 % por arriba del valor inicial), manteniéndose constante. Las barras de error son de aproximadamente 26 %. Esta incertidumbre tan alta se le puede atribuir a que las soluciones siempre dieron señal más débiles y ruidosas.

En la fig. 3.2.3 se presenta el comportamiento en las bandas de emisión en 530 nm y la de excitación en 440 nm, para el gel irradiado con la lámpara UV. Se observa un incremento muy rápido en los primeros minutos de irradiación para después decaer en forma exponencial con oscilaciones superpuestas. En la emisión, la señal cae hasta aproximadamente el 90 % del valor inicial, mientras que en la excitación cae hasta el 45 % del valor inicial. En ambos casos se hizo un ajuste con una curva que representa un decaimiento exponencial, a partir del máximo. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo 1. Las barras de error asociadas son del orden del 14 % en ambos casos.

En la fig. 3.2.4 se observa el comportamiento en la banda de emisión en 530 nm para el gel y 550 nm para la solución, cuando se irradia con pulsos láser. Para el caso del gel se tiene un comportamiento oscilatorio, con dos máximos a aproximadamente 0.2 y 0.42 J de energía depositada en la muestra. La señal en el gel cae al principio 4 % del valor inicial para después alcanzar un máximo, que representa el 17 % del valor inicial, posteriormente cae hasta el 23 % y luego sube hasta alcanzar un segundo máximo que representa el 24 % de este valor inicial. Hacia el final de la irradiación, la señal tiende a recuperarse. El comportamiento en la solución es análogo al del gel. Los máximos representan el 4 % y 19 % del valor inicial respectivamente. Las barras de error para el gel son del orden del 10 %, mientras que para la solución son del 13 %.

La fig. 3.2.5 muestra la excitación en los 400 nm para el gel y 385 nm en la solución. El gel presenta dos máximos a 0.25 y 0.51 J de energía depositada. La señal cae después de alcanzar el segundo máximo hasta el 24 % del valor inicial. Los máximos representan el 5 % y 4 % de este valor. La incertidumbre asociada es del orden de 17 % del valor inicial. En la solución hay un incremento en la señal hasta alcanzar un máximo, este representa el 11% del valor inicial. La señal tiende a decaer lentamente. Para este caso no se realizó ningún ajuste a los datos experimentales.

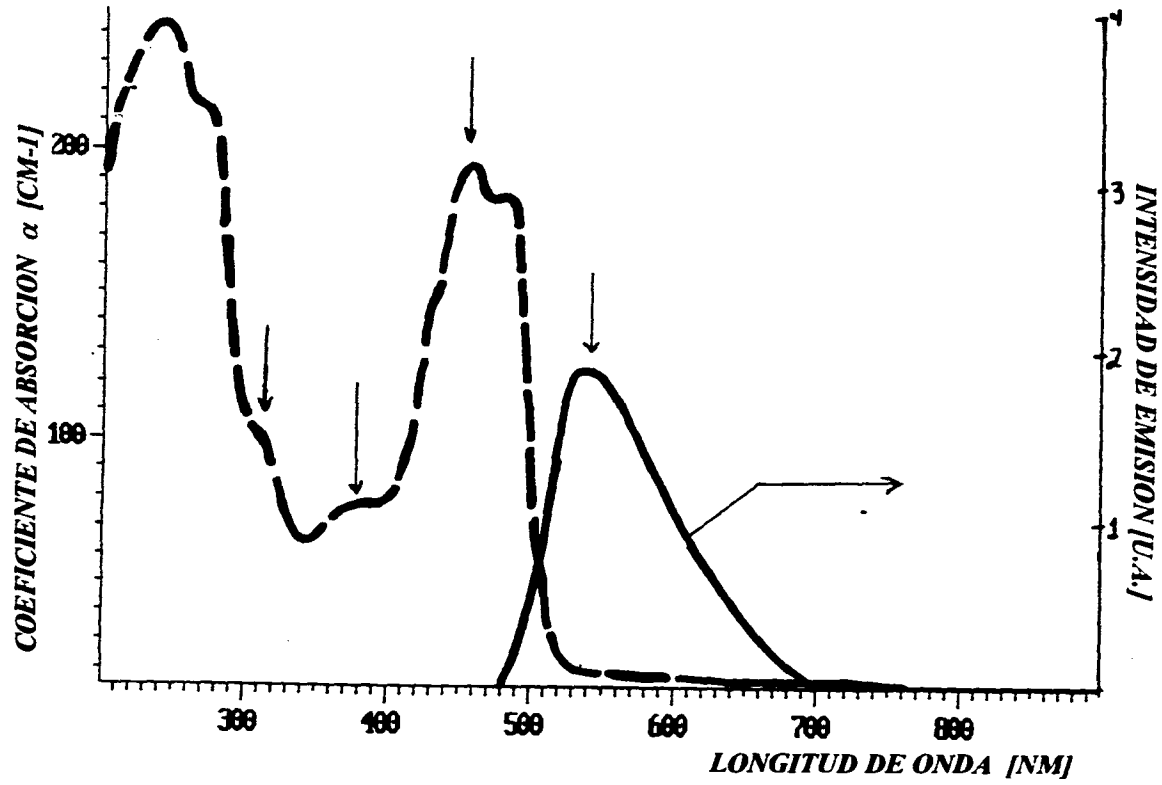


Fig. 3.2.1. a) Absorción y emisión del gel contaminado con fluoresceína. La emisión se obtiene excitando con $\lambda_{exc} = 450$ nm. Las flechas verticales muestran las bandas seguidas.

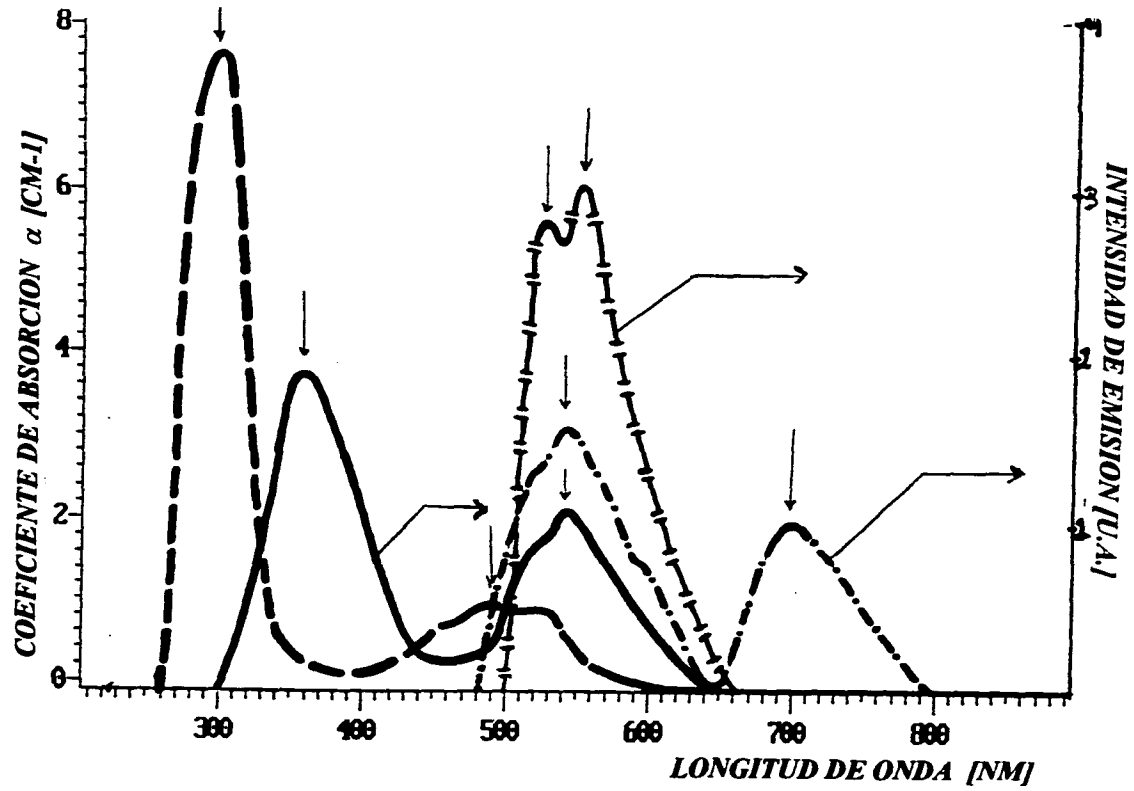


Fig. 5.2.1 b) Absorción y emisión de la fluoresceína en solución. La emisión excitando con $\lambda_{exc} = 250$ nm (línea continua), $\lambda_{exc} = 300$ nm (línea con puntos) y $\lambda_{exc} = 490$ nm (línea con segmento). Las flechas verticales muestran las bandas absorbidas.

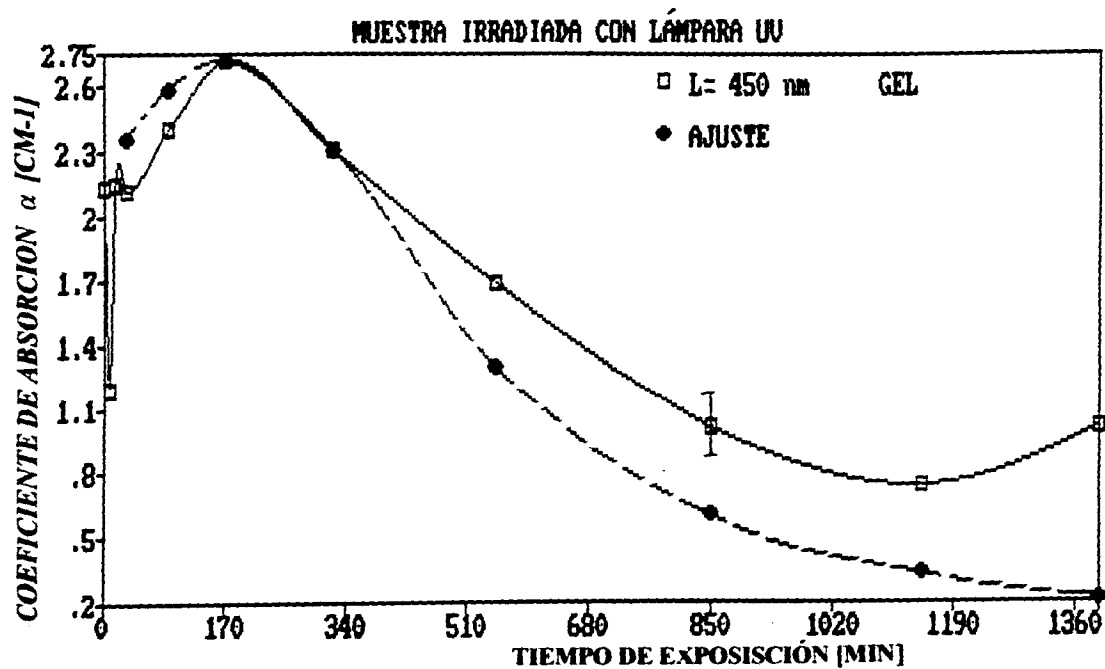


Fig. 3.2.2-a) Gel contaminado con Fluoresceína irradiado con la lámpara UV. Comportamiento en la banda 450 nm de absorción (la línea discontinua representa el ajuste a los datos experimentales).

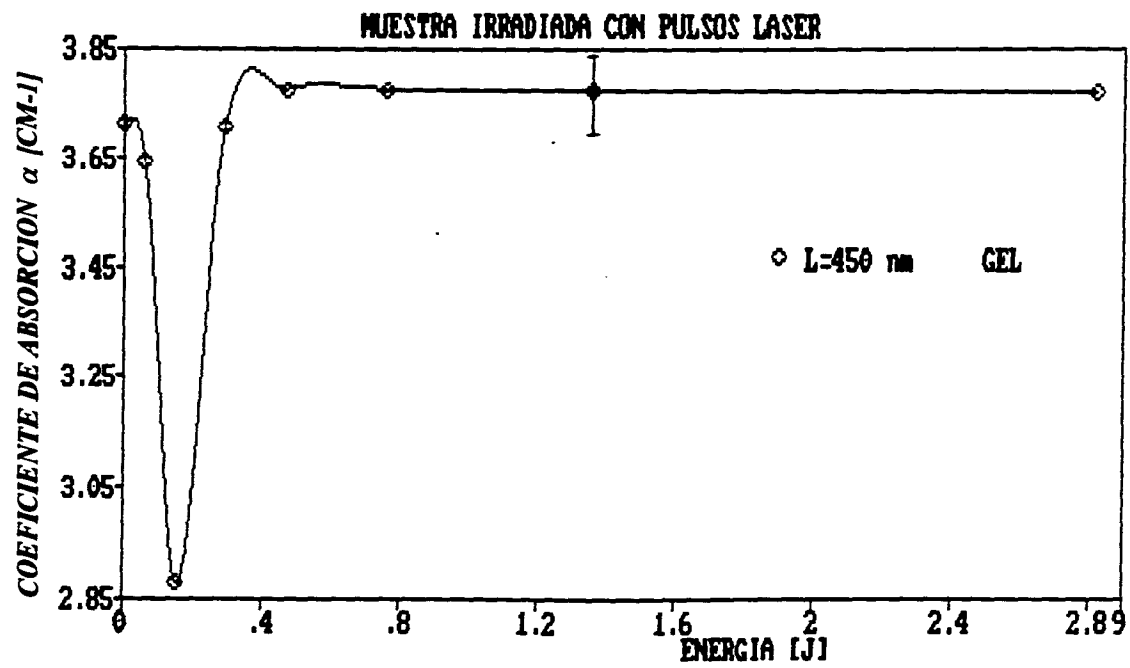


Fig. 3.2.2-b) Absorción del gel con fluoresceína irradiado con pulsos láser.

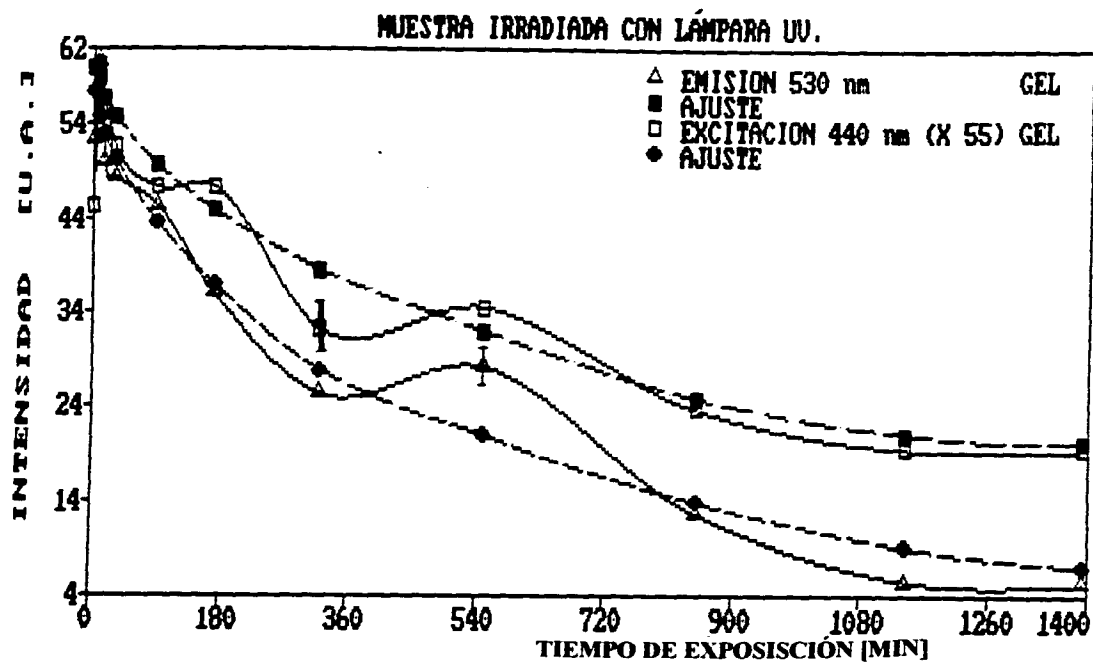


Fig. 3.2.3 Gel con Fluoresceína. Se presenta la emisión con una $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ y la excitación cuando se observa con una $\lambda_o = 680 \text{ nm}$ (Las líneas discontinuas representan los ajustes).

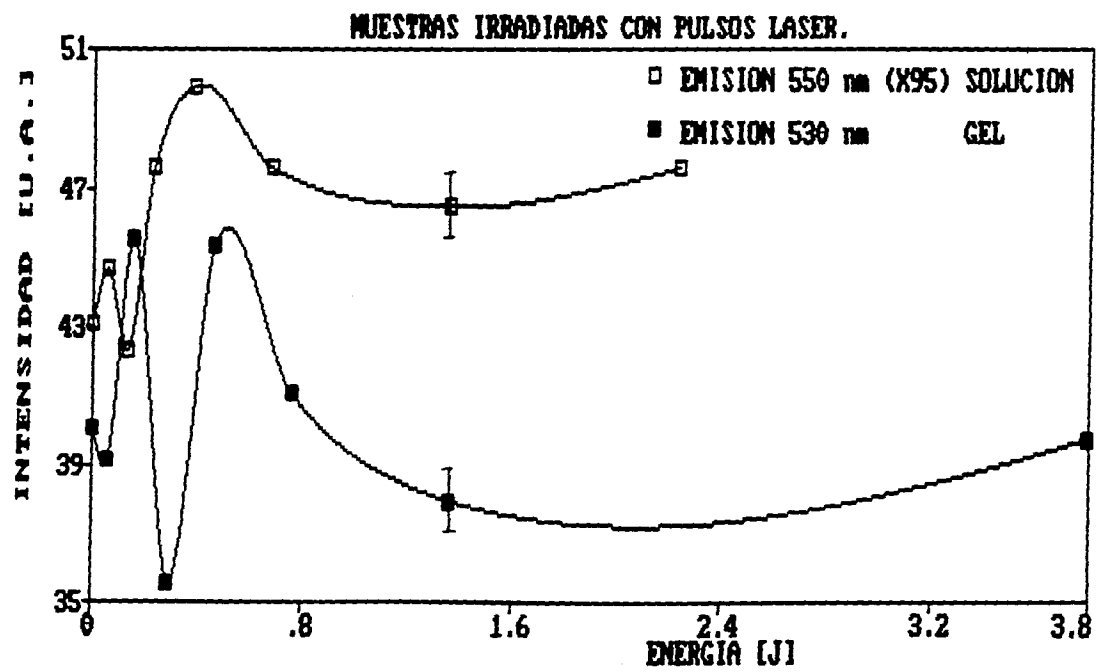


Fig. 3.2.4 Emisión con una $\lambda_{exc} = 450$ nm para el gel y emisión con una $\lambda_{exc} = 550$ nm para la solución.

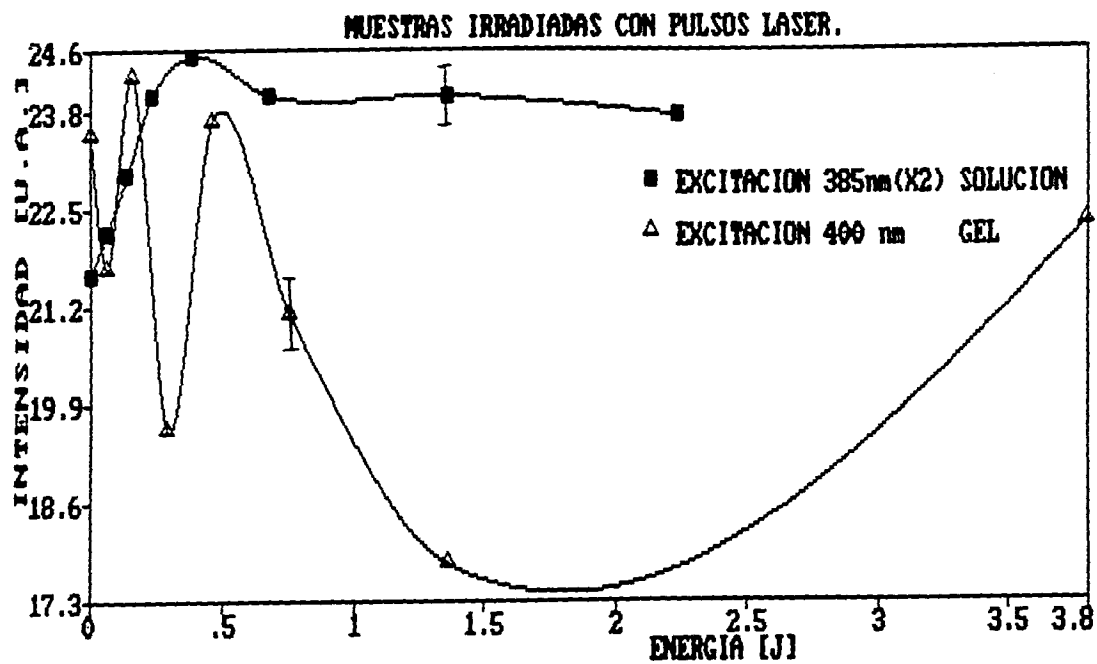


Fig. 3.2.5 Se presenta el comportamiento en excitación con una $\lambda_o = 540$ nm para el gel y $\lambda_o = 550$ nm para la solución.

3.3) Rodamina B.

En la tabla 3.4 se presentan las bandas en absorción y luminiscencia estudiadas, así como el tiempo total de exposición y la energía total depositada en las muestras. A continuación se exponen los resultados obtenidos para las bandas subrayadas de esta tabla.

rodamina B	Absorción [nm]	Emisión [nm]	Excitación [nm]	Tiempo total de exposición [min]	Energía total depositada [J]
Gel	310, 355 410, 510 540 -----	600, 590 -----	360 -----	345 (lámpara) 372 (láser)	----- 7.23
Solución	310, 350 410, 520 550 -----	590 -----	360, 580 -----	464 (láser)	9.02

Tabla 3.4 Bandas de absorción y luminiscencia seguidas en gel y solución conteniendo rodamina B. Las irradiaciones se realizaron con la lámpara UV y pulsos láser.

En la fig. 3.3.1-a) se muestran los espectros de absorción y emisión para la rodamina B en el gel. La fig. 3.3.1-b) presenta los espectros de absorción y emisión de la rodamina B en solución. Las flechas indican las bandas de absorción y emisión seguidas. En la literatura se reportan las bandas en 510 y 560 nm para la rodamina B introducida en el gel [4].

Se observa un corrimiento de tipo hipsocrómico (hacia longitudes de onda cortas, es decir energías mayores), en las bandas de absorción en 520 y 550 nm de la solución. Las correspondientes bandas en el gel se presentan en los 510 y 540 nm respectivamente.

La fig. 3.3.2 presenta el comportamiento para las bandas de absorción 540 nm del gel y 550 nm en la solución. El gel presenta una serie de

oscilaciones con máximos a energías de 0.4 y 1.3 J. El primer máximo alcanza un valor del 14 % por arriba del valor inicial, el segundo máximo tiene un valor del 5 % por arriba de este valor. La señal tiende a recuperarse a medida que pasa el tiempo de irradiación. Las barras de error son del orden de 18 % del valor inicial. Para la solución, la señal cae aproximadamente el 24 % del valor inicial. Al llegar a éste, sólo se observan oscilaciones suaves. Hacia el final de la irradiación, la señal tiende a recuperarse, alcanzando el 75 % respecto al valor inicial. Esta caída en la señal se puede deber a que el colorante se degrada rápidamente en la solución debido a la irradiación, y después de cierto tiempo, la señal se estabiliza. La incertidumbre asociada en este caso es del orden de 19 % del valor inicial.

En la fig.3.3.3 se muestra el comportamiento de las emisiones en los 590 nm para el gel excitando con una $\lambda_{exc}= 540$ y la solución con $\lambda_{exc}= 550$ nm. En ambos casos se obtuvieron curvas cuyo comportamiento es similar. El gel presenta un importante incremento con un máximo a aproximadamente 0.5 J. Este máximo representa el 83 % del valor inicial. Después de este máximo, la señal cae en forma exponencial con suaves oscilaciones superpuestas hasta aproximadamente el 40 % del valor inicial. Los datos se ajustaron con una curva Lorentziana. Se presenta también el comportamiento de la solución así como una repetición del experimento. En este caso, la señal era pequeña, por lo que se que multiplicaron por un factor de 22 (primera irradiación) y 19 (segunda irradiación) para realizar la comparación con el gel. La repetición se realizó dos días después en la misma muestra de solución e irradiando con la misma fuente (láser de nitrógeno). En la primera irradiación, la señal presenta oscilaciones débiles, alcanzando un máximo a aproximadamente 3 J. La incertidumbre en este caso es del 18 % del valor inicial. En la segunda irradiación, la señal se incrementa desde el principio, alcanzando un máximo a 0.9 J. Este incremento representa el 8 % del valor inicial. La incertidumbre asociada es del orden de 16 %. Los datos de esta segunda repetición se ajustaron con una curva de tipo Lorentziana. Los parámetros de ajuste se presentan en le anexo 1.

La fig. 3.3.4 presenta el comportamiento de la excitación en 360 nm para el gel y la solución, observando con una $\lambda_o= 600$ nm para el gel y $\lambda_o= 610$ nm para la solución. En el gel se tiene un incremento al principio de la irradiación, tal como se observa en la figura anterior. El máximo se encuentra a 0.7 J, y representa el doble del valor inicial. La señal cae de forma exponencial con suaves oscilaciones, alcanzando el 25 % del valor inicial. Los datos se ajustaron con una curva de tipo Lorentziana. Las barras de error son del orden de 16 % del valor inicial. Se presenta también la repetición realizada en la

solución. Los datos experimentales se multiplicaron por un factor de 12 (primera irradiación) y 10 (segunda irradiación) para realizar las comparaciones respectivas. En la primera irradiación la señal crece desde el principio hasta que alcanza un máximo, manteniéndose en este valor hacia el final de la irradiación. Este máximo representa el 60 % del valor inicial. La incertidumbre asociada en este caso es del 13 %. En la segunda irradiación, la señal es prácticamente estable con un ligero incremento del 6 % del valor inicial, para luego decrecer drásticamente. La incertidumbre asociada en este caso es de 14 % del valor inicial.

En la fig. 3.3.5 se muestra el comportamiento para la banda en los 540 nm en absorción del gel irradiado con la lámpara UV. La señal aumenta desde el principio de la irradiación alcanzando un máximo a aproximadamente 50 minutos de irradiación. Este máximo representa el 30 % del valor inicial. A partir de este valor, la señal decrece hasta alcanzar aproximadamente el 18 % del valor inicial. Los datos fueron ajustados con una curva de tipo Lorentziano. La incertidumbre asociada a estos datos es del orden de 17 % respecto al valor inicial.

En la fig. 3.3.6 se presenta la emisión en 590 nm y la excitación en 360 nm para el gel irradiado con la lámpara UV. En ambos casos se presenta un decaimiento de tipo exponencial con oscilaciones superpuestas. Para el caso de la emisión, la señal cae hasta un 38 % del valor inicial, para después recuperarse, alcanzando un valor de 66 % con respecto al valor inicial. Los datos se ajustaron con una curva que representa un decaimiento de tipo exponencial. La incertidumbre asociada es del orden de 15 % del valor inicial. En la excitación la señal también cae desde el principio de la irradiación, alcanzando el 49 % del valor inicial. Posteriormente se recupera y cae finalmente hasta al 49 % nuevamente. Los datos se ajustaron con una curva de tipo exponencial, como en el caso anterior. La incertidumbre asociada es de aproximadamente 16 % del valor inicial.

En la fig.3.3.7 se muestra el espectro infrarrojo de un gel de SiO₂ contaminado con rodamina B, antes y después de irradiarlo con luz UV. Se puede observar en este espectro que las bandas infrarrojas más afectadas por la irradiación se encuentran localizadas a los 1599 y 1323 cm⁻¹.

La banda de 1599 se asigna a una deformación axial de los enlaces C=C de los anillos aromáticos. La banda en 1323 cm⁻¹ está adscrita a una vibración expansiva (o de alargamiento) C-O del grupo carboxil (-COOH) de la rodamina B. Ambas bandas están atribuidas a enlaces donde los electrones están altamente deslocalizados, es decir, electrones π pertenecientes a los enlaces dobles de estos grupos (C=C y el carboxil ya que éste último grupo se forma

por un enlace doble de la forma $-C_{\text{M}}^{\text{=O}}$). Así que probablemente la irradiación UV afecta principalmente estos enlaces. Es claro que la exposición a luz UV, incrementa la absorción y emisión de la muestra para tiempos cortos de exposición, por lo que se logra aumentar la respuesta del material como un convertidor láser. Estos resultados contradicen experimentos similares realizados con la rodamina B, en los cuales se reporta un decaimiento exponencial en la emisión para tiempos cortos de exposición a luz UV [5].

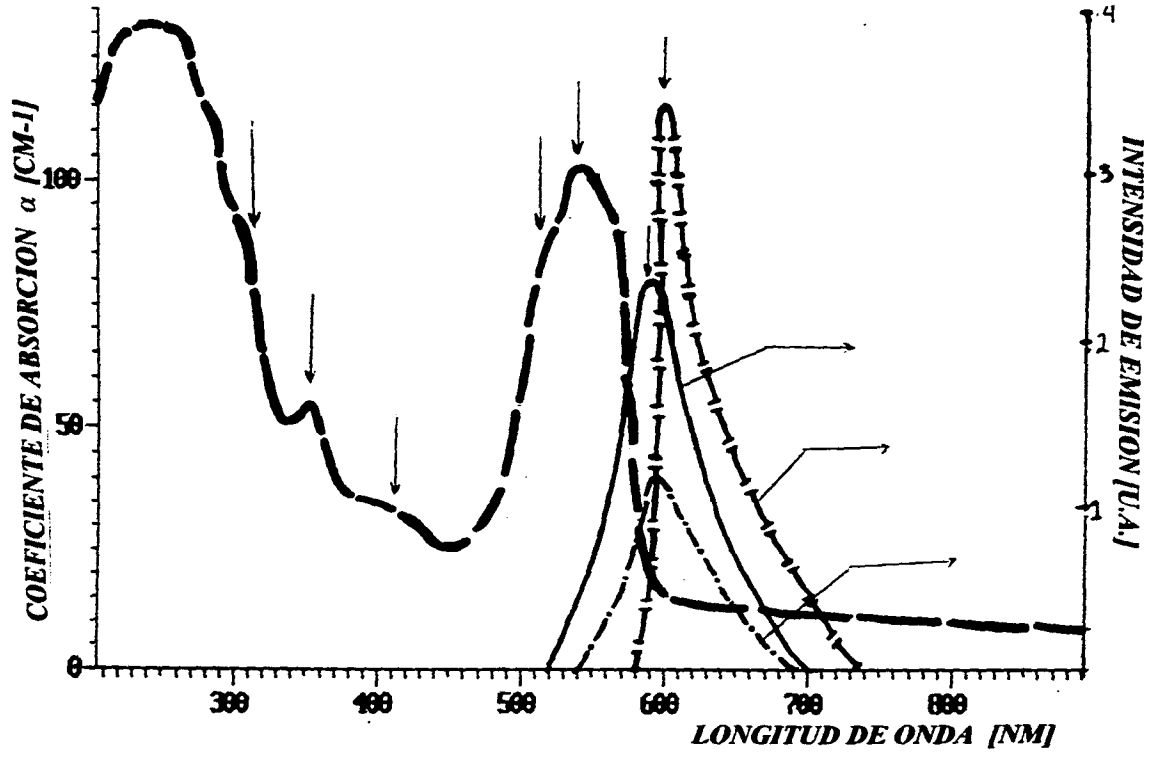


Fig. 3.3.1-a) Absorción y emisión del gel contaminado con Rodamina B. La emisión se obtiene excitando con una $\lambda_{exc} = 310$ nm (línea continua), $\lambda_{exc} = 350$ nm (línea con puntos) y $\lambda_{exc} = 540$ nm (línea con trazos). Las flechas verticales indican las bandas estudiadas.

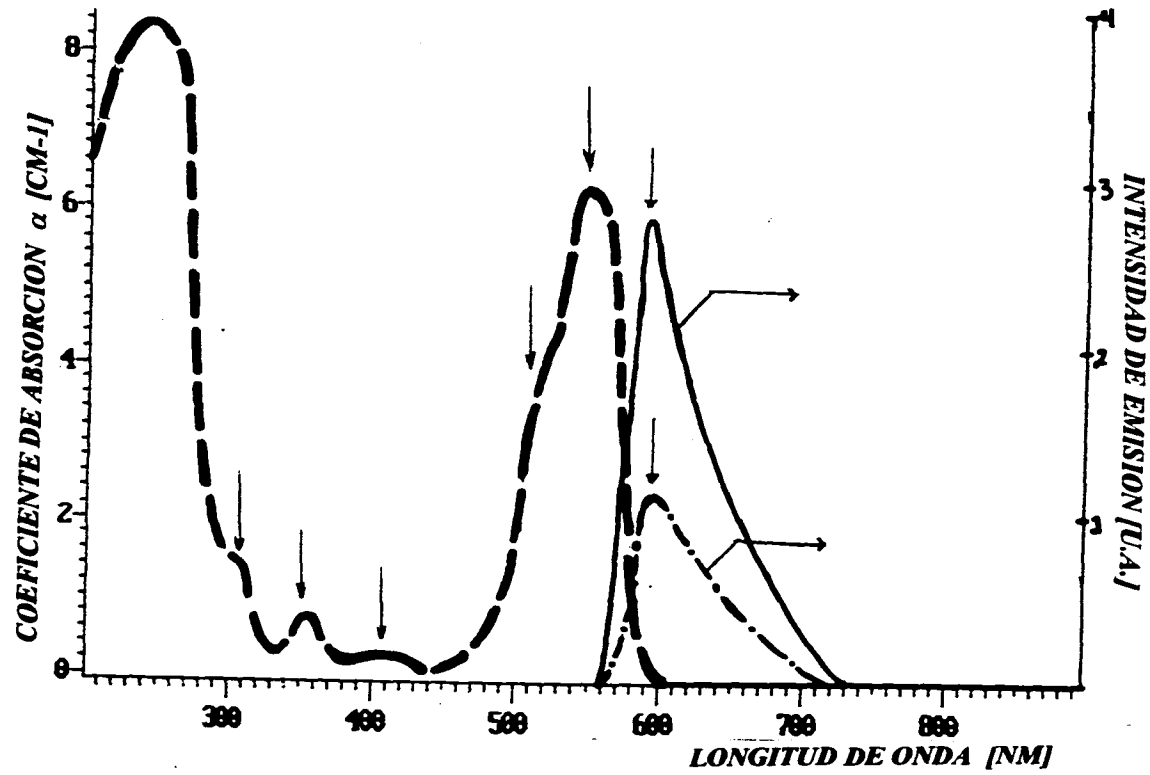


Fig. 3.3.1. b) Absorción y emisión de la Rodamina B en solución. La emisión se obtiene excitando en λ_{exc} 410 nm (línea continua) y λ_{exc} 550 nm (línea con puntos).

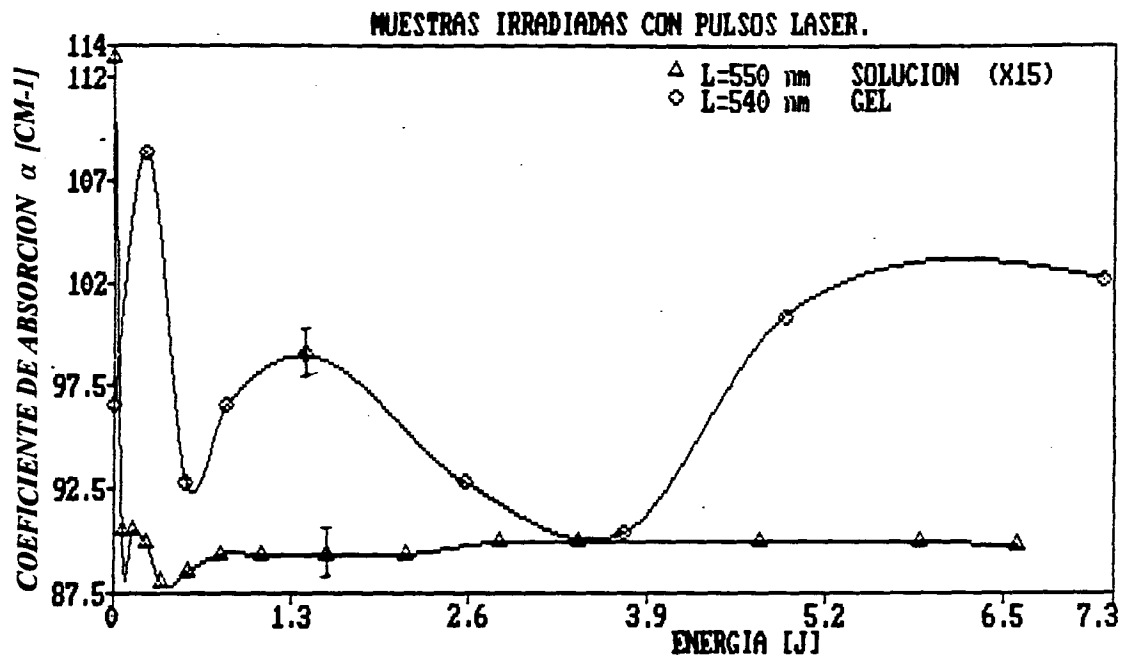


Fig. 3.3.2 Comportamiento de las bandas de absorción 540 nm para el gel y 550 nm para la solución.

(7)

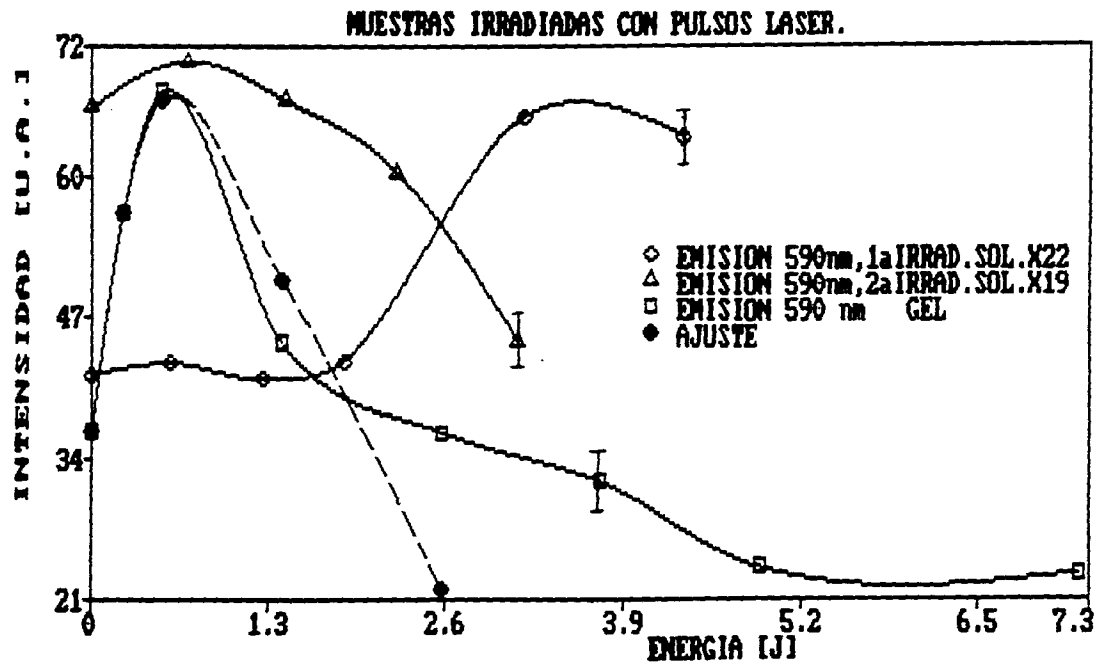


Fig. 3.3.3 Comportamiento en emisión de la Rodamina B en el gel, con una λ_{exc} 540 nm y λ_{exc} 550 nm para la solución. En el caso de la solución, se incluye la repetición efectuada en la muestra (la línea discontinua representa el ajuste a los datos experimentales).

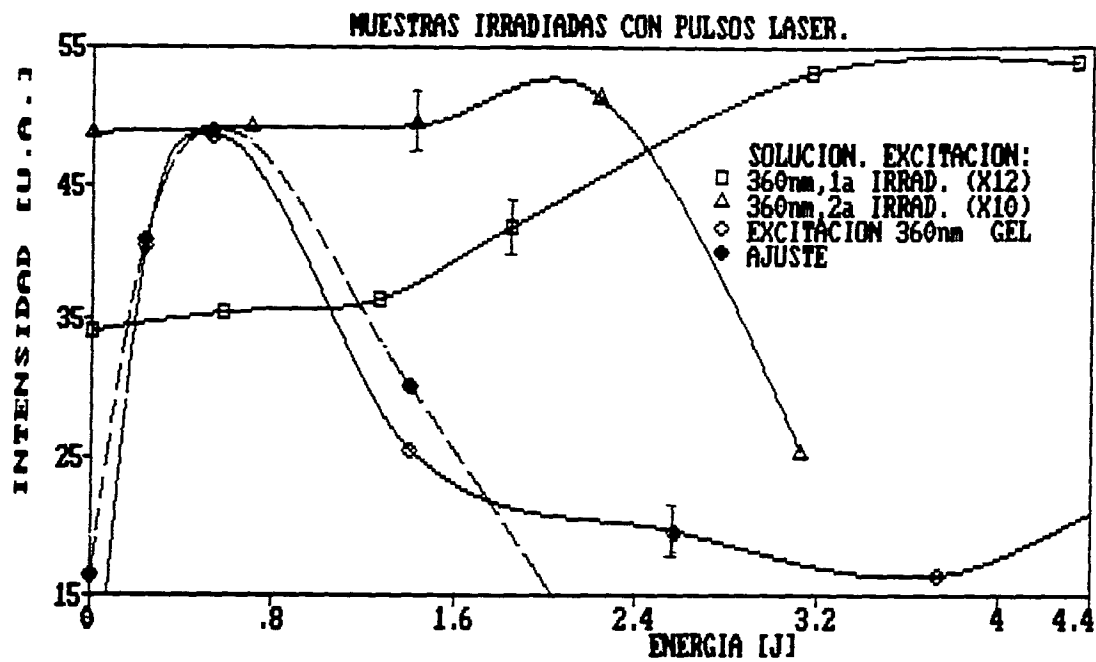


Fig. 3.3.4 Excitación de la Rodamina B con una $\lambda_o = 600$ nm para el gel y con $\lambda_o = 610$ nm para la solución (La línea discontinua representa el ajuste).

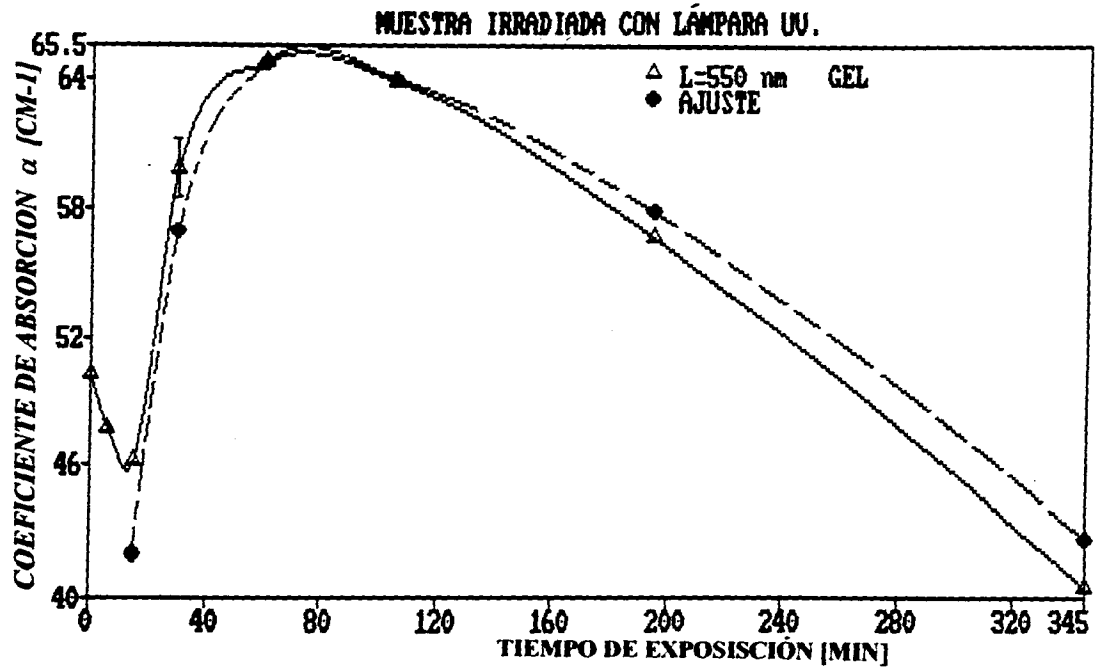


Fig. 3.3.3 Comportamiento en absorción de la banda 550 nm para el gel con Rodamina B (la línea discontinua representa el ajuste).

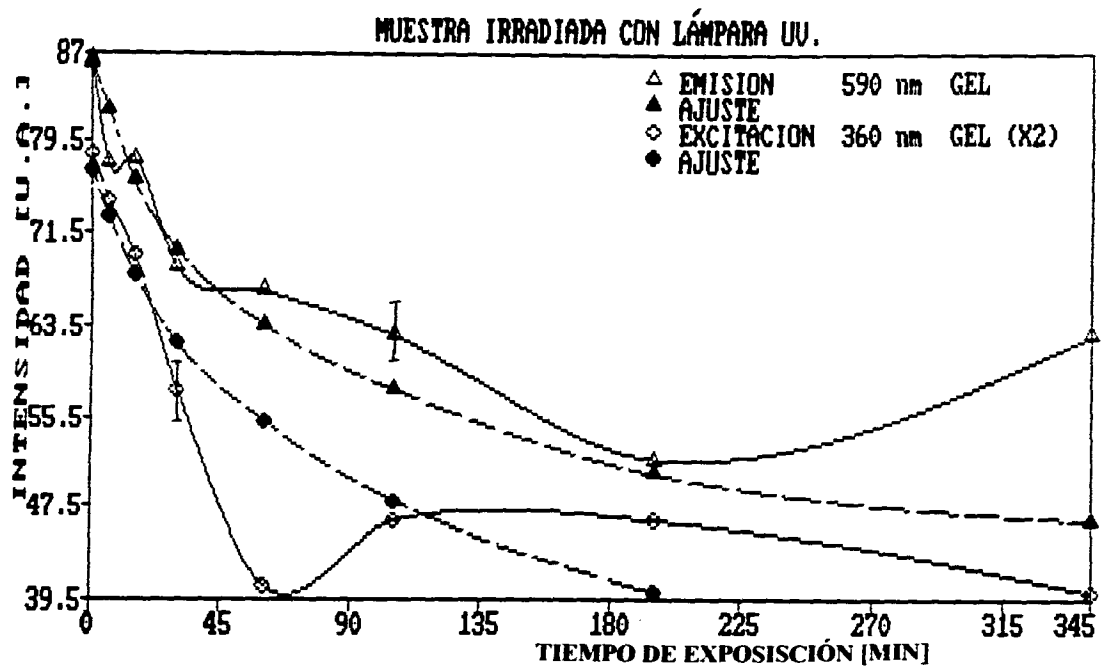
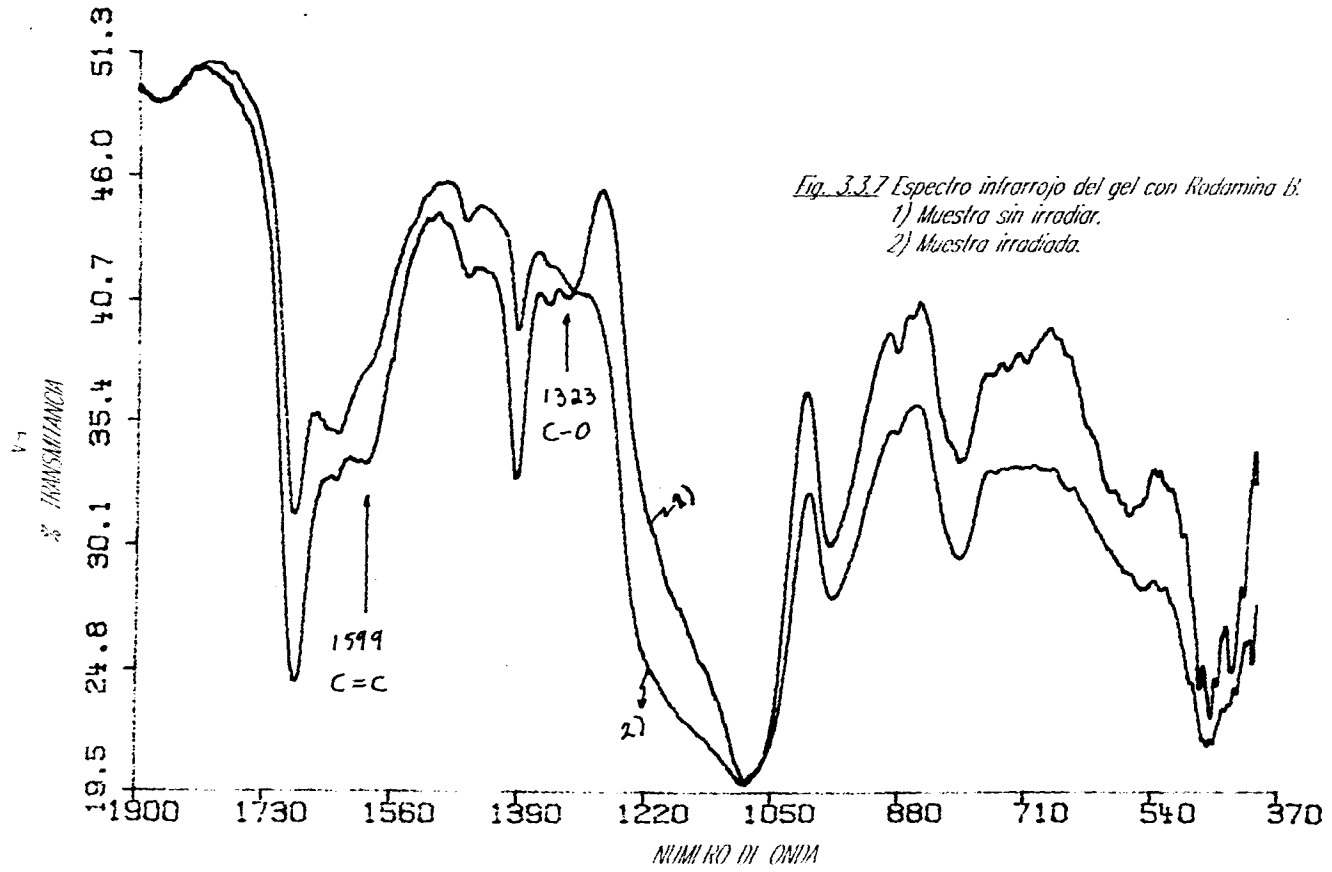


Fig. 3.3.6 Emisión con una $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$ y excitación con $\lambda_o = 600 \text{ nm}$, para el gel con Rodamina B (Las líneas discontinuas representan los ajustes).



*Fig. 3.3.7 Espectro infrarrojo del gel con Rodamina B.
 1) Muestra sin irradiar.
 2) Muestra irradiada.*

3.4) Clorofila.

En la tabla 3.5 se presentan las bandas en absorción y luminiscencia estudiadas, así como el tiempo total de exposición y la energía total depositada en las muestras. Para las bandas subrayadas se presentan a continuación los resultados obtenidos.

clorofila a:	<i>Absorción</i> [nm]	<i>Emisión</i> [nm]	<i>Excitación</i> [nm]	<i>Tiempo total de exposición</i> [min]	<i>Energía total depositada</i> [J]
Gel	410, 650 -----	400, 420	410, 420 -----	81 (rayos-x)	-----
		470, 530	530	300 (láser)	5.83
		590, 660 -----			
		680, 710			
Solución	350, 400	490, 520	400, 420 -----	98 (rayos-x)	-----
	500, 540	540, 675 -----	505, 535	277 (láser)	5.38
	610, 665 -----	710	605, 680		

Tabla 3.5 Bandas de absorción y luminiscencia seguidas en gel y solución para la clorofila. Se irradiaron con pulsos láser y rayos-x.

En la literatura se reportan las bandas de 430 y 662 nm en la absorción [13]. En la fig 3.4.1 se muestra este espectro para la clorofila a.

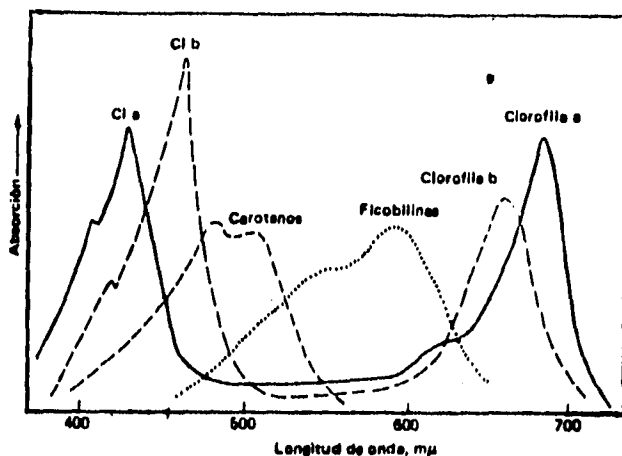


Fig. 3.4.1 Espectro de absorción para la clorofila a en etanol.

En la fig. 3.4.2-a) se presentan los espectros de absorción y emisión para la clorofila en el gel. En la fig. 3.4.2-b) se presentan los espectros de absorción y emisión para la clorofila en solución. Las flechas verticales muestran las bandas de absorción y emisión estudiadas. Las bandas presentes en 400 y 665 en la solución nos indican que tenemos principalmente clorofila a, pues en la fig. 3.4.1 se observa que este tipo de clorofila da lugar a estas absorciones. Comparando también las figs. 3.4.1 y 3.4.2 se observa que en este caso no hay presencia apreciable de carótenos u otras estructuras que acompañan comúnmente a la clorofila.

Se tiene la presencia de un corrimiento de tipo batocrómico (hacia longitudes de onda largas, es decir energías menores) para la banda de absorción en los 400 nm en solución. Esta banda se encuentra en los 410 nm en el gel. También hay un ligero corrimiento hipsocrómico (hacia longitudes cortas, es decir energías mayores) para la banda de absorción en los 665 nm para la solución. La correspondiente banda en el gel aparece en los 650 nm.

En la fig. 3.4.3 se presenta el comportamiento en absorción para la banda de los 650 nm en el gel y 665 nm en la solución irradiando con rayos-x y pulsos láser. Cuando se somete el gel a pulsos láser, la señal presenta oscilaciones, con un incremento desde el principio de la irradiación. Se tienen dos máximos de la misma intensidad, los cuales representan el 60 % del valor inicial. El primer máximo se encuentra a aproximadamente 0.2 J, el segundo se encuentra a 0.5 J de energía depositada en la muestra. La señal cae hasta un 6 % del valor inicial. La incertidumbre asociada a los datos es de 18 % de este valor inicial.

Al irradiarse el gel con rayos-x se observa un decaimiento de tipo exponencial con oscilaciones superpuestas. La señal cae hasta aproximadamente 37 % del valor inicial. Después de este punto, se tiene un incremento de la misma alcanzando el 60 % del valor inicial. La incertidumbre asociada a estos datos es de 17 % respecto al valor inicial. Los datos se ajustaron con una curva que representa un decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo 1. La solución al ser irradiada con rayos-x presenta una activación inicial; el máximo representa el 30 % del valor inicial. Posteriormente la señal cae exponencialmente con oscilaciones superpuestas, alcanzando aproximadamente el 40 % del valor inicial. La incertidumbre asociada en este caso es de 19 % del valor inicial. En los dos últimos casos, se realizó un ajuste a los datos experimentales con curvas que representan decaimientos exponenciales.

La fig. 3.4.4 muestra las emisiones en 660 y 675 nm para el gel y la solución respectivamente, cuando se excita con una $\lambda_{exc} = 410$ nm para el gel y con $\lambda_{exc} = 400$ nm para la solución, irradiando con pulsos láser. La señal del gel se multiplicó por un factor de 27 para realizar las comparaciones. A diferencia de los resultados anteriores, donde la señal de la solución se tenía que aumentar. La señal para esta banda de emisión en el gel es muy débil. Se observa un comportamiento oscilatorio, con un decaimiento al principio de la irradiación, que representa el 38 % del valor inicial. Se presenta un máximo principal a 0.9 J, pero inferior en magnitud con respecto al valor inicial. La incertidumbre en este caso es del 18 % con respecto al valor inicial. Se presenta el comportamiento en la solución, así como la repetición que se hizo del experimento. La repetición se realizó en la misma muestra de solución, dos días después de la primera exposición. La primera irradiación muestra un comportamiento oscilatorio durante los primeros minutos de irradiación, posteriormente se da un incremento en la señal alcanzando un máximo con un valor de 11 % con respecto al inicial. La señal cae hasta el valor inicial aproximadamente. La incertidumbre asociada en este caso es del orden de 19 %. La segunda irradiación presenta un decaimiento al inicio de la irradiación, tendiendo a recuperarse hasta alcanzar aproximadamente el 90 % del valor inicial. La incertidumbre asociada en este caso es de 19 %, como en la primera irradiación. En general, se puede decir que el comportamiento es oscilatorio en los tres casos. Aquí no se realizó ningún ajuste a los datos experimentales.

La fig 3.4.5 es similar a la anterior pero en este caso se irradió con rayos-x. En el gel irradiado con pulsos láser, la señal cae hasta el 38 % del valor inicial. En el caso del gel irradiado con rayos-x, la señal presenta un comportamiento de tipo oscilatorio, con dos máximos principales. Se observa el

incremento desde el principio de la misma. El primer máximo representa el 35 % del valor inicial y el segundo máximo representa el 42 % del valor inicial. Al determinarse la incertidumbre correspondiente al comportamiento para el gel, éstas representan el 20% del valor inicial, por lo que los resultados observados (es decir, las oscilaciones presentes) son reales. A medida que aumenta el tiempo de exposición la señal tiende a recuperarse. Se ajustaron los datos experimentales para el segundo máximo con una curva de tipo Lorentziano. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo 1. Para el caso de la solución se presenta un incremento desde el inicio de la irradiación. Este máximo representa el 5 % del valor inicial. Después de este punto, la señal cae hasta el 33% del valor inicial con oscilaciones suaves superpuestas. La incertidumbre en este caso es del 20 % del valor inicial.

En las fig. 3.4.6 se presenta la excitación en 420 nm para el gel cuando se observa con una $\lambda_o = 660$ nm, y la solución observando con una $\lambda_o = 670$ nm, irradiando con pulsos láser. Los datos experimentales correspondientes al gel se multiplicaron por un factor de 25 para realizar la comparación correspondiente. La señal correspondiente al gel presenta un comportamiento oscilatorio, con un decaimiento desde el principio de la irradiación hasta el 40 % del valor inicial. Se tienen máximos cuyos valores son menores respecto al valor inicial. La incertidumbre asociada en este caso es del 18 %. Se presenta el comportamiento de la solución, así como de una repetición del experimento. Esta se realizó en la misma forma que los casos anteriores. En la primera irradiación se tiene un comportamiento oscilante, con un máximo principal a 2.1 J de energía depositada en la muestra. EL valor de este máximo representa el 45 % respecto al inicial. La señal aumenta desde el inicio de la irradiación. La incertidumbre asociada es del 16 % del valor inicial. En la segunda irradiación la señal se mantiene constante y hacia el final de la misma, se recupera considerablemente. La incertidumbre asociada en este caso es del 21 %.

En la fig 3.4.7 se muestra el comportamiento de la excitación en los 420 nm para el gel y la solución, irradiando con rayos-x. Esta figura presenta un comportamiento análogo al de la figura 3.4.5 (emisión en los 660 y 675 nm). Se observa en la señal del gel un incremento al principio de la irradiación alcanzando un máximo, el cual representa el 4 % del valor inicial. Posteriormente cae hasta el 45 % del valor inicial. La incertidumbre en este caso es de 14 %. La solución presenta un decaimiento en la señal llegando al 53 % del valor inicial, después alcanzando máximo, el cual representa el 95 % del valor inicial. Finalmente la señal tiende a caer lentamente. En este caso, las

barras de error son del orden de 19 % , por lo que los resultados presentados son reales.

En general, se observa un comportamiento semejante en todas las bandas estudiadas (y que no se presentan en éste trabajo) correspondientes a la Clorofila. Los máximos aparecen en los primeros 8 minutos de exposición. En algunos casos aparece un segundo máximo a aproximadamente 60 minutos.

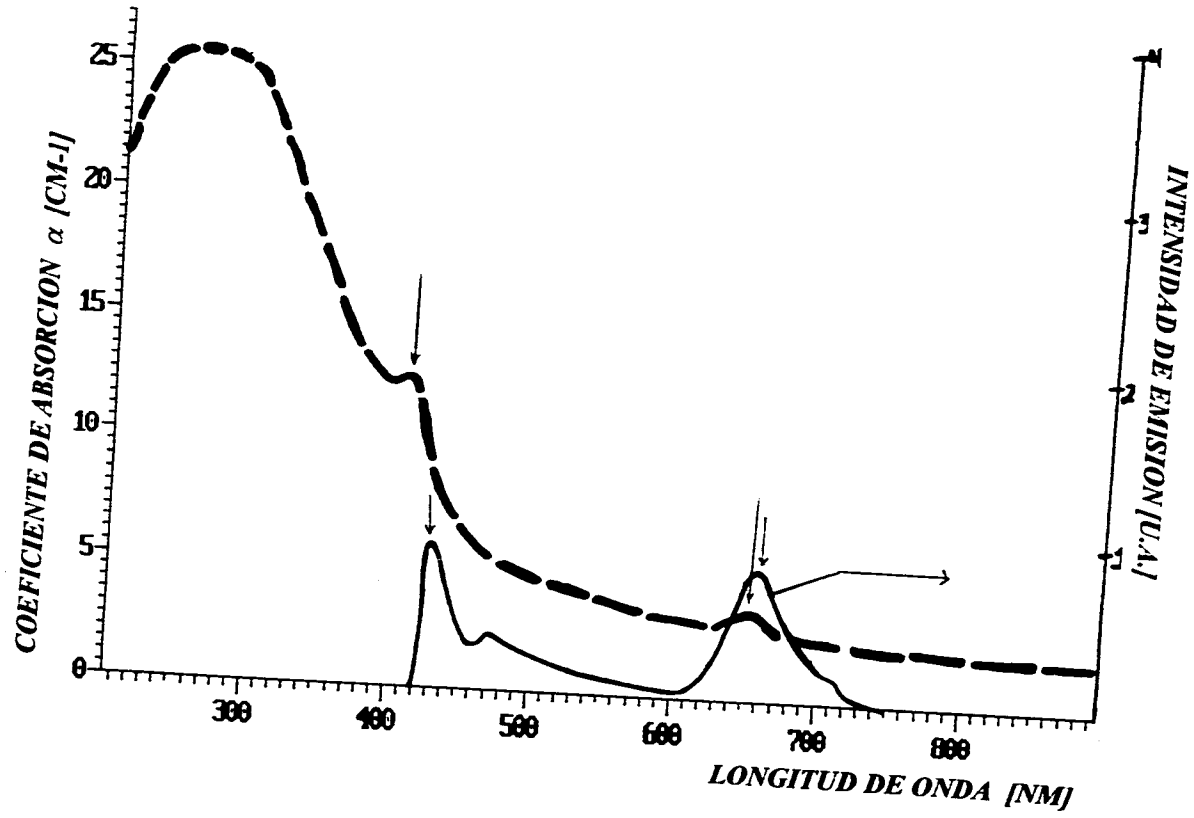


Fig. 3.4.2-a) Absorción y emisión del gel contaminado con *Clorofila*.
 La emisión se obtiene excitando con $\lambda_{exc} = 410 \text{ nm}$.
 Las flechas verticales muestran las bandas seguidas.

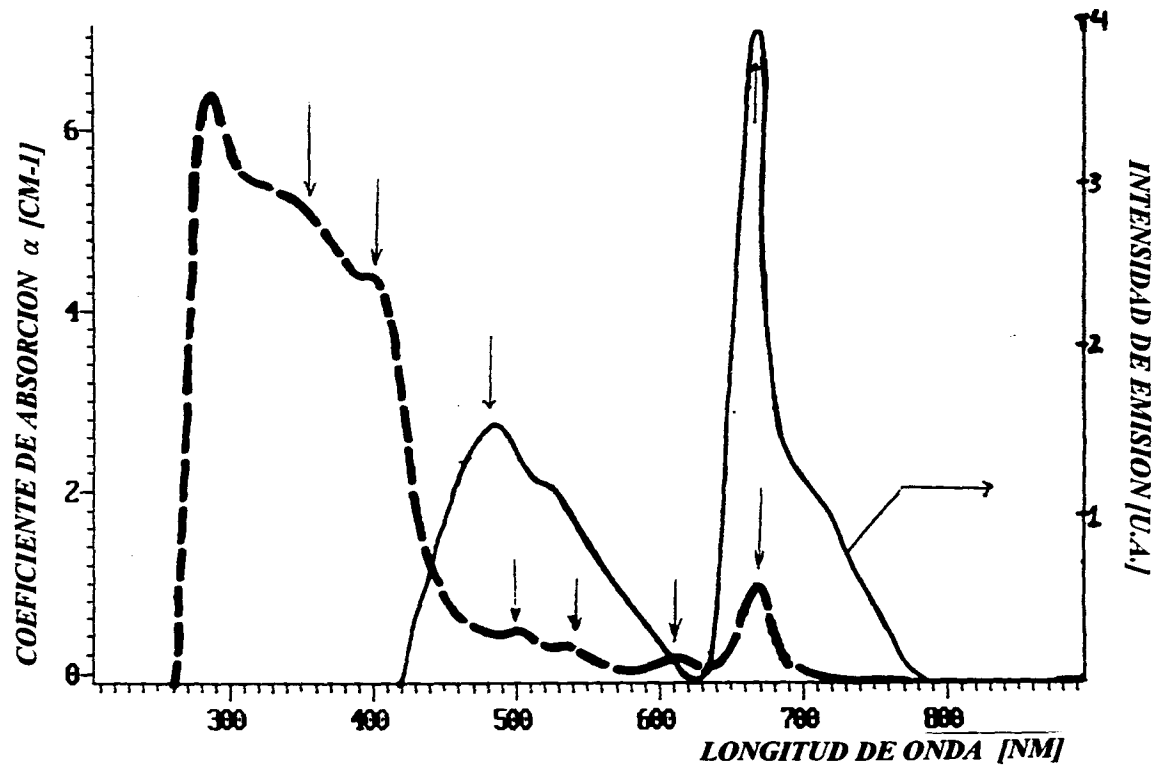


Fig. 3.4.2 b) Absorción y emisión de la clorofila disuelta en etanol.
La emisión se obtiene excitando con $\lambda_{exc} = 410$ nm.
Las flechas verticales muestran las bandas Stokes.

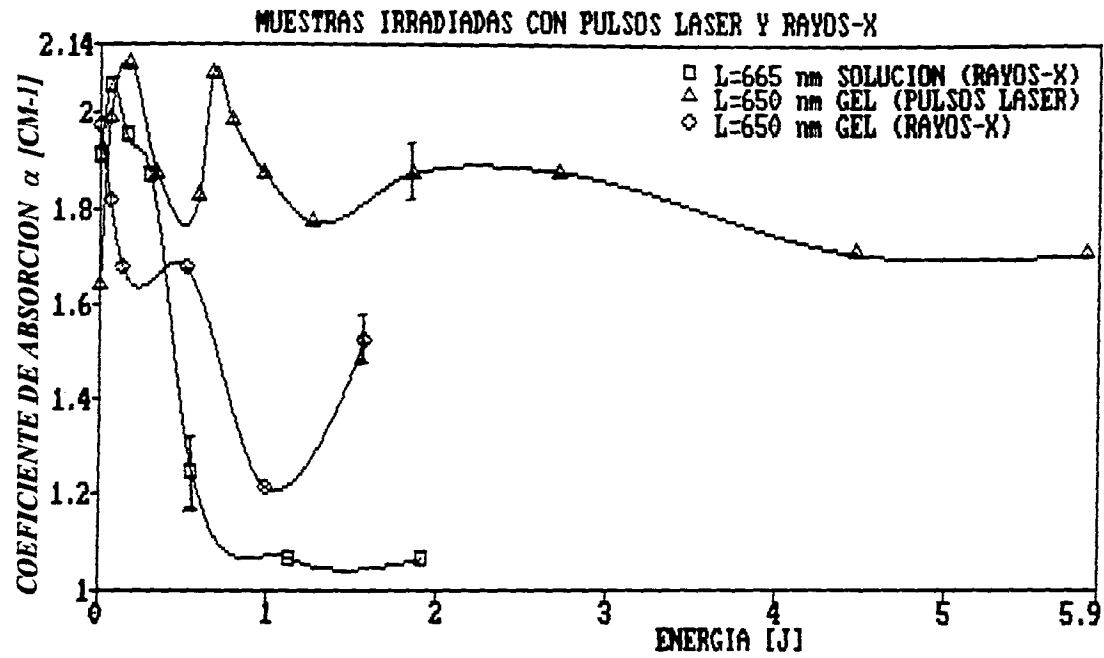


Fig. 3.4.3 Se presenta el comportamiento en absorción para la banda de 650 nm para el gel irradiado con pulsos láser y rayos-x. También se presenta el comportamiento en la banda de 665 nm de absorción para la solución.

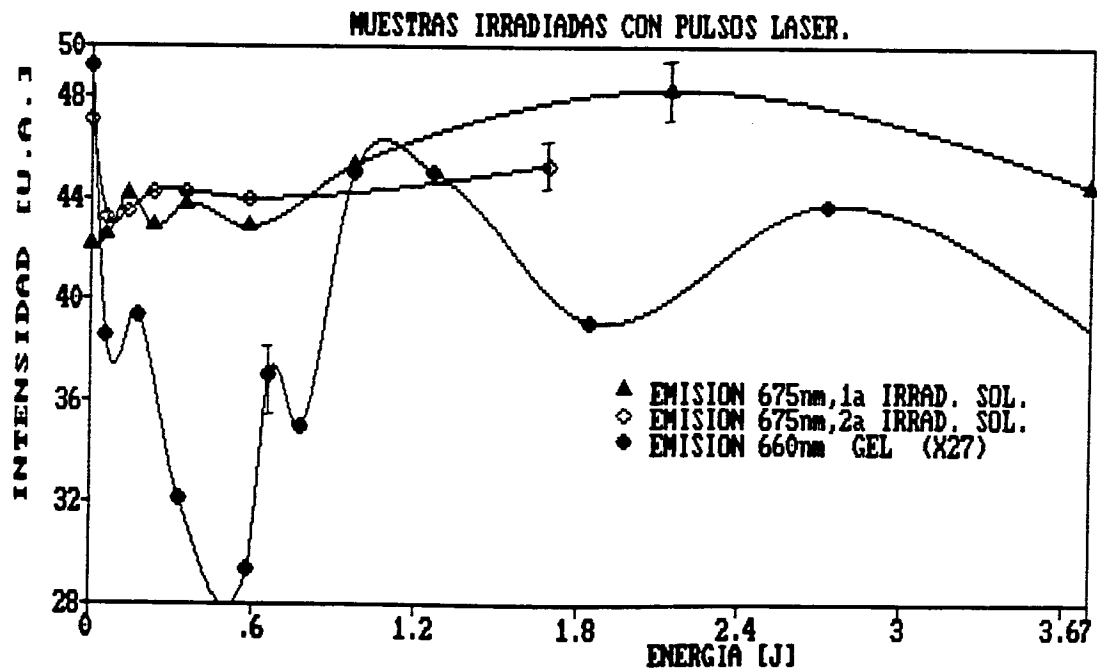


Fig. 3.4.4 Se presenta la emisión para el gel con una $\lambda_{exc} = 410$ nm y la solución con una $\lambda_{exc} = 400$ nm y la repetición (2a. irradiación) correspondiente.

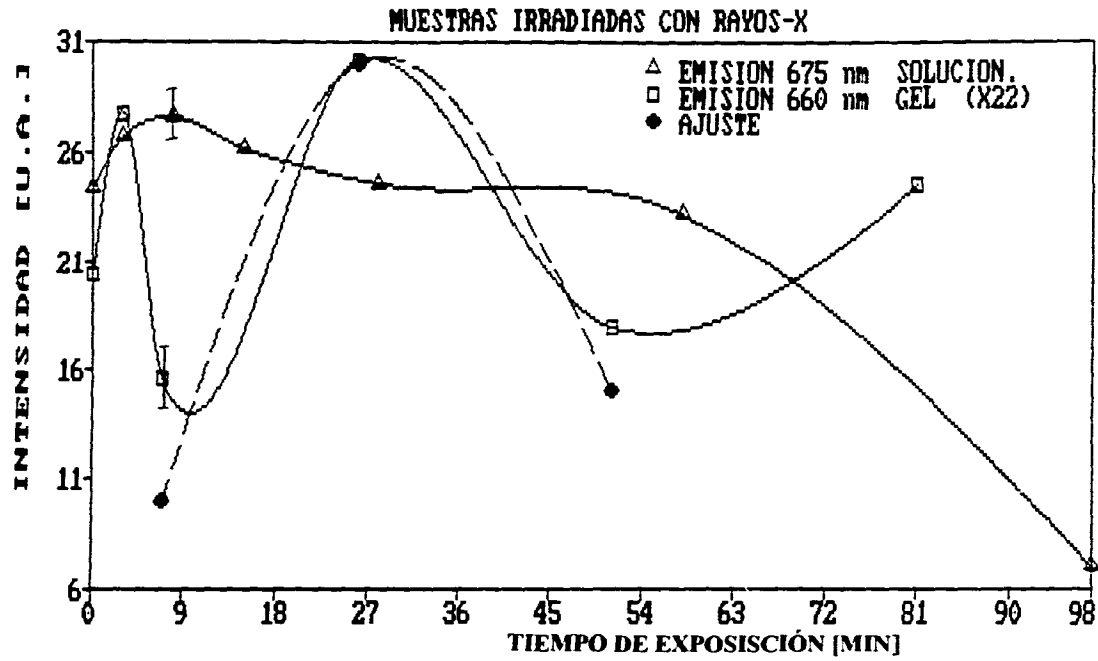


Fig. 3.4.5 Emisión en el gel con una $\lambda_{exc} = 410$ nm y la solución con una $\lambda_{exc} = 410$ nm (La línea discontinua representa el ajuste).

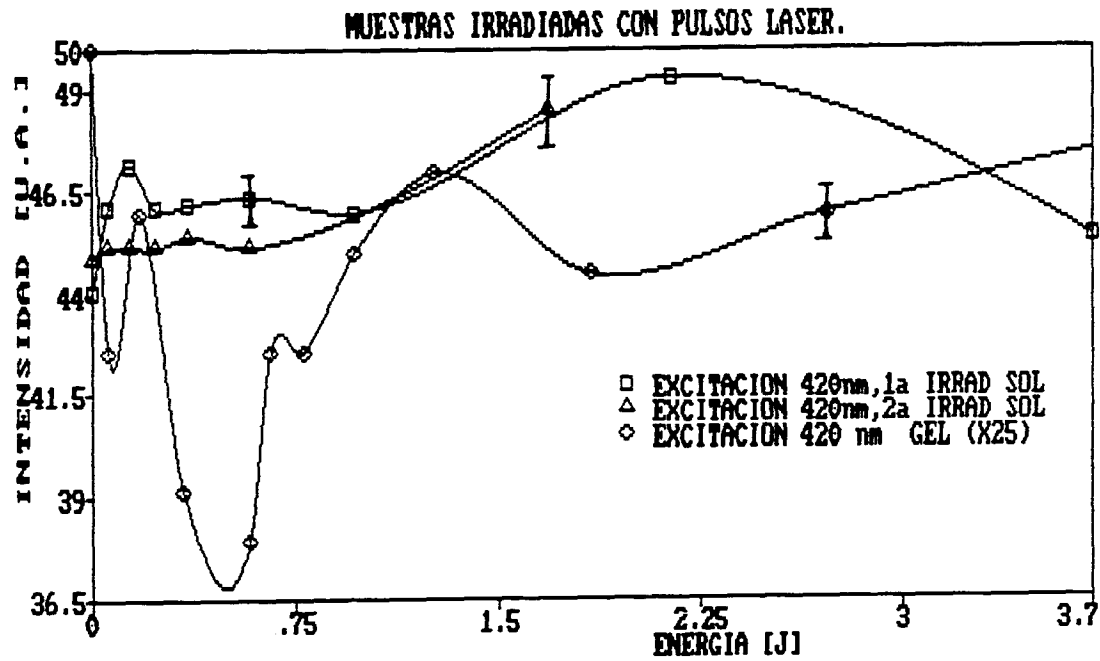


Fig. 5.4.6. Se muestra la excitación para el gel observando con una $\lambda_o = 660 \text{ nm}$ la solución con una $\lambda_o = 670 \text{ nm}$ y la repetición (2a irradiación) respectiva.

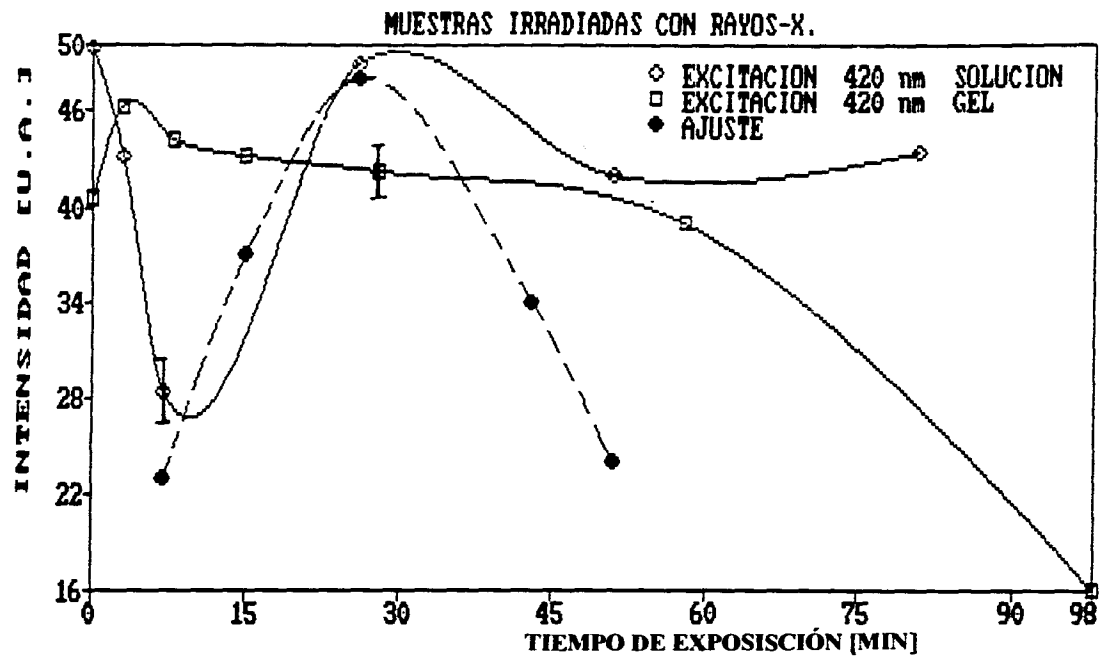


Fig. 3.4.7 Se presenta el comportamiento en excitación para el gel con una $\lambda_o = 660$ nm y la solución con $\lambda_o = 670$ nm (La línea discontinua representa el ajuste a los datos experimentales).

CAPITULO IV: ANALISIS GENERAL.

Como se había explicado en el capítulo I en la parte de técnicas experimentales, el diagrama característico de una molécula orgánica está formado por estados electrónicos de singulete (S_n) y de triplete (T_n), éstos últimos de menor energía que los primeros. Cuando ocurre la absorción de fotones por alguna molécula orgánica, los electrones que se encuentran en el estado base (S_0) son excitados y mandados al primer estado excitado de singulete (S_1), algunos otros electrones se pierden debido al rompimiento de enlaces en la molécula. Por principios de selección, las transiciones del estado base al primer estado excitado de triplete son poco probable (aproximadamente 10^{-5} veces probable) debido a que esta transición involucra un gradual incremento en la energía del electrón así como la inversión en la orientación de su spin. La coincidencia de estos dos eventos es muy improbable, por lo que la transición $S_0 \rightarrow T_1$ es prohibida [9]. Por lo tanto, las transiciones electrónicas son principalmente entre el estado base y los estados excitados de singulete, según se indica en la figura 1.3.1 del capítulo I.

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden resumir en dos, principalmente. En algunos casos se presentan incrementos en la señal con un posterior decaimiento, y en otros casos se presenta un comportamiento oscilatorio. En base al conocimiento que se tiene de la configuración electrónica de las moléculas orgánicas, se puede dar la siguiente explicación.

El decaimiento de la señal debido a la exposición de la muestra a la irradiación ionizante, después de observarse una activación al inicio de la misma, se puede explicar como debida a la degradación que sufren las moléculas orgánicas causadas por la irradiación.

En cuanto al incremento inicial podemos considerar que al llegar los fotones de la luz a la muestra, se encuentran con muchas moléculas de la superficie en estado no excitado. Estos fotones comienzan a interactuar con las moléculas excitadas. A medida que pasa el tiempo de exposición, las moléculas de la "primera capa" se activan rápidamente, pero también se degradan, (se ha visto que son los electrones altamente deslocalizados los que participan principalmente en el proceso de absorción y por lo tanto son fácilmente arrancados de los enlaces que mantienen juntos a los átomos). A medida que penetran más los fotones al interior de la muestra, (capas interiores) se encuentran con más moléculas que pueden ser activadas pues es mayor la densidad de moléculas en el interior que en la superficie y por lo tanto se observa aquí el incremento en la señal. Pero con el paso del tiempo, estas

moléculas se degradarán (por rompimiento de enlaces, entre otros procesos) y ya no podrán ser activadas por los fotones de la luz con que se esta irradiando. En este momento se observará un decaimiento en la señal de emisión. En la figura 4.1.1 se esquematiza este mecanismo.

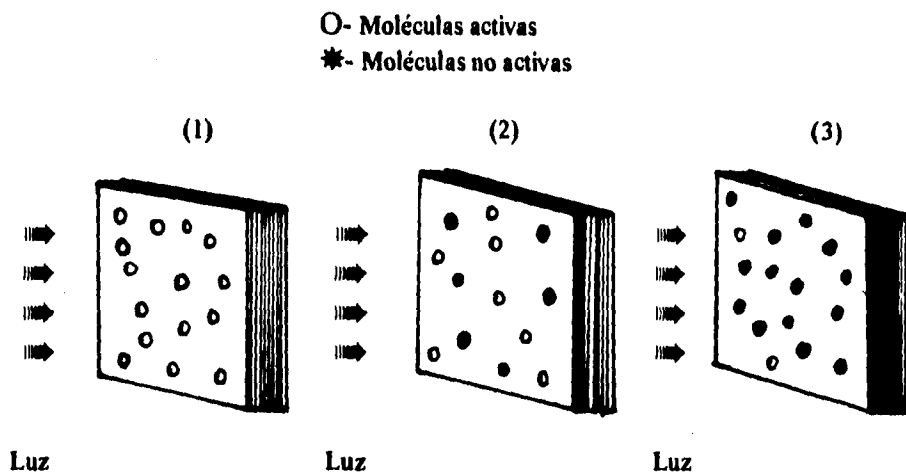


Fig. 4.1.1 Mecanismo de degradación de las moléculas orgánicas.

Las subsecuentes oscilaciones observadas en las señales se pueden explicar en términos de mecanismos de llenado y vaciado del estado de triplete de las moléculas, en una forma complementaria al mecanismo anterior utilizado para explicar el incremento inicial en la señal y su posterior decaimiento. Las moléculas al ser irradiadas se excitan mandando electrones al primer estado excitado de singulete, algunos de ellos caerán a un estado excitado de triplete por diferentes mecanismos (ésta es una transición permitida), otros más se “perderán” debido al rompimiento de enlaces causado por la irradiación, los demás regresarán al estado base (menor número que el inicial). A medida que pasa el tiempo de irradiación, habrá menor cantidad de electrones que puedan ser llevados al primer estado excitado de singulete, en este momento se observa un decaimiento en la señal de emisión, debido a que están participando menos electrones en el proceso. Los electrones que se quedan en el estado de triplete, eventualmente caerán al estado base mediante procesos no radiativos después de cierto tiempo, aumentando de nuevo la población del estado base y permitiendo por lo tanto, observar una recuperación del material en forma de un segundo, tercero, etc.. máximo. Este proceso se representa en la figura 4.1.2.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

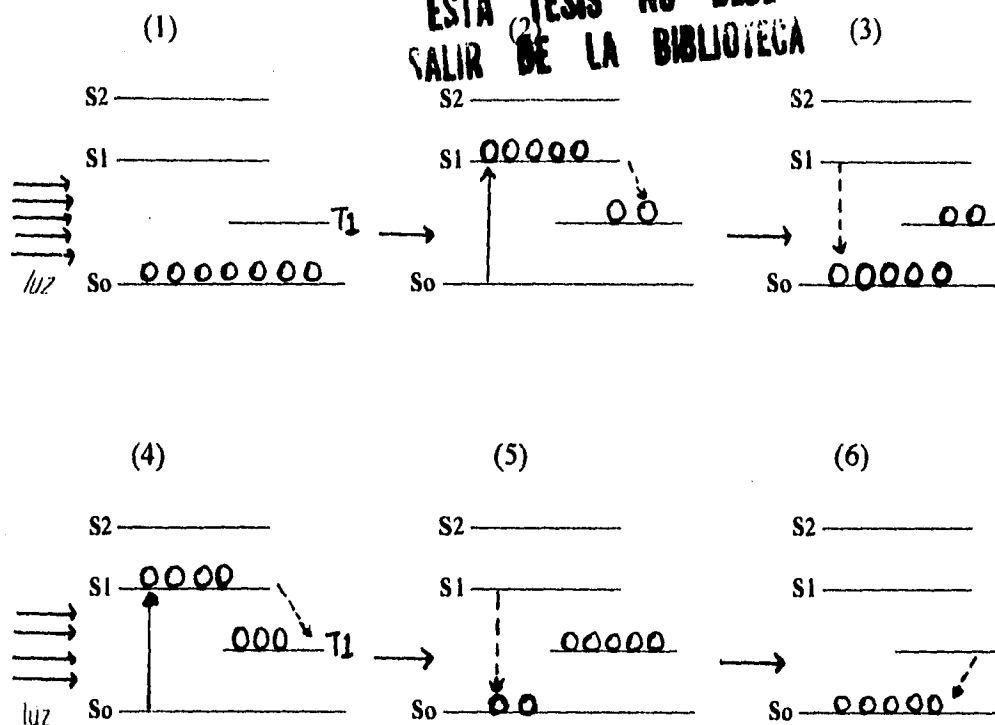


Fig. 4.1.2 Mecanismo de llenado y vaciado del estado de triplete.

Para ilustrar el proceso de absorción, se discute brevemente la absorción de luz por la clorofila. En la absorción de un fotón, algún electrón π es excitado a un orbital π^* . Cuando este estado excitado es un singulete, se representa por $S(\pi, \pi^*)$, donde el primer subíndice indica el tipo de electrón y el segundo el orbital correspondiente. El estado base se representa por $S(\pi, \pi)$. Si la orientación del spin del electrón π excitado se invierte durante el proceso, ésta debe estar en la misma dirección que la del spin del electrón que permanece en el orbital π . En este caso, el spin neto de la molécula en el estado excitado debe ser uno, es decir, un triplete. El estado excitado triplete de la clorofila se representa por $T(\pi, \pi^*)$. En la fig. 4.1.3 se muestra un diagrama de los niveles de energía correspondiente a la clorofila [13].

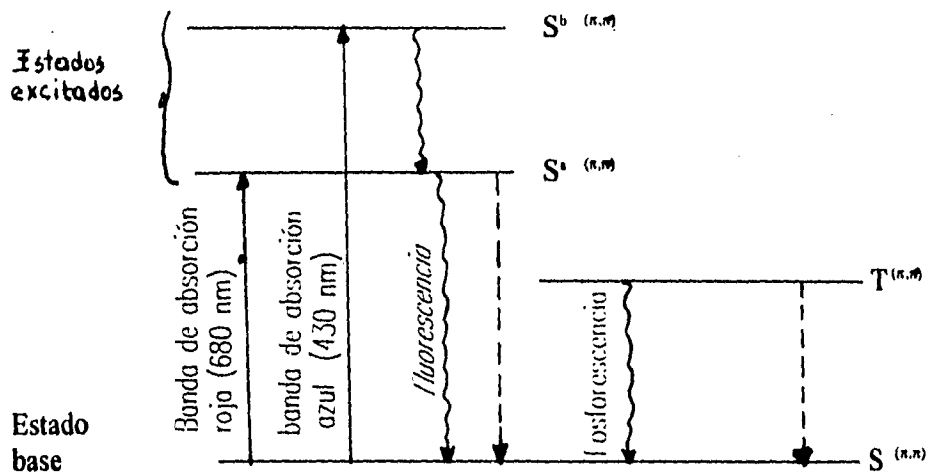


Fig. 4.1.3 Niveles electrónicos de la clorofila a.

La clorofila tiene dos estados excitados singulete principales, los cuales difieren en energía considerablemente. Uno se designa por $S^a(n,n^*)$, que puede ser alcanzado por la absorción de luz roja; el segundo se designa por $S^b(n,n^*)$, que se alcanza por la absorción de luz azul. Las transiciones electrónicas causadas por la absorción de fotones, se indican por las flechas continuas, en tanto que las distancias corresponden aproximadamente a la diferencia de energías involucradas. Muy pocas moléculas de la clorofila son directamente excitadas a $T(n,n^*)$ desde un estado base por la absorción de luz.

En cuanto al espectro de emisión de la clorofila a, y a pesar de que absorbe fuertemente tanto en la región azul como en la roja, la fluorescencia está esencialmente en la región roja. Esto es debido a que el estado singulete superior excitado de la clorofila por luz azul ($S^b(n,n^*)$ en la fig. 3.4.8) es extremadamente inestable y regresa al estado excitado inferior $S^a(n,n^*)$, en aproximadamente 10^{-12} segundos, es decir, antes de alguna fluorescencia azul apreciable pueda ocurrir [13]. En recientes trabajos presentados en la 8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, en Faro Portugal en septiembre de 1995, se presentaron resultados similares a los obtenidos en este trabajo (comportamientos de tipo Lorentziano para geles contaminados con diferentes colorantes orgánicos), por lo que tenemos confianza en los resultados presentados en este trabajo, y nos da pauta para continuar investigando en la misma dirección que se propone aquí.

Como continuación de este trabajo existe una serie de experimentos que podrían ayudar a mejorar y entender los resultados que hemos obtenido. Sería importante realizar más estudios en la región de infrarrojo así como en Raman para los otros colorantes (azul de timol, fluoresceína) y en la clorofila, antes y después de irradiarse con la luz UV y rayos-x con el fin de conocer más exactamente qué enlaces son los más dañados por la radiación ionizante. Conociendo las principales bandas de absorción de los diferentes colorantes utilizados, sería interesante irradiarlos con láseres que tengan estas longitudes de onda, así se podrían comparar los daños producidos y el comportamiento observado cuando se irradia con luz UV y rayos-x. Esto está enfocado a utilizar los geles contaminados con colorantes orgánicos como láseres entonables, ya que se sabe que en particular la rodamina B y la fluoresceína presentan acción láser dentro de estos materiales. Finalmente sería importante repetir esta clase de experimentos en otros colorantes introducidos en geles con el fin de hacer comparaciones sobre los tipos de comportamiento debido a la irradiación ionizante.

CAPITULO V: CONCLUSIONES.

1) En este trabajo se logro introducir en una matriz inorgánica, moléculas gigantes (rodamina b, fluoresceína, azul de timol) monocíclicas por el método sol-gel, así como también se logro introducir por primera vez clorofila en este tipo de materiales conservando sus propiedades ópticas específicas.

2) Para tiempos de exposición cortos, la luz UV incrementa la emisión láser de la rodamina B y la fluoresceína incorporadas en los geles de SiO₂. Después de largas exposiciones, se observa un decaimiento fotorresistivo característico; este comportamiento puede ser explicado en términos de la degradación que sufren las moléculas dentro del gel (figura 4.1.1). El comportamiento completo puede ser bien ajustado por una curva Lorentziana y en otros casos por una curva de decaimiento exponencial.

3) Se han encontrado tiempos característicos para los cuales se observa un incremento en la señal de emisión para los geles contaminados con fluoresceína y rodamina B al ser irradiados con luz UV. Estos resultados muestran más posibilidades para el uso de los geles contaminados con estos dos colorantes como fuentes entonables de láseres de estado sólido.

4) Los geles con azul de timol exhiben un decaimiento exponencial fotorresistivo cuando se irradia con la lámpara de luz UV en una forma similar a la reportada en la literatura para los colorantes en geles de óxido de silicio. Este decaimiento puede ser explicado en términos de la degradación que sufre la molécula al ser irradiada con luz UV.

5) El estudio en infrarrojo muestra que la irradiación UV afecta principalmente a los electrones altamente deslocalizados de los enlaces C=C y C-O (electrones π que se encuentran en los enlaces dobles de estos dos grupos) de la rodamina B. Podemos suponer que un proceso similar ocurre con los otros colorantes estudiados.

6) En general, de acuerdo a las barras de error calculadas para las gráficas de comportamiento, los oscilaciones observadas son reales, pues el valor de estas barras no sobrepasa el 20% del valor inicial. (excepto en un caso).

7) El decaimiento general observado en algunas bandas se puede explicar en términos de la fotodegradación que sufren los colorantes al ser irradiados. Los máximos que también se observan se pueden explicar además, con el llenado y vaciado del estado de triplete ($T(\pi, \pi^*)$).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Dunn B., Zink J.I., *J.Matter Chem.* **1** [1991] 903-913.
- [2] Zink J.I., Dunn B., *J. Ceramic Soc. of Japan*, **99**[1991] 878-893
- [3] Knobbe E. T., Dunn B., Fuqua P. D., Nishida F., *Appl. Optics*, **29** [1990] 2729-2733
- [4] Lo D., Parris J. E., Lawless J. L., *Appl. Phys B* **56** [1993] 385-390
- [5] Charlton A., Mackinnie J. T., Meneses-Nava M. A., King T. A., *J. Mod. Opt.*, **39** [1992] 1517-1523
- [6] Altman J. C., Stone R. E., Dunn B., Nishida F., *IEEE Photonics Technology Letts.* **3**[1992]189-190
- [7] Serverin M. M. E., Oomen E. W. J. L., *J. Non-cryst Solids*, **159** [1993] 38
- [8] Fu H., Hanken H., *J. Optic Soc. Am. B*, **5** [1988] 899-908
- [9] Griffiths J., "Colour and Constitution of Organic Molecules", **Cap. 2, 3, 4**, Academic Press inc., London, [1976].
- [10] Schäfer F. P., Drexhage K. H., Hänsch T. W., Ippen E. P., (Edts) "Dye Laser", **Cap 1**, Springer Verlag, Berlin, [1973]
- [11] Cable M. & Parker J. M., (Edts) "High Performance Glasses" **Cap. 2** por Strawbridge, James P. F., Blackie & Son Ltd. Glasgow & London [1992].
- [12]. Jeffrey B. C., George W. S., "Sol-gel Science" **Cap. 1**, Academic Press inc. [1990]
- [13]. Park, S. & Nobel, "Biophysical plant physiology and Ecology" **Cap. 5, 6**, W. H. Freeman & Company, New York, [1983]
- [14]. Rao C. N., "Espectroscopia UV y visible", **Cap. 1**, Alhambra [1970]
- [15]. "Efectos de la Irradiación X en Halogenuros Alcalinos con Impurezas Divalentes".
Jorge A. García Macedo. Tesis Doctoral.
México D. F., [1983].
- [16]. Krasovitskii B. M., Bolotin B. M., "Organic luminiscent Materials".
VCH, [1988] RFA.

ANEXO 1.

FIGURA.	BANDA.	AJUSTES: $I = I_0 e^{-t/k}$ $I = \frac{a}{1 + b(x - c)^2}$
3.1.2	275 nm abs. (gel)	$I_0 = 2/9; K = 345$
3.1.3	360 nm emisión (gel) 305 nm excitación (gel)	$a = 0.21; b = 0.7; c = 240$ $I_0 = 1/6; K = 2/493$
3.1.5	610 nm emisión (solución)	$a = 2; b = 0.08; c = 0.37$
3.1.6	295 nm excitación (solución) 270 nm excitación (gel)	$a = 0.235; b = 0.008; c = 0.55$ $a = 0.23; b = 0.006; c = 0.6$

Parámetros de ajuste para la muestra contaminada con azul de timol.

FIGURA.	BANDA.	AJUSTES: $I = I_0 e^{-t/k}$ $I = \frac{a}{1 + b(x - c)^2}$
3.2.2-a)	450 nm abs.	$a = 2.75; b = 0.8; c = 190$
3.2.3	530 nm emisión (gel) 450 nm excitación (gel)	$I_0 = 62; K = 738$ $I_0 = 58; K = 816$

Parámetros de ajuste para la muestra contaminada con fluoresceína.

FIGURA.	BANDA.	AJUSTES: $I=I_0e^{-t/k}$ $I = \frac{a}{1+b(x-c)^2}$
3.3.3	590 nm emisión (gel) 590 nm emisión (solución)	$a=66; b=0.4; c=0.8$ $a=72; b=0.005; c=0.9$
3.3.4	360 nm excitación (gel)	$a=48; b=0.7; c=0.6$
3.3.5	540 nm abs.	$a=66; b=0.45; c=62$
3.3.6	590 nm emisión (gel) 360 nm excitación (gel)	$I_0=87; K=197$ $I_0=79; K=209$

Parámetros de ajuste para la muestra contaminada con Rodamina B.

FIGURA.	BANDA.	AJUSTES: $I=I_0e^{-t/k}$ $I = \frac{a}{1+b(x-c)^2}$
3.4.5	660 nm emisión (gel)	$a=30; b=0.9; c=25$
3.4.7	420 nm excitación (solución)	$a=49; b=0.25; c=25$

Parámetros de ajuste para la muestra contaminada con Clorofila.