

15
Zej

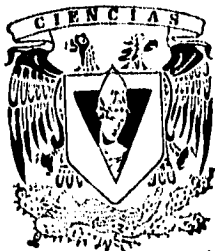


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES OPTICAS DE
GELES DE SiO_2 CONTAMINADOS CON ROJO DE
METILO; AZUL DE BROMOFENOL, AZUL DE TIMOL
Y EOSINA EXPUESTOS A RADIACION IONIZANTE"

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 :
FEDERICO GONZALEZ GARCIA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ASESOR: DR. JORGE GARCIA MACEDO
DIVISION DE ESTUDIOS POSGRADUADOS

1996

FACULTAD DE CIENCIAS
SECRETARIA

**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
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrin Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO2 contaminados con Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina expuestos a radiación ionizante"

realizado por GONZALEZ GARCIA FEDERICO

con número de cuenta 8824574-0 , pasante de la carrera de Física

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

Propietario

DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS

Propietario

DR. JUAN MANUEL MENDEZ ACEVEDO

Suplente

DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

Suplente

DR. GERARDO RUIZ CHAVARRIA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Así es mi vida

*Mis deberes caminan con mi canto:
soy no soy: es ése mi destino.
No soy sino acompaño los dolores
de los que sufren: son dolores míos.
Porque no puedo ser sin ser de todos,
de todos los callados y oprimidos,
vengo del pueblo y canto para el pueblo:
mi poesía es cántico y castigo.
Me dicen perteneces a la sombra.
Tal vez, tal vez, pero a la luz camino.
Soy el hombre del pan y del pescado
y no me encontrarán entre los libros,
sino con las mujeres y los hombres:
ellos me han enseñado el infinito.*

**Pablo Neruda
(Canción de gesta XXII)**

A Oralia

por tu pesimista optimismo
y tu inflexible tolerancia.

A Carlos

por tu terca pero reflexiva
rebeldía.

A Nadia

por tu esperanza,
por nuestra esperanza.

In memoriam

Guillermo González Guardado

(el de los muchos infinitos aprendidos)

Agradecimientos

En primer término quiero agradecer a mi asesor Dr. Jorge García Macedo por su apoyo en toda circunstancia, y por el gran entusiasmo puesto en cada uno de los trabajos que hemos realizado en forma conjunta.

Agradezco a mis sinodales sus sugerencias y consejos, porque con ello enriquecieron esta tesis.

Agradezco a la Dra. Ma. Antonieta Mondragón Sosa por su colaboración, especialmente en lo referente a los experimentos de infrarrojo.

Agradezco a los señores Margarito Vázquez Rodríguez y Edilberto Hernández Juárez por la asistencia brindada en la realización de una parte de los experimentos.

Agradezco al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades de infraestructura, y por el apoyo técnico brindado.

Agradezco a la DGAPA por la beca concedida durante el tiempo en que se llevó a cabo parte del trabajo experimental.

Índice.

	página
Presentación	4
Capítulo 1: Introducción	6
1.1 Propiedades de los colorantes orgánicos	7
1.1.1 Generalidades	7
1.1.2 Color y constitución química	10
1.1.3 Modelos y procesos cuánticos en la absorción de radiación	12
1.1.4 Estructura del Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina	26
1.2 Proceso Sol-Gel	28
1.3 Interacción de radiación con materia	37
Capítulo 2: Técnicas y desarrollo experimental	41
2.1 Técnicas experimentales	42
2.1.1 Absorción óptica	42
2.1.2 Luminiscencia	45
2.1.3 Espectroscopia Infrarroja	47
2.2 Desarrollo experimental	51
2.2.1 Geles de SiO ₂	51
2.2.2 Fuentes de irradiación	52
2.2.3 Seguimiento de la absorción y la luminiscencia a temperatura ambiente	55
2.2.4 Rojo de Metilo: un caso particular de seguimiento de luminiscencia a baja temperatura	57
2.2.5 Infrarrojo de colorantes en solución	59

Capítulo 3: Resultados y Conclusiones	61
3.1 Resultados	62
3.1.1 Rojo de Metilo	62
3.1.2 Azul de Bromofenol	68
3.1.3 Azul de Timol	70
3.1.4 Eosina	75
3.2 Análisis	82
3.3 Conclusiones	89
Anexo 1	91
Referencias	92

Presentación.

Durante la última década se han reconocido las bondades del proceso sol-gel para incorporar moléculas orgánicas dentro de una matriz inorgánica. Este proceso para fabricar vidrios inorgánicos involucra el uso de un metal alcóxido. Mediante reacciones de hidrólisis y condensación-polimerización se obtiene lo que se conoce como un gel.^[1] Al ser el proceso sol-gel una técnica de síntesis química para preparar vidros de alta calidad a temperatura ambiente, es posible incorporar compuestos orgánicos que, debido a su poca estabilidad térmica, habían sido estudiados únicamente en solución, excluyendo la posibilidad de ser alojados en materiales óxidos.^[2] La razón, es que ello implicaba necesariamente procesos a altas temperaturas, del orden de 1200°C para fundir los componentes del vidrio. Aunado a lo anterior, podemos decir que existen múltiples evidencias en el sentido de que las moléculas orgánicas encapsuladas en el gel conservan sus propiedades, en particular, sus propiedades ópticas. Este último hecho resulta de gran importancia, pues los colorantes orgánicos poseen características estructurales que los hacen útiles en la preparación de materiales fotónicos, los cuales se distinguen por presentar luminiscencia, fotocromismo, propiedades ópticas no lineales o por exhibir acción láser. Por estas propiedades es que una amplia gama de colorantes orgánicos se emplea para producir láseres sintonizables, pantallas de cristal líquido, convertidores de energía solar, y además se usan en técnicas de reproducción como la fotografía.^[1,3]

Aunque el estudio de los colorantes ofrece múltiples y variados campos de investigación, existe uno particularmente importante: el de la fotodegradación. Éste está directamente asociado a la descomposición que sufren algunos colorantes en ciertas regiones del espectro; de hecho el estudio de la degradación se extiende a todas las regiones del espectro electromagnético en las que es posible la interacción de la radiación con los colorantes orgánicos.^[4]

La cuestión de la degradación de los colorantes orgánicos ofrece perspectivas interesantes, orientadas al desarrollo de estructuras moleculares que eventualmente permitan la producción de una nueva generación de especies colorantes muy estables.^[4]

Este trabajo de tesis consistió en preparar geles de SiO_2 contaminados con los siguientes colorantes orgánicos: Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina. Con ellos se obtuvieron muestras apropiadas para su análisis mediante técnicas de espectroscopía óptica (luminiscencia y absorción óptica). También se prepararon soluciones de dos colorantes para su análisis en el infrarrojo. Las muestras de gel se expusieron a diferente tipo de radiación ionizante. En particular se irradiaron con Rayos X ($1.2 \times 10^3 \text{ eV}$ - $2.1 \times 10^5 \text{ eV}$), electrones acelerados

con el Van de Graaff del IFUNAM ($0.5 \times 10^6 \text{V}$ - $1.5 \times 10^6 \text{V}$) y con radiación UV (3.2eV - 1.2eV) producida por un láser de nitrógeno. Los colorantes en solución sólo se expusieron a Rayos X.

Se hizo un seguimiento del comportamiento de las propiedades ópticas de los colorantes encapsulados en el gel de SiO_2 como función de la dosis de radiación ionizante depositada en las muestras para determinar su respuesta. Del mismo modo se siguieron los cambios en los espectros de infrarrojo para los colorantes en solución.

Todos los experimentos se hicieron a temperatura ambiente, con excepción del seguimiento de la luminiscencia en el gel contaminado con Rojo de Melilo expuesto a Rayos X.

El objetivo del presente trabajo es investigar en que forma se ve afectada la estructura de los colorantes debido a la interacción de sus moléculas constituyentes con la radiación ionizante; éste se encuentra inscrito en el estudio de la degradación de los colorantes orgánicos. Para ello se hizo el seguimiento de la evolución de las propiedades ópticas y el cambio en las bandas de infrarrojo de los colorantes a partir de modelos sencillos, a los cuales se ajustaron los datos experimentales. Como complemento a ello, se empleó la información que existe sobre la configuración electrónica de los colorantes orgánicos, con el fin de dar mayor sustento a los resultados y conclusiones.

Esta tesis consta de tres capítulos. En el primero se hace una revisión de los conceptos fundamentales para introducir el tema del trabajo, los cuales además se usarán después en la interpretación de los datos experimentales. Se exponen las propiedades de los colorantes orgánicos, poniendo énfasis en los que se emplearon, y se discute el proceso sol-gel con cierto detalle.

En el segundo capítulo se describen las técnicas de absorción, luminiscencia e infrarrojo. Se explica el proceso mediante el cual se obtuvieron las muestras, se describen las características del equipo empleado para realizar los experimentos y la forma en que éstos se hicieron.

En el último capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente se exponen las conclusiones que se desprenden de este trabajo de investigación y se enlistan las referencias consultadas para apoyarlo.

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Propiedades de los colorantes orgánicos.

1.1.1 Generalidades.

Los colorantes se caracterizan por la capacidad que tienen de absorber luz visible (400 a 700 nm), de hecho esta es la razón por la cual presentan un color específico.^[2]

El uso de colorantes naturales orgánicos e inorgánicos por el hombre se remonta a los tiempos de la prehistoria. Sin embargo, su explotación nunca se había hecho tan evidente como ahora. Si miramos a nuestro alrededor nos podemos convencer fácilmente de ello. La ropa, los muros pintados, los alimentos, todos ellos contienen este tipo de sustancias. Los colorantes han dejado de ser simples curiosidades químicas para el químico analítico y para el científico forense. Del mismo modo que para el médico en el diagnóstico, y para el biólogo en los estudios histológicos.^[6]

Existen dos grandes grupos de colorantes, a saber, los orgánicos y los inorgánicos. Cada uno de ellos puede subdividirse a su vez en compuestos naturales y sintéticos. Aunque esta caracterización no resulta trascendente si se piensa que todos los colorantes tienen su origen en productos naturales y que en la actualidad, debido a su gran demanda, se producen casi todos en forma sintética.^[2]

Una característica importante de un colorante es la siguiente. Un colorante es un pigmento o un tinte. Estos términos son usados indistintamente, y muy a menudo se considera a los pigmentos como un grupo de tintes. Un pigmento ideal se caracteriza por ser insoluble en el medio en que se aplica. Las partículas de un pigmento requieren de algún compuesto para fijarse al sustrato; por ejemplo de un polímero para adherirse en una pintura, en un plástico o en un metal. Por otra parte los tintes son aplicados en varios sustratos (fibras textiles, piel, cabello, etc.) mediante un agente líquido, en el cual son totalmente o en gran medida solubles. En contraste con los pigmentos, los tintes deben poseer cierta afinidad específica con el sustrato en que son aplicados. Sus usos técnicos y físicos son muy variados. Por citar algunos mencionaremos los siguientes: láseres, pantallas de cristal líquido, convertidores de energía solar, fotografía y técnicas de reproducción.

La percepción del color está basada en múltiples procesos físicos, químicos, fisiológicos y psicológicos. La parte del espectro electromagnético que puede percibir el ojo humano está en el intervalo de 400 nm a 700 nm. La luz

puede ser absorbida en forma completa, parcial o no ser absorbida por gases, líquidos y sólidos. La parte que no se absorbe puede ser reflejada en la superficie de líquidos o sólidos, o ser transmitida a través de gases, líquidos o sólidos transparentes.^[2]

Si la radiación electromagnética, cuya distribución de energía corresponde al intervalo del visible, alcanza un sólido que refleje toda la luz visible (reflectancia completa), su apariencia será *blanca*. Por otro lado, si el sólido absorbe toda la luz se verá *negro*. Si absorbe una fracción constante de luz en el intervalo de 400 nm a 700 nm su apariencia será *gris*. El blanco, negro y gris son llamados colores *acromáticos*. Se caracterizan por una absorción constante en el intervalo comprendido entre los 400 nm y 700 nm (Fig. 1.1). En contraste con los colores acromáticos, los sólidos tienen colores *cromáticos*, mostrando una o más bandas, *i.e.* máximos y mínimos de absorción en el espectro visible. Si una banda de absorción se localiza en las menores longitudes de onda del espectro visible (400-430 nm), esta parte de luz será absorbida. El resto del espectro será reflejado y el sólido tendrá apariencia *amarilla*. Análogamente, las bandas de absorción que corresponden a los intervalos comprendidos entre 430-480 nm, 480-550 nm, 550-600 nm, y 600-700 nm darán al sólido una apariencia *anaranjada, roja, violeta y azul*,

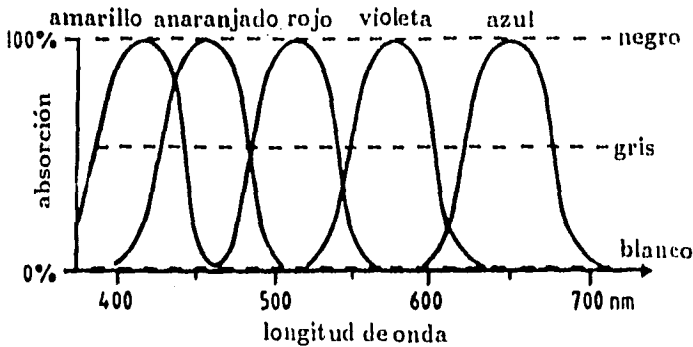


Figura 1.1. Representación esquemática de la absorción de luz en sólidos coloreados.^[2]

-- -- -- colores acromáticos
 ——— colores cromáticos.

respectivamente (Fig. 1.1). Los sólidos que se ven verdes se caracterizan por tener dos máximos de absorción en 400-450 nm y 580-700 nm. Una inspección cualitativa no permite diferenciar cuando un color verde se debe a un colorante con dos máximos de absorción, o a una mezcla de un colorante azul y un colorante amarillo. Desde el punto de vista científico y tecnológico, resulta interesante investigar la influencia que tiene, sobre el espectro de absorción, el cambio en la estructura del colorante. El cambio en la posición y la intensidad de las bandas se describe cualitativamente en la forma indicada en el Figura 1.2. Los corrimientos del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores o menores, se denominan corrimientos batocrómico e hipsocrómico, respectivamente. Un incremento o decremento en la absorción es conocido como cambio hipercrómico e hipocrómico, respectivamente.^[2]

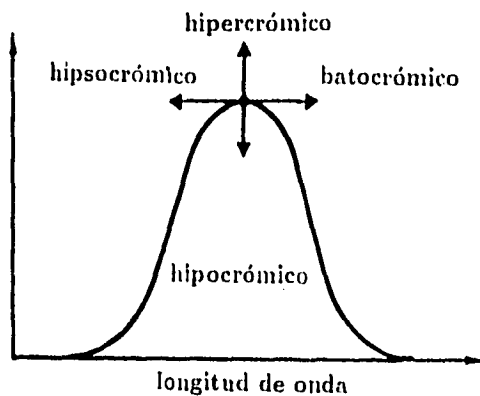


Figura 1.2. Esquema de las denominaciones de los corrimientos y cambios de intensidad en las bandas de los espectros.^[2]

1.1.2 Color y constitución química.

La primera teoría que relaciona el color y la constitución química fue establecida por Graebe y Liebermann en 1868. Witt (1876) postuló que todos los colorantes orgánicos debían contener un grupo que introducía una potencialidad de color. Estos grupos son llamados cromóferos.^[6]

Los compuestos orgánicos se definen como hidrocarburos y sus derivados. Ellos pueden subdividirse en compuestos saturados y no saturados. Los últimos se caracterizan por el hecho de contener, al menos, un enlace doble o triple. Estos enlaces múltiples tienen un profundo efecto no sólo en la reactividad química, también influyen en las propiedades espectroscópicas. Los compuestos orgánicos que no contienen en su estructura enlaces dobles o triples, usualmente absorben en longitudes de onda menores a 160 nm. Esta energía es mayor que la energía de disociación de la mayor parte de los enlaces químicos, por lo que si se irradian estos compuestos con luz ultravioleta es común que ocurra descomposición fotoquímica.^[7]

Todos los colorantes orgánicos contiene enlaces dobles *carbón-carbón*. Estos enlaces se forman por el traslape de dos orbitales híbridos sp^2 de cada átomo de carbón. Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces en los compuestos no saturados se denominan electrones σ ; y se caracterizan por la simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección del enlace, *i.e.* la línea que une a los núcleos que intervienen en el enlace. Los enlaces dobles (triples) también contienen un enlace σ , pero adicionalmente emplean electrones π para enlazarse. Los electrones π se caracterizan porque su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones σ del átomo de carbón (Fig. 1.3). Un enlace π se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones π , y es máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. En consecuencia, en esta posición, la energía de enlace es máxima y la energía de la molécula es mínima, dando como resultado un armazón molecular de alta rigidez. Si dos enlaces dobles están separados por un enlace simple, a los dos enlaces dobles se les denomina conjugado. Los colorantes poseen muchos enlaces dobles conjugados. Este hecho hace que este tipo de compuestos tengan sus mayores bandas de absorción en las regiones del cercano infrarrojo, visible y cercano ultravioleta. Un colorante será pues, toda sustancia que

contenga enlaces dobles conjugados. [5-7]

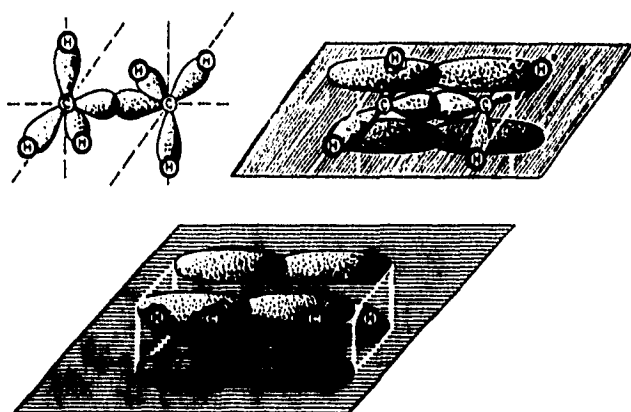


Figura 1.3. Forma de los orbitales de los electrones π y σ con sus respectivos enlaces.^[7]

1.1.3 Modelos y procesos cuánticos en la absorción de radiación.

La variación en la intensidad de la banda de absorción de las moléculas orgánicas puede ser enorme, y para entender las causas de esas variaciones, y discutir el cálculo de las intensidades, es necesario examinar el proceso de absorción de luz en sí mismo. La absorción de radiación electromagnética por la materia debe, desde el punto de vista clásico, surgir por alguna interacción física entre la oscilación de los campos eléctrico o magnético de la onda y alguna propiedad eléctrica o magnética de la sustancia en cuestión. Por ejemplo, la absorción de radiación infrarroja se puede considerar debida a que el campo eléctrico de la onda oscila en fase con el cambio del dipolo eléctrico de un enlace vibrante. La energía es así absorbida de la onda por el enlace, ocasionando que el último incremente su amplitud de vibración. Sin embargo, es más difícil hacer una descripción clásica para la absorción de radiación visible o ultravioleta por una molécula. Este fenómeno puede ser tratado en forma adecuada mediante una elegante aproximación matemática de la mecánica cuántica dependiente del tiempo.^[6]

La absorción de luz ultravioleta y visible corresponde a una perturbación de la nube electrónica de una molécula. La consecuencia es la formación de estados electrónicos excitados. Acorde con la teoría cuántica, una molécula puede encontrarse sólo en un número limitado de estados de energía discretos. La ecuación 1.1 relaciona, de manera muy simple, los posibles valores de la energía de esos estados, E_n , con las funciones de onda, Ψ_n , que describen a cada uno de los estados.

$$\mathcal{H}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1.1)$$

En esta ecuación, \mathcal{H} es el operador Hamiltoniano, y es función del momento y la posición de todas las partículas relevantes en la molécula. Cuando la molécula se encuentra electrónicamente excitada, se ignora el movimiento vibracional de los átomos en la molécula y, entonces, Ψ_n corresponde sólo a una función de las coordenadas de los electrones. Los valores de Ψ_n que satisfacen la ecuación 1.1 pueden ser considerados como los diferentes valores posibles de los estados electrónicos de la molécula. El significado físico de cada Ψ_n , es que Ψ_n^2 representa una función de probabilidad para el estado (o más estrictamente $\Psi_n\Psi_n^*\tau$ donde Ψ_n^* es el complejo conjugado de Ψ_n), de

modo que el valor del producto integrado sobre todo el espacio es igual a la unidad, i.e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^2 d\tau = 1 \quad (1.2)$$

Se dice que una función de onda que satisface la ecuación 1.2 está normalizada. Las diferentes Ψ_n que satisfacen la ecuación 1.1 son llamadas *eigenfunciones*, y sus correspondientes valores de la energía, E_n , son llamadas *eigenvalores*. El menor valor de energía de una eigenfunción es el estado base de la molécula, y cuando un fotón de radiación visible o ultravioleta es absorbido, la molécula alcanza un estado de energía mayor. La energía del fotón de la radiación absorbida está dada por

$$E_{\text{estado excitado}} - E_{\text{estado base}} = h\nu \quad (1.3)$$

en donde h es la constante de Planck.

Sin embargo, la absorción de la luz en los colorantes orgánicos no puede derivarse rigurosamente de su propia estructura molecular, debido a la complejidad del problema cuántico que representa (no es posible encontrar soluciones exactas a la ecuación 1.1 para moléculas complejas).^[7]

Existen modelos más o menos sencillos que son empleados para explicar muchas observaciones experimentales. Todos esos modelos se construyen mediante métodos basados en la mecánica cuántica, y emplean, desde técnicas muy burdas, hasta aquellas relativamente sofisticadas. A pesar de ello, todos los métodos considerados se sustentan en parámetros empíricos, por lo cual son llamados métodos empíricos o semiempíricos.^[7]

Una aproximación particularmente valiosa, supone que la función de onda electrónica completa para el estado base de una molécula puede ser factorizada en una serie menos complicada de funciones de onda, ψ , en que cada una de ellas describe el comportamiento de un electrón. Estas funciones de onda para un sólo electrón son los orbitales moleculares. Cada orbital molecular tiene propiedades espaciales características, y si sólo se considera la parte espacial de la función de onda (i.e. se ignora la parte del espín), entonces cada orbital puede alojar a un máximo de dos electrones, siendo ellos de espín opuesto. La estructura electrónica de la molécula puede construirse con varios orbitales apareados en orden de energía creciente.

Los orbitales moleculares pueden ser considerados como el traslape de orbitales atómicos. Cuando se hace referencia a tales traslapes, es importante

recordar que los orbitales atómicos son funciones de onda, y que por ello tienen la propiedad de la *fase*. La fase de la onda, indicado por el signo algebraico, tiene poca relevancia hasta que se considera la interacción entre dos funciones de onda. El traslape en fase ($++$ o $--$) proporciona un reforzamiento de la función de onda, en tanto que el traslape fuera de fase ($+-$) ocasiona su cancelación. Varios tipos de traslape de orbitales moleculares se muestran en la Fig. 1.4. La energía de un orbital molecular está asociada al

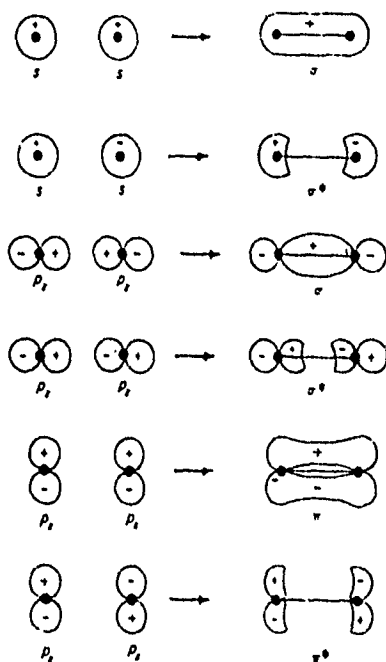


Figura 1.4. Orbitales moleculares de enlace y antienlace para el traslape de orbitales atómicos en fase y fuera de fase.^[5]

grado de traslape entre los orbitales atómicos que lo constituyen. El traslape en fase de dos orbitales s o de dos orbitales p , es particularmente efectivo, y forma orbitales moleculares enlazantes σ (Fig. 1.4). Este tiene simetría cilíndrica con respecto al eje internuclear, y como la función de onda tiene

una gran magnitud en la región internuclear, ellos son fuertemente enlazantes, *i.e.* son de baja energía. Inversamente, el traslape fuera de fase proporciona orbitales de anti-enlace σ^* de alta energía, en los cuales la probabilidad de encontrar a un electrón en la región internuclear es muy baja. Los electrones en orbitales enlazantes σ están sujetos al campo nuclear, y son difíciles de remover. Las moléculas que sólo contienen enlaces σ se caracterizan por ser muy estables.^[6]

La forma de campana de los orbitales p permite diferentes tipos de traslape, como se ilustra en la Fig. 1.4. El traslape en fase de este tipo proporciona orbitales enlazantes π , pero como se puede ver, este traslape es mucho menos efectivo que en el caso de los orbitales σ . Así pues, los orbitales π no son de tan baja energía, y no producen enlazamiento químico tan fuerte. Los orbitales π difieren en forma de los orbitales σ . La función de onda (y por tanto la probabilidad electrónica) tiene valores máximos por arriba y por abajo del eje internuclear. Los orbitales π ocupan una mayor región del espacio, y los electrones π no están tan firmemente ligados al marco nuclear como los electrones σ . Las transiciones electrónicas involucran el desplazamiento de un electrón de un orbital molecular a otro. Se espera, dado que los electrones π requieren menos energía para alcanzar estados excitados, que sean los orbitales π los involucrados en las transiciones de menor energía.^[6] Las formas de traslape fuera de fase de los orbitales p , proporcionan orbitales de anti-enlace π (denotado por π^*), como se muestran en la Fig. 1.4. Justamente porque la energía de enlace de los orbitales π es menor que la de los orbitales σ , es que la energía de los orbitales de anti-enlace π^* es menor que la de los orbitales σ^* (Fig. 1.5). Debido a la gran separación en la energía

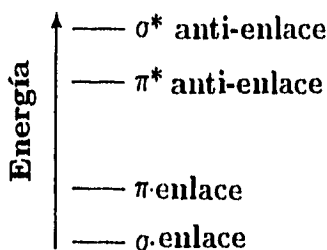


Figura 1.5. Diagrama del nivel de energía de los orbitales.^[6]

entre los orbitales π y σ , una aproximación muy usada es que estos dos tipos de orbitales no interactúan. [5.6]

La manera más sencilla de explicar la absorción de la luz sobre una base semicuantitativa, es recurrir al modelo del gas de electrones libres. Este modelo se basa en el hecho de que una molécula es esencialmente plana, formada con todos los átomos de la cadena conjugada, eslabonados por enlaces σ . En contraste, los electrones π tienen un nodo en el plano de la molécula y forman una nube de carga por arriba y por abajo de este plano a lo largo de la cadena conjugada. Los centros de los lóbulos superior e inferior de la nube del electrón π , están localizados, aproximadamente, a una distancia igual a la mitad de la longitud de un enlace con respecto al plano de la molécula. De ese modo, el potencial electrostático para cualquier electrón simple π , moviéndose en el campo del resto de la molécula, puede ser considerado constante, a condición de que todos los átomos y las longitudes de enlace sean iguales. Si se supone que la cadena conjugada se extiende a la derecha y a la izquierda más allá de los átomos terminales en una distancia L , aproximada a la longitud de un enlace; entonces la energía del n -ésimo eigenestado de este electrón está dada por $E_n = h^2 n^2 / 8mL^2$, donde h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y n es el número cuántico que da la cantidad de antinodos de la eigenfunción a lo largo de la cadena. Acorde con el principio de exclusión de Pauli, cada estado puede ser ocupado por dos electrones. Si se tienen N electrones, los $\frac{N}{2}$ menores estados estarán llenos con dos electrones cada uno, permaneciendo vacíos los mayores estados (siempre y cuando N sea un número par; este es usualmente el caso de las moléculas estables). La absorción de un fotón de energía $\Delta E = hc_0/\lambda$ (donde λ es la longitud de onda de la radiación absorbida y c_0 es la velocidad de la luz) lleva a un electrón de un estado ocupado a uno vacío. La banda de absorción de mayor longitud de onda corresponde entonces, a la transición del mayor estado ocupado al menor estado desocupado con

$$\Delta E_{min} = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1) \quad \text{o} \quad \lambda_{max} = \frac{8mc_0L^2}{h(N+1)} \quad (1.4)$$

Esto indica, que a primera aproximación, la posición de la banda de absorción sólo está determinada por la longitud de la cadena y por el número N de electrones π . Para moléculas grandes se ha encontrado gran concordancia entre las longitudes de absorción calculadas y las observadas experimentalmente, en tanto que para moléculas pequeñas se ha tenido que considerar,

además, la repulsión entre los electrones π .^[5,7]

Es momento de hacer una pausa para considerar como se almacena la gran cantidad de energía en la molécula después de que se absorbe un fotón de radiación. Esta energía es sorprendentemente grande y, por ejemplo, una molécula que absorbe radiación de longitud de onda de 300 nm, recibe una energía equivalente a 100 kcal.mol⁻¹. Si toda esa energía fuera térmica, calentaría la molécula cerca de los 1500 °C. Es obvio que la energía de excitación electrónica debe ser disipada rápidamente por la molécula a sus alrededores. La otra opción es que se convierta en energía vibracional interna, con la inevitable destrucción de la molécula. La pérdida de energía de los estados electrónicos excitados de una molécula puede ocurrir de diferentes maneras. Antes de exponer y analizar estas vías de desactivación, será conveniente describir los estados de una molécula.^[5,8]

En la mayoría de las moléculas en el estado base (estado no excitado), los electrones que ocupan el mismo orbital tienen espines antiparalelos. El espín resultante S de los electrones es cero, con nivel de multiplicidad, dado por la ecuación $|2S| + 1$, igual a la unidad. A tal estado de energía se le suele denominar *singlete* (S). Si la transición a un estado excitado es acompañado por el cambio en la orientación del espín de uno de los electrones, el espín total será uno y la multiplicidad igual a tres. Tal estado de excitación se conoce como un estado de *triplete* (T). Si la absorción de un cuanto de luz no proporciona ningún cambio en la multiplicidad, el correspondiente estado excitado será el estado singlete S^* .^[2,9]

Una molécula en un estado excitado puede perder la energía absorbida en las siguientes formas:

- (a) transiciones no radiativas, como conversión interna o cruzamiento en el sistema (macroscópicamente observable por el calentamiento)
- (b) emisión de radiación (fluorescencia y luminiscencia)
- (c) reacciones fotoquímicas.

Los procesos de tipo (a) y (b) se ilustran esquemáticamente en el diagrama de Jablonski, el cual es representativo de los niveles esenciales. En la Figura 1.6 los menores niveles vibracionales de los estados excitados se indican con líneas gruesas horizontales; las otras líneas horizontales representan los niveles vibracionales asociados. Una molécula en el estado base S_0 alcanza un estado excitado de singlete, como S_1 o S_2 (o estados mayores S_j), por absorción de luz. Los procesos no radiativos se muestran como líneas quebradas en el diagrama de Jablosky. La desactivación vibracional (líneas

verticales quebradas) proporciona el menor nivel vibracional del respectivo estado excitado de singulete o menores niveles de singulete. El cruzamiento en el sistema (líneas horizontales quebradas) producen estados de triplete. La emisión de radiación del menor nivel vibracional del estado excitado S_1 a cualquier nivel vibracional del estado base es llamada fluorescencia y ocurre en tiempos menores o del orden de nanosegundos. [2,5,6,9]

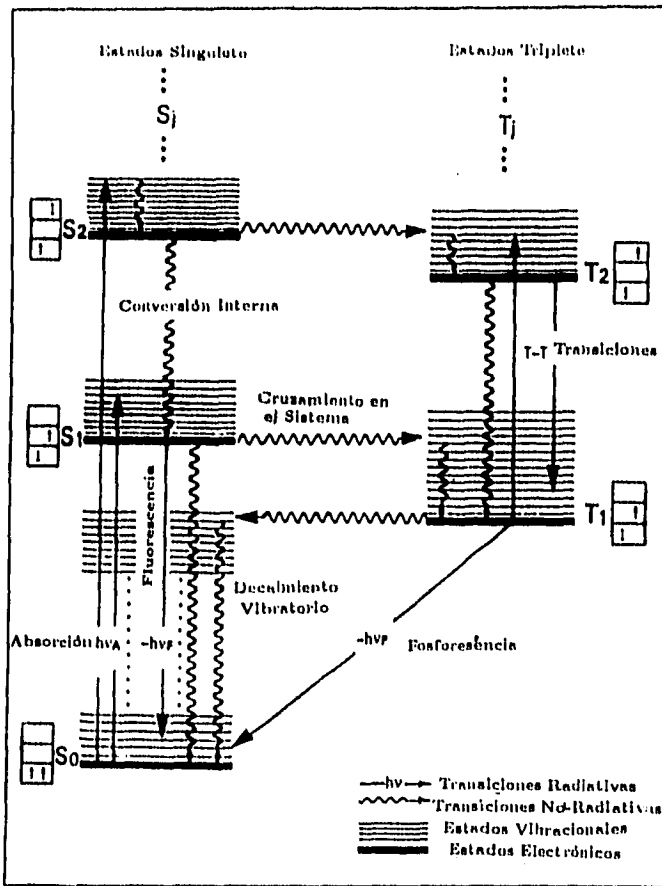


Figura 1.6. Diagrama de Jablonski.[2]

La emisión de radiación del menor estado de triplete T_1 al estado base es llamada fosforescencia. Esta ocurre en tiempos mucho más largos (mil o mas veces que la fluorescencia). Los procesos no radiativos de desactivación de la energía de los electrones excitados pueden ser a través de conversión interna o cruzamiento en el sistema. En el caso de la conversión interna la desactivación ocurre entre niveles de la misma multiplicidad, por ejemplo, $S_1 \rightarrow S_0$. La conversión interna entre S_2 (y mayores estados excitados) es casi siempre muy rápida, ocurriendo en menos de 10^{-11} seg. Esta es la razón por la cual los espectros de fluorescencia de los colorantes no dependen de la longitud de onda de excitación, pues los procesos de desactivación que llevan a la molécula de los mayores estados (alcanzados al excitar con una longitud de onda menor) al primer estado excitado son no radiativos, contribuyendo sólo a la emisión la transición radiativa que ocurre entre el primer estado excitado de singulete y el estado base. El cruzamiento en el sistema involucra transiciones de la molécula de estados de singulete de un tipo específico a estados de triplete de otro tipo. La vida media de los estados excitados de triplete es mayor que la de singulete, siendo posible transiciones radiativas (fosforescencia) y no radiativas de estos estados. En vista del hecho de que la vida media del estado de triplete es suficientemente largo, la probabilidad de que la energía de excitación se transforme en energía cinética de la molécula es alta.^[2,7,9]

Las reacciones fotoquímicas (*v.gr.* rearrreglos, disociaciones, dimerización, reacciones con las partículas vecinas *etc.*) generalmente ocurren en los estados de triplete que tienen vidas medias entre 100 ns y 10 s. La vida media de los estados excitados de singulete (1 a 100 ns) es normalmente muy pequeña para que ocurran reacciones químicas.^[7]

Como se ve en la Figura 1.6, la absorción normalmente ocurre del menor nivel vibracional del estado base electrónico, hacia uno de los niveles vibracionales del primer estado excitado (S_1^*). El espectro de luminiscencia se caracteriza por las transiciones de energía entre estados excitados de la molécula (generalmente el menor nivel vibracional del primer estado excitado S_1^*) y el estado base. Las transiciones del estado base a estados excitados corresponden al espectro de absorción, y las transiciones en sentido opuesto corresponden al espectro de emisión. El espectro de fluorescencia, en el caso ideal, es el reflejo del espectro de absorción (Fig. 1.7), corrido a mayores longitudes de onda (regla de Stokes). El desplazamiento de los máximos de luminiscencia hacia mayores longitudes de onda que los máximos de absorción

(corrimiento de Stokes), usualmente abarca un intervalo de 50 a 70 nm, y representa las pérdidas no radiativas involucradas en la luminiscencia. La diferencia de energía entre el nivel que alcanza la molécula cuando absorbe luz y el nivel en el que la emisión ocurre, es una componente del corrimiento de Stokes.^[9]

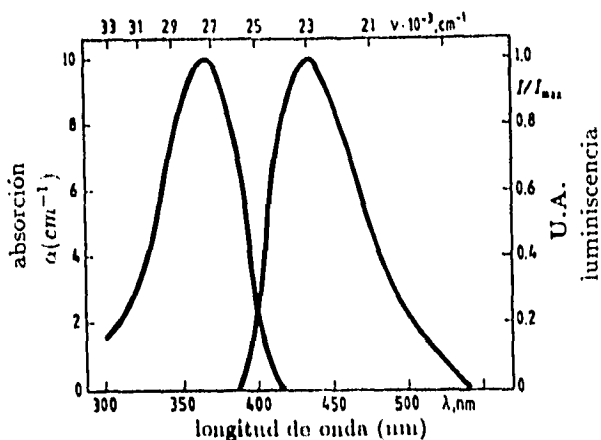


Figura 1.7. Corrimiento del espectro de fluorescencia con respecto al de absorción.^[9]

El proceso de fosforescencia se puede describir de la siguiente manera. Las moléculas excitadas al estado de singulete S_1 deben convertirse al menor nivel vibracional de su variedad de triplete (T_1), mediante una transición no radiativa de cruzamiento del sistema. De T_1 ellas pueden emitir radiación lentamente (fosforescencia), o regresar al nivel S_0 sin emitir, por cruzamiento en el sistema. Los espectros de fosforescencia, usualmente también presentan corrimientos aun mayores que los observados en la fluorescencia. La razón de ello, es que la energía del nivel de triplete T_1 es, en general, menor que la del singulete S_1 . Así la fosforescencia ocurre a mayores longitudes de onda que la fluorescencia.^[2,4,9]

El decaimiento no radiativo del menor estado excitado de singulete S_1 al estado base S_0 , es el principal responsable en la pérdida de la eficiencia de un colorante para fluorescer. Dependiendo de la estructura molecular del colorante y de las propiedades del solvente, la rapidez de relajación puede variar

en muchos órdenes de magnitud. En general existen muchas características estructurales que contribuyen al decaimiento no radiativo $S_1 \rightarrow S_0$

La mayoría de los compuestos orgánicos fluorescentes se caracterizan por una gran rigidez en su estructura, que evita que la energía de los estados excitados se pierda por *vibraciones torsionales de la molécula*.^[2]

Una vía de conversión interna, que puede ser distinguida de otros procesos, ocurre en ciertos colorantes en donde el cromóforo es muy plano y rígido. Este involucra la conversión del menor nivel vibracional del estado excitado S_1 al mayor de los niveles del estado base S_0 , el cual se relaja rápidamente hasta el menor nivel vibracional de S_0 . La probabilidad de que ocurra este proceso, es inversamente proporcional al cambio del número cuántico vibracional durante la conversión. El cuanto de vibración del hidrógeno tiene las mayores energías en los colorantes orgánicos, y por ello las vibraciones del hidrógeno comúnmente contribuyen al mecanismo considerado aquí. Es de esperarse que sólo algunos átomos del hidrógeno (aquellos que están directamente ligados al cromóforo) influyan en el proceso no radiativo $S_1 \rightarrow S_0$.^[7]

Además de los decaimientos directos no radiativos al estado base, una molécula excitada en el estado S_1 puede acceder a estados de triplete y relajarse al menor nivel excitado T_1 .

El cruzamiento en el sistema de variedades de singulete a triplete es un proceso prohibido y, comparativamente lento, considerando la poca diferencia de energía entre S_1 y T_1 . Sin embargo, la rapidez de este proceso varía de manera peculiar dependiendo de la estructura del colorante. Dado que resulta difícil aplicar los conceptos de la mecánica cuántica en este sentido, existe una regla que explica muchas observaciones experimentales. Esta regla establece que, en un colorante en el cual los electrones π del cromóforo tienen la libertad de oscilar en la parte terminal de los grupos, la producción de estados de triplete será mayor que en los compuestos en donde ésta es inhibida. Se puede decir que los electrones circulando crean un momento orbital magnético que se acopla con el espín de los electrones. Esto incrementa el acoplamiento espín órbita, acrecentando con ello la rapidez de cruzamiento en el sistema, y dando como resultado una mayor producción de estados de triplete. A manera de resumen en la Tabla 1.1 se presentan las transiciones que ocurren en una molécula de colorante y sus vidas medias respectivas.^[7]

Los espectros de absorción de la mayoría de los compuestos orgánicos en las regiones del visible y cercano ultravioleta aparecen como una estructura difusa de bandas, con uno o varios máximos que dependen del número de

transiciones asociadas. Una peculiaridad de los espectros de los colorantes orgánicos, a diferencia de los espectros iónicos o atómicos, es que el ancho de las bandas de absorción usualmente abarcan varias decenas de nanómetros.^[7]

Proceso fotofísico	Notación	vida media (seg)
Absorción	$S_0 \rightarrow S^*$	10^{-15}
Fluorescencia (emisión de luz singulete-singulete)	$S^* \rightarrow S_0$	$10^{-9} - 10^{-7}$
Fosforescencia (emisión de luz triplete-singulete)	$T^* \rightarrow S_0$	$10^{-4} - 10^2$
Cruzamiento en el sistema (transiciones no radiativas del singulete excitado al triplete excitado)	$S_{\pi\pi^*} \sim T_{\pi\pi^*}$	10^{-11}
Conversión interna (transiciones no radiativas a un nivel menor de la misma multiplicidad)	$S_2 \sim S_1 \sim S_0$	$10^{-2} - 10$
Relajación vibratoria-rotacional del subnivel del estado excitado vibratorio	$(S_1)v_i \sim (S_1)v_0$	$10^{-14} - 10^{-12}$

Tabla 1.1. Características básicas de los procesos de transición.

Esto es comprensible cuando uno considera que una molécula típica de un colorante puede contener cincuenta o más átomos, dando como resultado aproximadamente 150 modos de vibración del armazón molecular. Estas vibraciones, junto con sus armónicos, pueden cubrir el espectro desde pocos número de onda hasta los 3000 cm^{-1} . Muchas de estas vibraciones se encuentran acopladas con transiciones electrónicas debido al cambio en la densidad electrónica sobre los enlaces que constituyen la cadena conjugada. El intervalo de tiempo en que ocurre una transición electrónica es extremadamente pequeño y así, durante la excitación, la molécula no tiene tiempo para alterar significativamente su geometría (principio de Franck-Condon). Las transiciones electrónicas se muestran en la Fig. 1.8 como líneas verticales que conectan el menor nivel vibracional del estado base con los niveles

posibles del estado excitado. Esto, obviamente proporciona una gama de posibles energías de transición, motivo por el cual el espectro es más que una simple línea de absorción. Después de que la transición electrónica ocurre, existe un cambio en la longitud del enlace producido por la variación de la densidad electrónica. Debido a esto, las posiciones de equilibrio entre los átomos de la molécula se alteran, cambiando con ello sus niveles de vibración. Cuánticamente, esto significa que la transición ha ocurrido del estado base (electrónico y vibracional) a un estado excitado electrónico y vibracionalmente. Esto da como resultado un espectro como el de la Fig. 1.8, que depende de cuantos subniveles vibracionales son alcanzados y de los momentos de transición de esos subniveles, teniendo entre ellos un espaciamiento de $h\nu(n + 1/2)$, con $n=0,1,2,3,4,\dots$. [7]

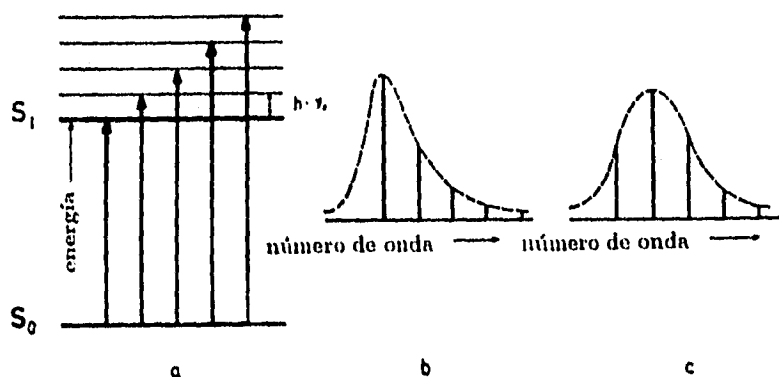


Figura 1.8. (a) Niveles de energía electrónicos y vibracionales de una molécula; (b) y (c) dos formas posibles de espectros. [7]

Si regresamos al modelo del gas de electrones, éste, a pesar de su sencillez, permite explicar la posición de los niveles de triplete de la molécula con respecto a los niveles de singlete de la misma. Como ya se mencionó, en el estado base de la molécula los espines de dos electrones, ocupando el mismo nivel, son antiparalelos y el espín total es cero. Sin embargo, si uno de los electrones es excitado a un nivel más alto, el arreglo de espines puede ser paralelo, dando como resultado un espín total igual a uno; y puede ser paralelo, antiparalelo u ortogonal a un campo magnético externo. El arreglo paralelo

de espines de los dos electrones más energéticos de la molécula, proporciona un estado de triplete de la misma energía que el estado de singulete con espín cero dentro del marco de funciones del electrón. Como la formulación de Dirac del principio de exclusión de Pauli establece que la función de onda total debe ser antisimétrica para el caso que se considera (dos electrones), se tienen las siguientes funciones de onda:

$$\Psi_s = [\psi_m(1)\psi_n(2) + \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (1.5)$$

$$\Psi_{T,+1} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\alpha(2)] \quad (1.6)$$

$$\Psi_{T,0} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (1.7)$$

$$\Psi_{T,-1} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\beta(1)\beta(2)] \quad (1.8)$$

donde Ψ_s es la función de onda singulete; $\Psi_{T,+1}$, $\Psi_{T,0}$ y $\Psi_{T,-1}$ son las funciones de onda del estado de triplete; los argumentos 1 y 2 se refieren a los electrones número 1 y número 2, respectivamente; y $\alpha(i) = \frac{1}{2}$ y $\beta(i) = -\frac{1}{2}$.

Debe notarse que el factor espacial de estas funciones es simétrico para la función de onda singulete, y antisimétrico para la función de onda triplete. Estos factores espaciales de funciones unidimensionales de dos electrones, pueden ser interpretadas en términos de funciones bidimensionales de un electrón de la siguiente forma: $\psi_{m,n}(s_1, s_2) + \psi_{n,m}(s_1, s_2)$ para el caso singulete y $\psi_{m,n}(s_1, s_2) - \psi_{n,m}(s_1, s_2)$ para el caso de triplete. A primera vista, se puede pensar al electrón 1 viajando en el lóbulo superior de la nube de electrones a lo largo de la cadena molecular, con coordenadas s_1 , y al electrón 2 con coordenadas s_2 , como se ilustra en la Figura 1.9. Entonces para cada configuración de los dos electrones, la energía de repulsión entre ellos está dada por:

$$V = \frac{e_0^2}{Dr} = \frac{e_0^2}{D[(s_1 - s_2)^2 + d^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.9)$$

donde r es la distancia entre los dos electrones, d es la distancia entre los centros de los lóbulos superior e inferior y D es la constante dieléctrica del medio. Esta energía potencial tiene un perfil con una cresta a lo largo del eje de simetría $s_1 = s_2$ (Fig. 1.9), pero dado que el factor espacial de la función de

singlete es simétrico con respecto a este eje, entonces debe tener antinodos ahí. Por el contrario, el factor espacial antisimétrico de las funciones de onda de triplete implica una línea nodal a lo largo de $s_1 = s_2$. Se encuentra que la energía potencial media de los electrones en el estado de singlete con números cuánticos n y m , es más alta que la de los estados de triplete con los mismos números cuánticos.^[7]

Así, este simple modelo da un resultado importante. Para cada estado excitado de singlete, existe un estado de triplete con energía menor. Se debe señalar que la observación de transiciones de absorción del estado base de singlete a estados de triplete son muy poco probables, pues las transiciones son *espín-prohibidas*, de donde se puede concluir que estas transiciones se realizan mediante procesos no radiativos.^[5,7,9]

Generalizando de la función de onda de dos electrones a la función de onda para N electrones se obtiene la imagen de los eigenestados de la molécula mostrada en la Figura 1.6.

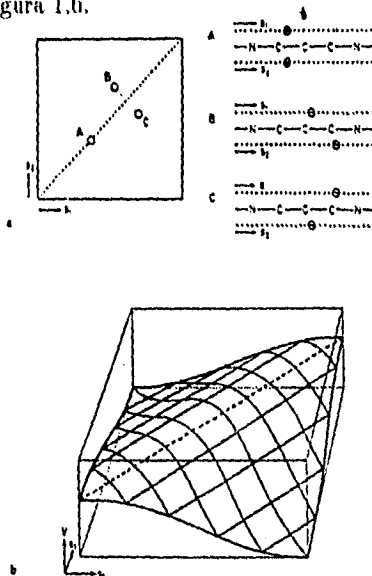


Figura 1.9. (a) Tres configuraciones de un sistema de dos electrones. Los puntos A,B,C en el sistema de coordenadas cartesianas (parte superior izquierda) dan como resultado las tres configuraciones de dos electrones ilustradas a la derecha. (b) Potencial $V(s_1, s_2)$ de un sistema de dos electrones.

singlete es simétrico con respecto a este eje, entonces debe tener antinodos ahí. Por el contrario, el factor espacial antisimétrico de las funciones de onda de triplete implica una línea nodal a lo largo de $s_1 = s_2$. Se encuentra que la energía potencial media de los electrones en el estado de singlete con números cuánticos n y m , es más alta que la de los estados de triplete con los mismos números cuánticos.^[7]

Así, este simple modelo da un resultado importante. Para cada estado excitado de singlete, existe un estado de triplete con energía menor. Se debe señalar que la observación de transiciones de absorción del estado base de singlete a estados de triplete son muy poco probables, pues las transiciones son *espín-prohibidas*, de donde se puede concluir que estas transiciones se realizan mediante procesos no radiativos.^[5,7,9]

Generalizando de la función de onda de dos electrones a la función de onda para N electrones se obtiene la imagen de los eigenestados de la molécula mostrada en la Figura 1.6.

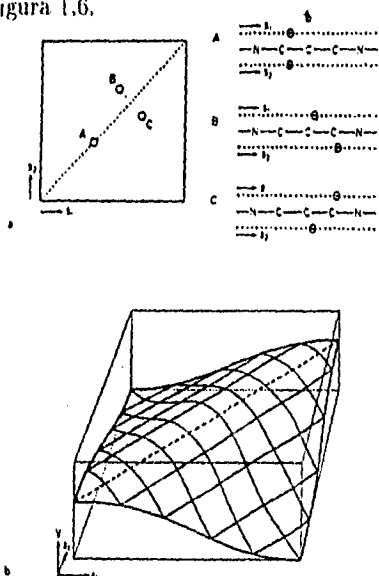


Figura 1.9. (a) Tres configuraciones de un sistema de dos electrones. Los puntos A,B,C en el sistema de coordenadas cartesianas (parte superior izquierda) dan como resultado las tres configuraciones de dos electrones ilustradas a la derecha. (b) Potencial $V(s_1, s_2)$ de un sistema de dos electrones.

1.1.4 Estructura del Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina.

Rojo de Metilo.

El Rojo de Metilo ($C_{15}H_{15}N_3O_2$) se obtiene por el acoplamiento de ácido antranílico diazotizado con dimetilaminina. Para diazotisar el ácido antranílico es necesario mezclarlo con ácido clorhídrico y nitrito de sodio. El Rojo de Metilo es un compuesto de tipo azo. En la Figura 1.10 se ilustra la estructura de la molécula del Rojo de Metilo.^[10]

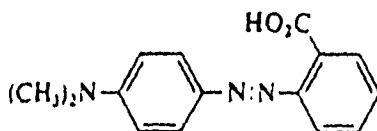


Figura 1.10. Molécula de Rojo de Metilo.^[10]

Azul de Bromofenol.

El Azul de Bromofenol ($C_{19}H_{10}O_5Br_4S$) pertenece al tipo de colorantes de las ftaleinas. Este compuesto se obtiene por condensación de anhídrido *o*-sulfobenzoico y bromofenol. En la Figura 1.11 se presenta la molécula del Azul de Bromofenol.^[12,13]

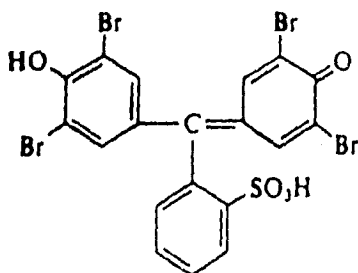


Figura 1.11. Molécula de Azul de Bromofenol.^[11]

Azul de Timol.

El Azul de Timol ($C_{27}H_{30}O_5S$) es un compuesto de los fenoles, y se obtiene a partir de la esencia del tomillo. Se trata de una sustancia cristalina de olor desagradable, poco soluble en agua, pero muy soluble en alcohol y éter. Se usa, entre otras cosas, como reactivo y para teñir tejidos. En la Figura 1.12 se muestra la molécula de Azul de Timol.^[13]

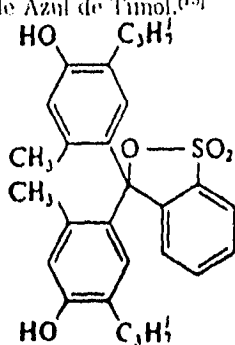


Figura 1.12. Molécula de Azul de Timol.^[11]

Eosina.

La Eosina ($C_{20}H_6O_5Br_4Na_2$) es la sal sódica de la tetrabromfluoresceína, y se obtiene por la bromación de la fluoresceína. La bromación se realiza mediante la mezcla de fluoresceína y bromo en una solución de ácido acético. La fluoresceína se obtiene por calentamiento de un mol de anhídrido ftálico con dos mol de resorcina a 475 K. La Eosina es muy soluble en alcohol y poco soluble en agua. La Eosina pertenece a las ftaleínas y se usa para teñir lana y seda. En la Figura 1.13 se muestra la molécula de Eosina.^[10,13,14]

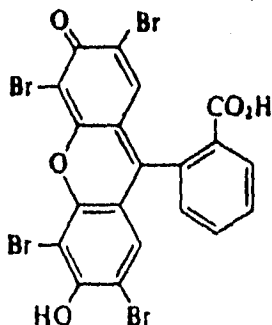


Figura 1.13. Molécula de Eosina.^[11]

1.2 Proceso Sol-Gel.

Un vidrio se define, frecuentemente, como un producto de fusión que ha sido enfriado y solidificado sin que cristalice. Sin embargo, esta definición puede resultar restrictiva, pues algunos materiales amorfos, que a menudo son indistinguibles de aquellos obtenidos por fusión, pueden prepararse a temperaturas por abajo del intervalo de transformación del vidrio.^[15]

Estos métodos, en general, se pueden englobar en lo que se denomina *proceso sol-gel*. Este proceso está basado en reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución, formando una red gelatinosa de la cual se puede remover la fase líquida (o el solvente). El resultado es un gel poroso que puede convertirse en un sólido amorfo denso. En la Figura 1.14 se ilustra esquemáticamente la estructura del gel.^[15]

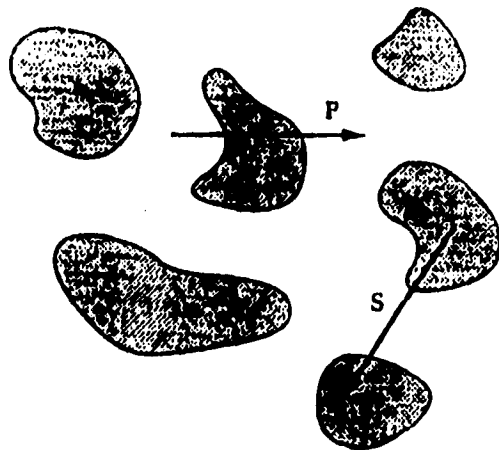


Figura 1.14. Representación esquemática de la estructura de un gel. La flecha P se origina en un poro, y pasa perpendicularmente por la fase sólida (sombreado) y emerge en otro poro; de manera similar la flecha S pasa del sólido al sólido. El gel es una estructura tridimensional con una microestructura en la escala coloidal, cualquier flecha es menor a $1 \mu\text{m}$.^[16]

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersada es tan pequeña (1-1000 nm), que la fuerza gravitacional es despreciable, dominando en las interacciones las fuerzas de corto alcance (atracción de van der Waals y carga superficial). La inercia de la fase dispersada es pequeña, dando como re-

sultado movimiento Browniano (o difusión Browniana), el cual es azaroso debido al momento transmitido por la colisión de las moléculas del medio suspendido.^[16]

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos base) para preparar un coloide, consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos (entre los cuales no existe otro átomo metálico o metaloide).^[16,17]

El proceso sol-gel requiere la presencia en solución de especies susceptibles de polimerizar (condensar), y puede ser dividido en las siguientes etapas:

- 1) Reacción química.
- 2) Gelación y envejecimiento.
- 3) Secado del gel.
- 4) Densificación.

Estas etapas se ilustran en la Figura 1.15. A continuación se describe cada una de ellas.

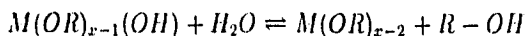
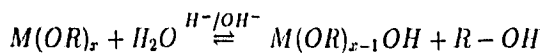
- 1) Reacción química.

Existen dos rutas para iniciar la formación del gel. El uso de un sol acuoso (vía coloidal), o el uso de alcóxidos (vía alcóxida). Se considerará sólo la última ruta.^[15,16,18]

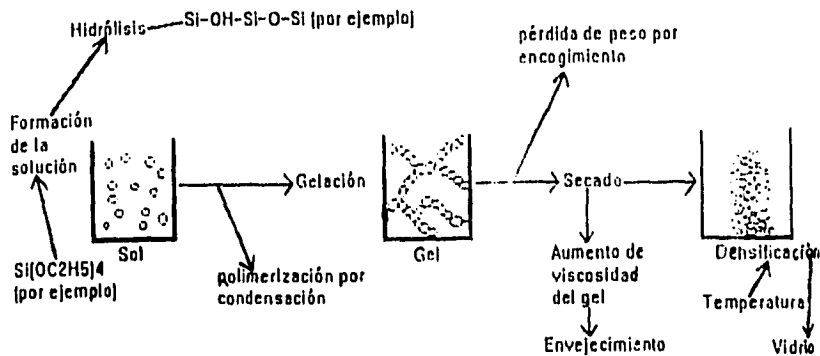
La preparación comienza con un precursor metalorgánico, particularmente para producir geles de SiO_2 se emplea un metal alcóxido (en el que los elementos están enlazados a un hidrocarburo a través de oxígeno), cuyo nombre es tetrahetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$, y que se conoce comúnmente como *TEOS*. Se hace una mezcla con un solvente orgánico (alcohol etílico) afín al *TEOS* y al agua, necesaria para la hidrólisis; formandose una solución.

Las reacciones fundamentales que ocurren durante la transformación de una solución alcóxida en un gel, se resumen en las siguientes ecuaciones:

Hidrólisis.



etc.



Proceso Sol-Gel

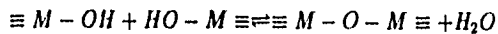
Figura 1.15. Representación esquemática del proceso sol-gel.

La hidrólisis es la reacción principal en la transformación de los precursores alcóxidos en óxidos.

Tan pronto ocurren las primeras reacciones de hidrólisis, comienza simultáneamente la condensación.

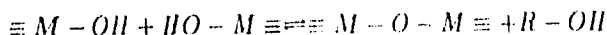
Condensación:

(condensación de agua)

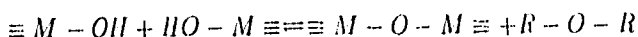


(hidrólisis)

(condensación de alcohol)



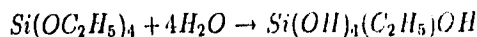
(alcoholólisis)



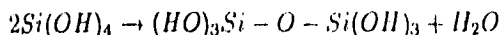
(esterificación)

Donde M es un metal y R es un radical alquilo. Aunque se conocen alcóxidos de todos los metales o semimetales, los más comunes son Si , Al , Ti , Zr .

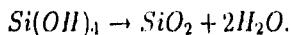
En esta etapa, la hidrólisis propicia la formación de grupos silanol ($Si - OH$). Estas especies son intermedias hasta que se forman grupos siloxano ($Si - O - Si$). Un ejemplo de la formación de un gel por la ruta metalorgánica se puede expresar de manera simplificada como:



Con desprendimiento de agua, la condensación, en forma simple, está dada por la fórmula:



y después de los pasos apropiados tenemos:



En la condensación aumenta la formación de grandes moléculas, las cuales, fijas como coloides, están disueltas en el sol; pero que al crecer con las reacciones progresivas hacen más rígido al sistema, transformándose en un gel.^[1]

En general, los procesos de hidrólisis y polimerización por condensación son difíciles de separar. 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.^[15]

Las condiciones bajo las cuales la hidrólisis y la condensación ocurren, tienen un profundo efecto en el génesis 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 con bajo contenido de agua (< 4 mol de agua por mol de alcóxido), producen, en primer término, polímeros lineales con baja densidad de encadenamiento. En cambio, geles de silicio preparados bajo condiciones básicas (pH=5-7) y/o grandes concentraciones de agua, producen muchos cúmulos que se comportan como especies discretas.

2) 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 deja de fluir. El tiempo de gelación es una característica importante, y es sensible a la química de la solución y la naturaleza de la especie polimérica. Esta transición sol-gel es irreversible, existiendo una dependencia con el volumen inicial de la preparación.

Después de la gelación, los geles entran a una etapa intermedia entre la gelación y el secado, denominada envejecimiento. El término *envejecimiento* es aplicado a la etapa 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.

La reacción de condensación continúa incrementando el grado de encadenamiento en la red y produciendo un incremento en la viscosidad del gel.

3) 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 ella. En esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento. El volumen total de un gel está determinado por los *componentes gelantes* y los *componentes no gelantes*. Si el volumen ocupado por los últimos se mantiene al mínimo, el encogimiento resultante será pequeño. En la Figura 1.16 se muestra una sección transversal de una solución de SiO_2 gelando. Si se evita la evaporación, entonces el secado puede ser retardado, pero ocurrirán cambios físicos y químicos en la estructura del gel. Entre estos cambios se

tiene 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; y finalmente la segregación (cristalización o separación de la fase). Estos procesos afectarán en forma significativa a las propiedades del gel resultante.^[19-21]

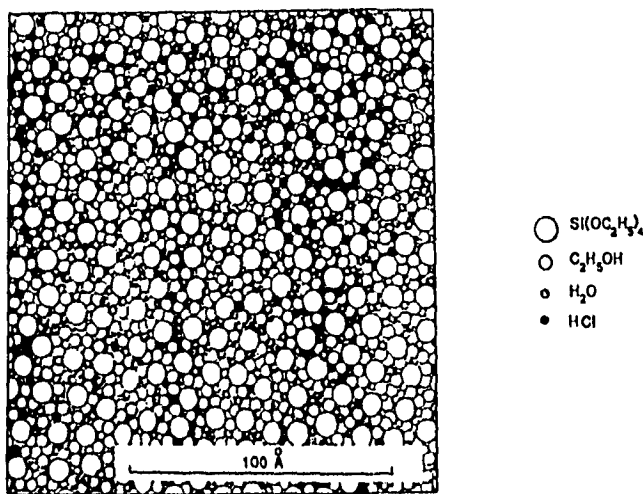


Figura 1.16. Sección transversal de una solución típica gelando. Se muestran los tamaños de las especies individuales.^[21]

La sinéresis se debe a que la formación de enlaces, o a que la atracción entre partículas, induce una contracción de la red y la expulsión de líquidos 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 la tensión compresiva sea mayor que la fuerza de la red, el gel se contraerá tan rápido como se evapore el líquido.^[22]

El nivel de secado es crítico, de hecho uno de los problemas más serios del proceso sol-gel es como evitar fracturas durante el secado. Las fracturas son producto de la variación del tamaño de poro, porque la mayor presión de capilaridad en los poros más pequeños puede fracturar la pared que sepa-

ra a los poros vecinos más grandes. Una manera de obtener grandes piezas monolíticas de gel, es mediante evaporación muy lenta, y pueden ser necesarias varias semanas para producir piezas del orden de unos cuantos cm^3 . Otra opción consiste en incrementar los grupos hidroxilo en el gel.^[23,24]

4) Densificación.

Para producir un vidrio a partir de un gel seco (xerogel), se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente con el fin de remover partículas volátiles que permanecen en el gel (*i.e.*, residuos de la descomposición de los grupos silanol y alcoxil), así como eliminar la porosidad. El proceso ocurre durante la transición gel-vidrio, y se divide en tres regiones descritas a continuación.

En la región I ($< 200^\circ C$) hay una sustancial pérdida de peso con un pequeño encogimiento. En la región II ($200^\circ - 600^\circ C$) hay una considerable pérdida de peso y ocurre encogimiento. En la región III ($> 600^\circ C$) 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 gran pérdida de peso en la región con el menor encogimiento, dando como resultado una contracción en la capilaridad. En la región II, la pérdida de peso adicional proviene de la remoción de agua debida a las reacciones de condensación y la oxidación de las moléculas orgánicas residuales. La contracción en este intervalo de temperatura es debido a la densificación de la red. Se ha propuesto que la densificación de la red ocurre por dos mecanismos. El primero considera que se debe a las reacciones de condensación que dan por resultado enlaces $Si - O - Si$ adicionales y el segundo, lo asocia a la relajación estructural debida a la difusión atómica en la red polimérica. Sin embargo, en la región III el rápido encogimiento y el colapso de grandes poros ocurre por el sinterizado viscoso.^[15]

El comportamiento en la densificación depende del método usado para formar los geles. Hay diferentes características de densificación que son esperadas para los geles producidos por catálisis ácida (aglomeración débil de grupos encadenados), para los producidos por catálisis alcalina (aglomeración fuerte de grupos encadenados) y para los producidos por rutas coloidales (generalmente formando partículas densas). Las altas temperaturas requeridas para la densificación, generalmente pueden destruir cualquier molécula orgánica.

Las ventajas del proceso sol-gel en la síntesis de materiales son las siguientes:

- proporciona una vía fácil para controlar la pureza de los precursores,
- proporciona una vía fácil para obtener una distribución homogénea de los precursores,
- proporciona una vía fácil para incorporar elementos,
- permite el uso de sustancias para controlar las reacciones,
- permite la formación de una red pre-inorgánica en solución,
- permite la introducción permanente de compuestos orgánicos en solución (obteniendo materiales híbridos orgánico-inorgánicos),
- permite la densificación de sólidos inorgánicos a temperaturas relativamente bajas,
- permite el ajuste apropiado del grosor para cubiertas,
- permite la preparación de vidrios de nueva composición (debido al proceso de baja temperatura que evita la cristalización),
- permite la síntesis de polvos cerámicos activos,
- permite la creación de nuevas fases cristalinas a partir de los nuevos sólidos.

Entre las desventajas tenemos:

- alto costo de los precursores,
- enorme encogimiento durante el proceso,
- microporosidad residual,
- grupos residuales hidroxilo,
- carbón residual,
- riesgos para la salud por las soluciones orgánicas,

- tiempos muy largos del proceso,
- dificultad para producir piezas grandes.⁽¹⁵⁾

1.3 Interacción de radiación con materia

La radiación ionizante se caracteriza, en general, por su capacidad para ionizar átomos con los que interactúa. Dado que la energía necesaria para que un electrón de valencia escape de un átomo es del orden de 4-25 eV, la radiación debe poseer energía cinética o cuántica de ese orden de magnitud para ser llamada *ionizante*. Con este criterio se puede considerar radiación electromagnética de longitud de onda hasta de 320 nm, la cual incluye la mayor parte de la banda de radiación ultravioleta ($\sim 10\text{-}400\text{ nm}$).^[25,26]

Los tipos de radiación ionizante más importantes son los siguientes: rayos γ , rayos X, electrones rápidos, partículas cargadas pesadas, neutrones. Éstos a su vez forman dos grandes grupos, en uno se incluye lo que corresponde a radiación electromagnética y en el otro lo que corresponde a partículas.

La radiación electromagnética de interés en la física de radiaciones ionizantes se clasifica de acuerdo a su origen de la siguiente manera:

- los rayos γ son radiaciones electromagnéticas que acompañan a las transiciones nucleares,
- la radiación de frenado o rayos X continuos que son el resultado de la aceleración de electrones libres u otras partículas cargadas,
- los rayos X característicos que son emitidos en transiciones atómicas de electrones ligados a las capas K , L , M ,... en los átomos, y
- la radiación de aniquilación que se produce cuando un electrón y un positrón se combinan.

La energía cuántica de cualquiera de estas radiaciones puede expresarse como $E = h\nu$. Las interacciones de estos fotones son independientes de su origen y dependen sólo de su energía. En lo sucesivo se empleará el término de radiación electromagnética ionizante para referirse a cualquier radiación de las mencionadas anteriormente, sin importar su origen.^[26]

Existen ciertos procesos que producen dispersión o absorción de la radiación ionizante en un medio. Cuando hay dispersión, el fotón cambia de dirección y puede ceder parcialmente energía en el medio. Cuando hay absorción el fotón cede su energía en forma total al medio.

Los procesos en los cuales la radiación electromagnética ionizante interactúa con la materia son los siguientes:

1. *Efecto Compton.* Un fotón choca con un electrón como si fuera un choque entre dos esferas elásticas. El electrón secundario adquiere sólo parte de la energía del fotón, y el resto se la lleva otro fotón de menor energía y desviado.
2. *Efecto Fotoeléctrico.* Un fotón se encuentra con un electrón del material, transfiriéndole toda su energía. El fotón original desaparece y el electrón secundario adquiere toda su energía en forma de energía cinética, la cual es suficiente para desligarlo de su átomo y convertirlo en proyectil. Este se frena por ionización y excitación del material.
3. *Producción de pares.* Esto ocurre cuando un fotón energético se acerca al campo eléctrico intenso de un núcleo. En este caso el fotón se transforma en un par electrón positrón. Como la suma de las masas del par es 1.02 MeV , su producción no puede ocurrir si la energía del fotón es menor que esta cantidad. Si la energía del fotón original es mayor que 1.02 MeV , el excedente se distribuye entre el electrón y el positrón como energía cinética, pudiendo ionizar el material. El positrón al final de su trayecto forma un positronio y luego se aniquila produciéndose dos fotones de aniquilación, de 0.51 MeV cada uno.
4. *Dispersión de Rayleigh.*
5. *Interacción fotonuclear.*

Las primeras tres interacciones son las más importantes, ya que el resultado de la interacción es la transferencia de energía de los fotones a los electrones del medio con el que interactúan. Cada uno de los efectos predomina a diferentes energías de los fotones (Figura 1.17). A bajas energías (rayos X) predomina el fotoeléctrico; a energías medianas ($\sim 1 \text{ MeV}$), el Compton; a energías mayores la producción de pares. En la Figura 1.18 se ilustran este tipo de interacciones.^[25]

La dispersión de Rayleigh es de poca importancia para los propósitos de este trabajo porque es una interacción elástica en la que el fotón es desviado en un ángulo pequeño, con poca pérdida de energía. La interacción fotonuclear es significativa por arriba de unos cuantos MeV .

La probabilidad de que ocurra el efecto Compton, el efecto fotoeléctrico o la producción de pares, depende de la energía del fotón incidente y del número atómico Z del medio irradiado.^[25]

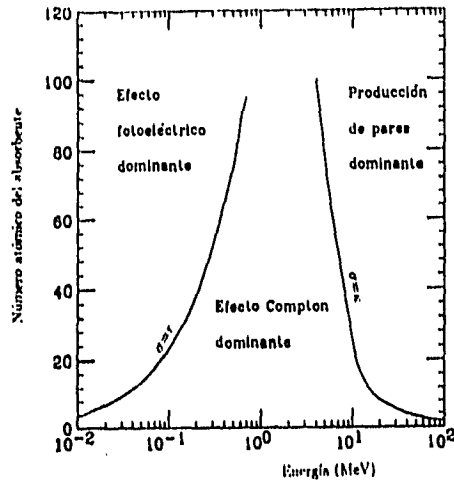


Figura 1.17. Importancia relativa de los tres procesos de interacción de la radiación electromagnética ionizante con la materia.^[26]

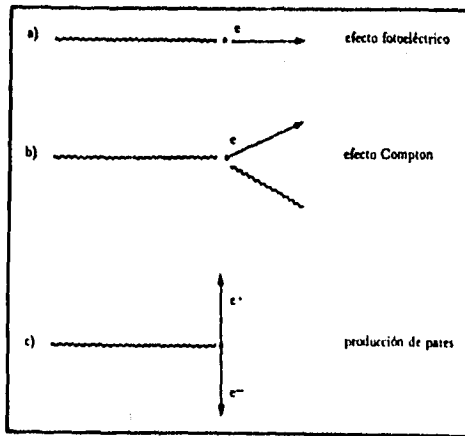


Figura 1.18. Las tres maneras principales en que la radiación electromagnética ionizante interactúa con la materia.^[27]

Las partículas cargadas pierden su energía de una manera distinta a la forma en que lo hace la radiación sin carga (rayos X o γ y neutrones). Un fotón o un neutrón que inciden sobre una porción de materia pueden pasar a través de ésta sin interactuar con ella, y en consecuencia no hay pérdida de energía. O puede existir interacción, y con ello pérdida de energía.^[25,27]

En contraste, una partícula cargada, debido al campo eléctrico que la rodea, interactúa con uno o más electrones o con el núcleo de prácticamente cada átomo que atraviesa. La mayor parte de estas interacciones individuales sólo transfieren fracciones pequeñas de la energía cinética de la partícula incidente, y por ello es conveniente pensar en la pérdida gradual de energía cinética de la partícula como un proceso de fricción. La probabilidad de que una partícula cargada atraviese una porción de materia sin que se presente ninguna interacción es muy pequeña. Una partícula cargada de 1 MeV tiene típicamente cerca de 10^5 interacciones antes de perder toda su energía cinética.^[25,28]

Los electrones energéticos son indistinguibles de los electrones del material. Al igual que otras partículas cargadas, van avanzando y perdiendo energía al ionizar y excitar los átomos del material, hasta frenarse totalmente, pero con la diferencia de que sus trayectorias no son líneas rectas, y por lo tanto, su alcance no está tan bien definido como en el caso de partículas cargadas pesadas. Esto se debe a que en choques entre partículas de la misma masa puede haber desviaciones importantes de la dirección inicial del proyectil.^[25,28]

El alcance de electrones de MeV de energía es de unos milímetros, y en aire es de unas decenas de centímetros. Cuando han perdido toda su energía se detienen, constituyendo entonces una carga eléctrica extra colocada dentro del material, confundándose con los demás electrones.^[27]

Cuando un electrón energético se acerca a un núcleo, es desviado bruscamente por la gran carga eléctrica del núcleo. Este desvío provoca la emisión de un fotón de rayos X, cuya emisión se denomina radiación de frenamiento o *bremstrahlung*, y es un mecanismo considerable de pérdida de energía de los electrones. La desviación es más importante entre mayor sea la energía de los electrones y entre mayor sea el número atómico del material frenador.^[27]

Después de que se han revisado los conceptos básicos involucrados en la realización de este trabajo, es momento de exponer como se obtiene la información que da pie a los resultados.

Capítulo 2

Técnicas y desarrollo experimental.

2.1 Técnicas experimentales.

2.1.1 Absorción óptica.^[29]

Para determinar el daño causado por la irradiación en los geles de SiO_2 contaminados con colorantes orgánicos, se empleó la técnica de absorción óptica. Ésta consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra bajo estudio. Esta técnica permite conocer variaciones relativas, y por ello es necesario que el mismo haz de luz se haga incidir sobre una muestra de referencia. Esto permite comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra, con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

Se sabe que la intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia z , debido a la absorción, de la siguiente forma:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z} \quad (2.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda λ y de I_0 que es la intensidad inicial del haz. Si la muestra tiene un espesor d , la ecuación 2.1 se expresa como:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.2)$$

El haz transmitido por la muestra tendrá intensidad igual a:

$$I_m = I_0(1 - R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.3)$$

con R el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia la intensidad del haz transmitido será:

$$I_r = I_0(1 - R(\lambda))^2 \quad (2.4)$$

La comparación entre los dos haces resulta ser el cociente de 2.4 y 2.3

$$\frac{I_r}{I_m} = e^{\alpha(\lambda)d} \quad (2.5)$$

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental la *densidad óptica* (*O.D.*) definida como:

$$O.D. = \log_{10} \frac{I_r}{I_m} = \alpha(\lambda)d \log_{10}(e) \quad (2.6)$$

La gráfica de la variación de $O.D.$ con λ , es lo que se conoce como espectro de absorción de la muestra (Fig. 2.1). De la ecuación 2.6 podemos expresar al coeficiente de absorción como:

$$\alpha(\lambda) = \frac{OD}{d(0.43)} \quad (2.7)$$

Para los geles contaminados con el colorante, se determinó el coeficiente de absorción para cada máximo del espectro inicial correspondiente. Estas medidas se repitieron después de cada irradiación, de esta manera se obtuvo la variación del coeficiente de absorción α como función de la dosis de irradiación para cada pico.

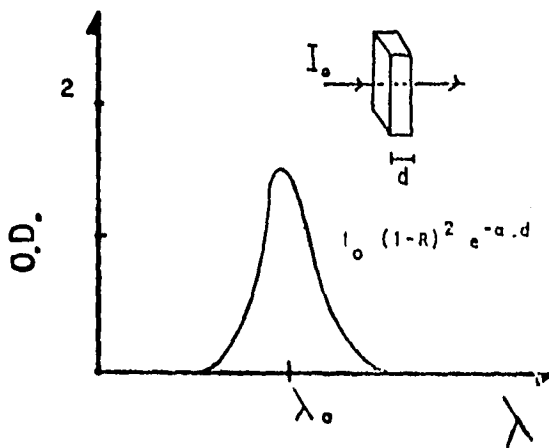


Figura 2.1. Espectro típico de absorción.

Para realizar las medidas de absorción óptica se empleó un espectrofotómetro *Milton Roy* modelo Spectronic 3000 Array, que contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con una apertura de $2nm$. Su intervalo de barrido es de $200nm$ a $900nm$. La señal de salida es procesada por una computadora IBM compatible con MS-DOS por medio de un software espectroscópico que permite diversas aplicaciones. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de bloques de este espectrofotómetro. La luz de las lámparas (de deuterio desde $200nm$ hasta los $555nm$ y de tungsteno de $555nm$ a $900nm$) pasa a través

de la muestra y entra en el espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Ésta enfoca la luz en una de las aberturas: una de ellas permite el paso de la luz UV, en tanto que la otra permite el paso de la luz visible, siendo dispersada así la luz por la posición fija de la rejilla. El arreglo del detector colecta la luz sobre dos intervalos de longitudes de onda: 200 nm a 550 nm y de 550 nm a 900 nm . Con esto se logra que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda, esto es, doblar la resolución de barrido. Al final se obtiene una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo espectral.

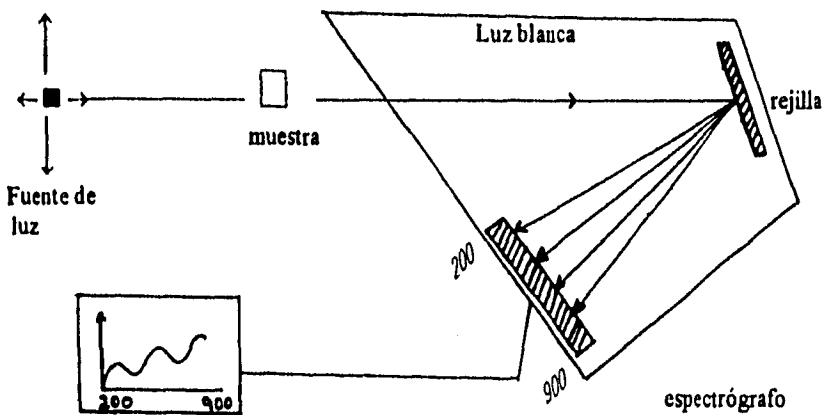


Figura 2.2. Diagrama de bloques del espectrofotómetro Milton-Roy Spectronic 3000 Array.

2.1.2 Luminiscencia.^[29]

La técnica de luminiscencia es complementaria a la de absorción óptica.

Un material que emite luz después de ser excitado se dice que luminesce. Si la emisión es breve ($\sim 10^{-8}$ seg) después de que se suspendió la excitación, se dice que el material fluoresce (o hay fluorescencia). Por el contrario, si la emisión dura un largo período de tiempo, que puede llegar a ser hasta de horas, se dice que el material fosforesce (o hay fosforescencia). La excitación puede realizarse térmicamente, irradiando con rayos X, con electrones, con luz, etc., teniendo por nombre en cada caso: termoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, catodoluminiscencia y fotoluminiscencia, respectivamente. Esta última se empleó en este trabajo.

Para tomar los espectros de fotoluminiscencia se usó un fluorómetro *Perkin Elmer* modelo 650-10S, que consta de una lámpara de xenón de 150 watts; dos monocromadores que operan entre 220 nm y 830 nm con una incertidumbre de ± 2 nm; un fotomultiplicador tipo R372F. El diagrama del dispositivo experimental se muestra en la Figura 2.3. El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión es de 30° , pues el haz directo transmitido satura al fotomultiplicador. La señal de salida se envía a una graficadora *Perkin-Elmer* modelo 56. La luz de la lámpara pasa a través del monocromador de excitación, este selecciona un haz de excitación con longitud de onda λ_{ex} , que 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 con esa longitud de onda pasa al fotomultiplicador donde se mide su intensidad, y de ahí se envía una señal a la graficadora proporcional a dicha intensidad.

Con esta técnica se pueden obtener espectros de emisión y de excitación. En los espectros de emisión, el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor λ_{ex} , que se selecciona usando la información del espectro de absorción. Es común que el valor de λ_{ex} , sea muy próximo a alguna de las longitudes donde se ubica un máximo de absorción. Por el contrario, el monocromador de emisión hace un barrido espectral, registrando la intensidad de emisión para cada longitud de onda en la graficadora. La gráfica de $I_{em}(\lambda_{em}; \lambda_{ex} = cte)$ constituye el espectro de emisión.

De manera análoga, en los espectro de excitación, el monocromador de emisión se mantiene fijo en un valor λ_{em} . Este valor se selecciona del espectro de emisión de la muestra, y es por lo general, la longitud de onda donde se

tiene el máximo de emisión. Ahora el monocromador de excitación hace el barrido espectral. De igual manera se registra en la graficadora la intensidad de emisión para cada longitud de onda de excitación. El espectro de excitación es la gráfica de $I_{em}(\lambda_{em} = cte; \lambda_{ex})$.

Al tomar ambos tipos de espectros, es necesario tener en cuenta el corrimiento de Stokes que, como se mencionó, implica que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la radiación excitante. Los espectros de emisión empiezan siempre en longitudes de onda mayor a la λ_{ex} , en tanto que los espectros de excitación siempre terminan en longitudes de onda menores a la λ_{em} .

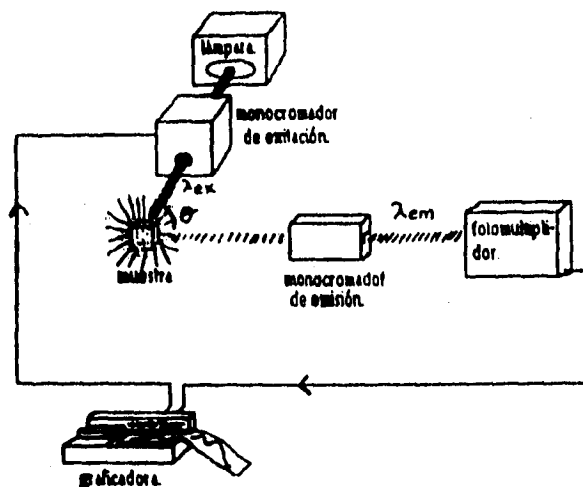


Figura 2.3. Diagrama del Fluorómetro Perkin Elmer modelo 650-10S.

2.1.3 Espectroscopia Infrarroja.

Como se sabe, una molécula no es una estructura rígida. A temperatura ambiente los átomos que la forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0.01 y 0.1 Å, y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de 10^{12} Hz a 10^{14} Hz. Este intervalo de frecuencias corresponde al de la radiación infrarroja, y se espera que haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas comúnmente vibraciones moleculares. Cuando se hace incidir radiación infrarroja de frecuencia apropiada sobre un conjunto de moléculas, parte de su energía se absorbe. El registro del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una sustancia, en función de la longitud de onda o del número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se conoce como espectro infrarrojo, y está estrechamente relacionado con su estructura molecular.^[30] Hay dos métodos para obtener espectros en el infrarrojo, uno es el dispersivo y el otro es mediante transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés). Un espectrofotómetro que se basa en el primer método, consta de tres partes fundamentales: fuente emisora de radiación infrarroja; sistema dispersivo, que separa la radiación según su longitud de onda y proporciona estrechos haces, casi monocromáticos, a frecuencias perfectamente conocidas; y finalmente un detector que mide con precisión la intensidad de cada uno de estos haces de radiación infrarroja. Como el espectrofotómetro empleado para realizar los experimentos reportados en este trabajo se basa en el segundo método, se explicará con más detalle el principio de su funcionamiento. Sus componentes son, un interferómetro, formado por un par de espejos, uno fijo y otro móvil; un divisor de haz; una fuente infrarroja; un detector y un dispositivo óptico apropiado. La operación del instrumento puede ser entendida fácilmente con el auxilio de las Figuras 2.4 y 2.5. Si la fuente es monocromática, la mitad de la radiación es reflejada por el divisor de haz e incide sobre M_1 , de ahí regresa al detector a través del divisor. La otra mitad de la radiación se transmite y llega a M_2 en donde se refleja y vuelve al divisor, en él, nuevamente una parte se refleja y otra alcanza al detector. Si la diferencia de camino óptico es de $\frac{(2n+1)\lambda}{4}$ (con $n=0,1,2,3,\dots$) y λ la longitud de onda de la radiación, los dos haces interfieren destructivamente, en caso de que tal diferencia sea de $\frac{2n\lambda}{4}$, la interferencia es constructiva.^[31,32]

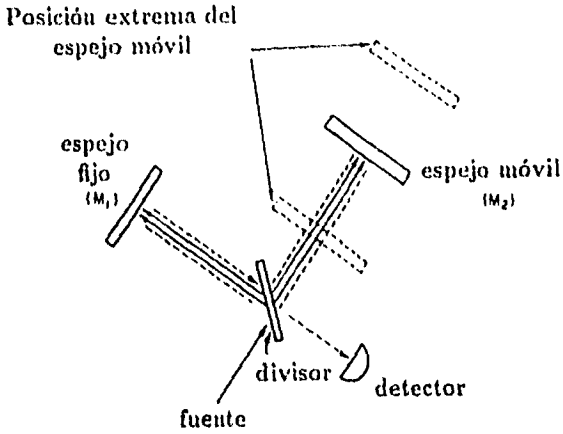


Figura 2.4. Esquema óptico de un interferómetro de IR.^[8]

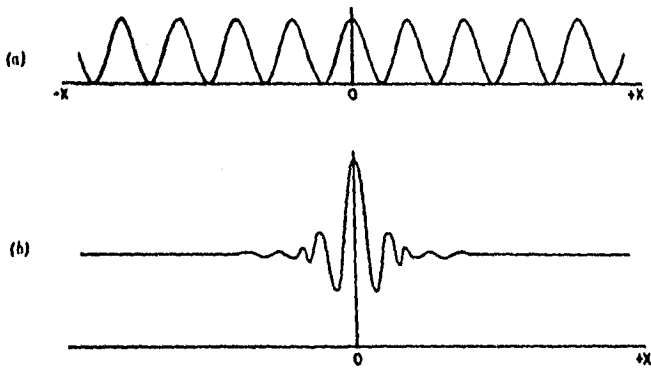


Figura 2.5. Señal de salida de un interferómetro como función del desplazamiento x del espejo para: (a) una fuente monocromática y (b) una fuente policromática ideal.^[31]

Cuando M_2 se mueve, el detector registra un haz cuya intensidad varía como el coseno (Figura 2.5a). Si $I(x)$ es la intensidad del haz en el detector, x es el desplazamiento en centímetros y $B(\nu)$ representa la intensidad de la fuente como función de la frecuencia (ν en cm^{-1}), la ecuación para la señal es:

$$I(x) = B(\nu)\cos(2\pi x\nu) \quad (2.8)$$

Si la fuente es policromática, la ecuación anterior toma la siguiente forma:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)\cos(2\pi x\nu)d\nu \quad (2.9)$$

La señal es esencialmente constante sobre todas las posiciones del espejo móvil, pero cuando la diferencia de camino óptico es cero, todos los cosenos están en fase y el interferograma muestra un centro de expansión (Fig. 2.5b).

Se puede emplear una lógica similar para explicar la apariencia del interferograma cuando hay absorción. Si se sustrae una frecuencia de la fuente policromática (*i.e.* se interpone una banda de absorción), una onda coseno invertida aparece en el interferograma. Si se sustrae una segunda frecuencia, el resultado es la resta de una segunda onda coseno, y así sucesivamente. El interferograma que resulta es la síntesis de todas las frecuencias, excepto de aquellas específicamente absorbida por la muestra.

La transformada de Fourier asociada a la ecuación 2.9 es la siguiente:

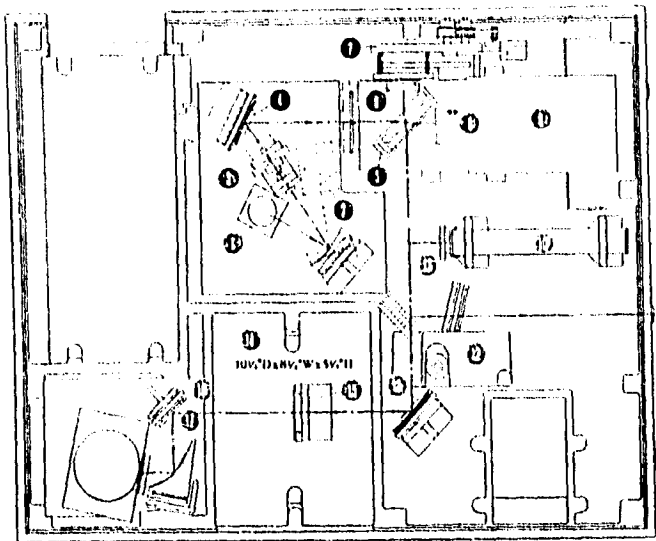
$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x)\cos(2\pi x\nu)dx \quad (2.10)$$

Las dos ecuaciones definen la relación entre el interferograma y el espectro en el infrarrojo.^[31]

Igual que en el caso de la absorción, los espectros en el infrarrojo muestran cambios relativos, por ello se requiere una referencia con la cual comparar.

A continuación se presentan las características del espectrofotómetro de Nicolet modelo 510 FT-IR que se usó para obtener los espectros de los colorantes en el infrarrojo. El detector es de sulfato de triglicina deuturada (DTGS), y funciona a temperatura ambiente en el intervalo comprendido entre 5000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} . La fuente es un alambre de tungsteno que emite entre 7000 cm^{-1} y 50 cm^{-1} , y es enfriado por aire. En particular este modelo hace registros en la región del mediano infrarrojo (4500 cm^{-1} a 400 cm^{-1}). La señal de salida es enviada a una computadora equipada con

un software exclusivo de Nicolet, que realiza la transformada de Fourier y permite la visualización y manipulación de los espectros. En la Figura 2.6 se ilustra el sistema óptico del espectrofotómetro.



- | | |
|------------------------------|---------------------------------|
| 1. Fuente | 10. Referencia Láser |
| 2. Fuente adicional | 11. Espejo del Láser |
| 3. Lente | 12. Espejo |
| 4. Espejo | 13. Espejo de la Muestra |
| 5. Divisor | 14. Compartimento de la Muestra |
| 6. Espejo Fijo | 15. Sujetador |
| 7. Módulo de auto-alineación | 16. Espejo Plano |
| 8. Espejo Móvil | 17. Detector |
| 9. Modulador | |

Figura 2.6. Diagrama óptico del espectrofotómetro Nicolet 510

2.2 Desarrollo experimental.

2.2.1 Geles de SiO_2 .

La preparación de pastillas de gel de SiO_2 se basó en el proceso sol-gel hasta la tercera etapa. Se mezclaron los reactivos TEOS, alcohol y agua en la proporción molar [$TEOS : EtOH : H_2O$] = [2, 4, 1]; y los colorantes Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina en solución. Como el solvente para preparar los colorantes en solución debe ser un precursor, de manera que no se modifiquen las reacciones que dan lugar al gel, se mezclaron unos cuantos microgramos de cada colorante en alcohol. La mezcla de todos los reactivos se agitó durante cinco minutos y la solución se dejó secar durante varios días a temperatura ambiente.

Cuando la solución secó, se obtuvo una pastilla cuyo volumen era, aproximadamente, la tercera parte del volumen inicial de la solución. Si la pastilla presentaba una consistencia tal que al manipularse no se fracturaba, entonces se cortaban muestras de ella; en caso contrario se dejaba secar por más tiempo.

Después se cortaron pequeñas muestras de la pastilla. Éstas se rebajaron con lijas de diferente grano y se pulieron con paño, agregando al mismo tiempo un abrasivo adecuado hasta obtener un terminado de espejo en las caras de la muestra, garantizando además que la superficie quedara libre de impureza, lo cual es necesario para el análisis mediante las técnicas descritas. Las dimensiones aproximadas de las muestras obtenidas eran $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$.

2.2.2 Fuentes de irradiación.

En la tabla 2.1 se presenta una relación de las muestras empleadas y del tipo de radiación al que se expusieron.

Gel de SiO_2 colorante	Tipo de Radiación
Rojo de Metilo*	Rayos X
Azul de Bromofenol	Rayos X
Azul de Timol*	Rayos X
Eosina	UV
	Rayos X
	Electrones

*Estos colorantes también se irradiaron en solución.

Tabla 2.1. Colorante y tipo de radiación al que se expusieron las muestras de gel.

A continuación se exponen las características de las fuentes usadas para irradiar los geles y la solución.

Rayos X.

Para irradiar con rayos X (solución y gel) se empleó un generador Phillips modelo PW1729/00 de corriente directa estabilizada con tubo de blanco de tungsteno. Este equipo se operó a 30 *kV* de voltaje de aceleración y 20 *mA* de corriente en el filamento.

Luz Ultravioleta.

Para la irradiación UV (únicamente gel) se utilizó un láser de nitrógeno LN120C PRA con las siguientes especificaciones:

- Energía/pulso= 70 μJ (de fábrica), 81 μJ (medido en forma directa)
- Potencia pico= 250 *Kw* a 10 *Hz*
- Duración de pulso= 300 *ps*

Este láser se alimentó mediante un tanque de nitrógeno a una presión de 28 *psi*.

Electrones^[33]

Para irradiar con electrones (gel) se empleó un acelerador electrostático Van de Graaff, construido por la compañía High Voltage Engineering Corporation e instalado en la UNAM en 1952 como acelerador de iones positivos. En 1962 se transformó en acelerador de electrones. Funciona en el intervalo de 0.5 a 1.5 *MeV*. El tubo acelerador está construido con electrodos rectos de aluminio, separados por anillos de acrílico kovar. El filamento es de tungsteno en forma de *V*. El enfoque se logra mediante una diferencia de potencial entre el electrodo envolvente del filamento y el primer plato equipotencial del tubo. La corriente de alimentación es de algunos μA . Para aislar el alto voltaje se usa un gas en relación 4:1 de nitrógeno y bióxido de carbono, éste es inyectado mediante un sistema presurizador y deshidratador, y se almacena en el tanque del acelerador entre 250 y 350 *psi*. El tubo acelerador y la extensión con volumen de 120 litros se opera entre 10^{-5} y 10^{-6} *torr*, mediante un sistema de dos bombas: una mecánica y otra de difusión. El sistema barrido consiste en dos bobinas deflectoras alimentadas con corriente alterna. Las frecuencias de barrido están en el intervalo de 1 a 200 *Hz*. Las amplitudes de barrido están comprendidas entre 2 y 70 *cm*. La ventana de salida (localizada en la extensión del acelerador) es de titanio, y tiene un espesor de 60 μm que permite aislar la zona de vacío. La operación del acelerador se logra mediante una consola conectada a todos los circuitos electrónicos de los sistemas que intervienen en el proceso.

Las condiciones de operación para irradiar la muestra son las siguientes:

- Dosis = 1.425 *Mrad/min* (en un área de $10 \times 10 \text{ cm}^2$).
- Distancia (*d*) de la muestra con respecto a la salida del haz de electrones $d = 10 \text{ cm}$.
- Corriente de alimentación $i = 5 \mu A$.
- Diferencia de potencial $V = 1.3 \text{ MeV}$.
- Haz fijo.

Por el tipo de radiación empleada se puede decir, en forma general y en base a lo que se expone en la Introducción (1.3), que las interacciones relevantes en los experimentos fueron: efecto Compton y efecto fotoeléctrico.

En el caso de la muestra de gel contaminada con Eosina que se expuso a luz ultravioleta, ésta se colocó aproximadamente a 5 *cm* de la fuente, y

se cubrió con un cartón negro para evitar dispersión de radiación hacia los alrededores. La muestra contaminada con el mismo colorante expuesta a electrones simplemente se colocó en una plancha bajo el haz, en forma tal que el centro de la muestra coincidía con el centro del haz.

Para exponer las muestras de gel contaminadas con Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol y Azul de Timol a rayos X, se usó una cámara de difracción de Debye-Scherrer adaptada para tal fin. En ésta se colocan portamuestras sobre los que incide directamente el haz de radiación.

La solución de Rojo de Metilo y Azul de Timol expuesta a rayos X, se depositó en un pequeño y delgado tubo de vidrio para asegurar que el haz de radiación incidiera sobre la solución. En este caso también se usó la cámara empleada para irradiar los geles, con la salvedad de que se agregó una base en su interior para poder centrar el tubo con respecto al haz.

2.2.3 Seguimiento de la absorción y la luminiscencia a temperatura ambiente.

En la tabla 2.2 se muestran las posiciones de los máximos de las bandas de absorción y luminiscencia presentes a temperatura ambiente para cada colorante.

Gel	Máximo de Absorción (nm)	Máximo de emisión (nm)
Rojo de Metilo	530	no presenta luminiscencia
Azul de Bromofenol	430	no presenta luminiscencia
Azul de Timol	270, 380, 540	620
Eosina	300, 400, 500	580

Tabla 2.2 Máximos de absorción y emisión para las muestras estudiadas a temperatura ambiente.

Antes de irradiar las muestras se tomaron los espectros iniciales de absorción y luminiscencia. Primero se obtuvo el espectro de absorción para identificar las bandas asociadas a él. Una vez localizadas, se tomaron los espectros de emisión y excitación con el fluorómetro. En la Figura 2.7 se i-

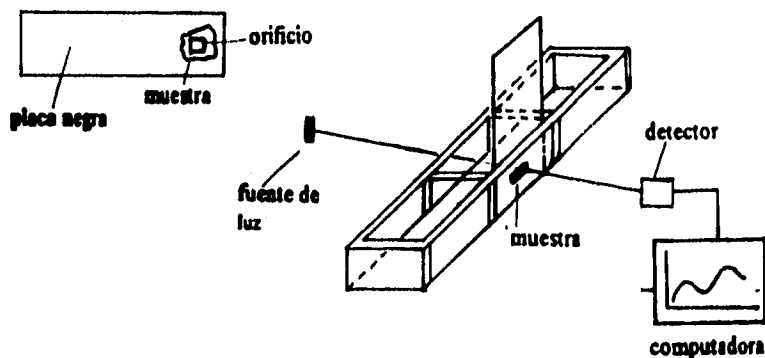


Figura 2.7. Montaje del portamuestras en el espectrofotómetro Milton-roy 3000 Array.

lustra la forma en que se monta la muestra sobre una placa de color negro, y la manera en que se coloca en el espectrofotómetro.

En la Figura 2.8 se ilustra el portamuestras utilizado en el fluorómetro. Aquí también se emplea una placa negra para montar la muestra.

En los dos casos descritos se puso especial cuidado en colocar la muestra siempre en la misma posición al momento de tomar los espectros, garantizando con ello la reproducibilidad en las medidas a fin de poder hacer las comparaciones respectivas de los resultados obtenidos.

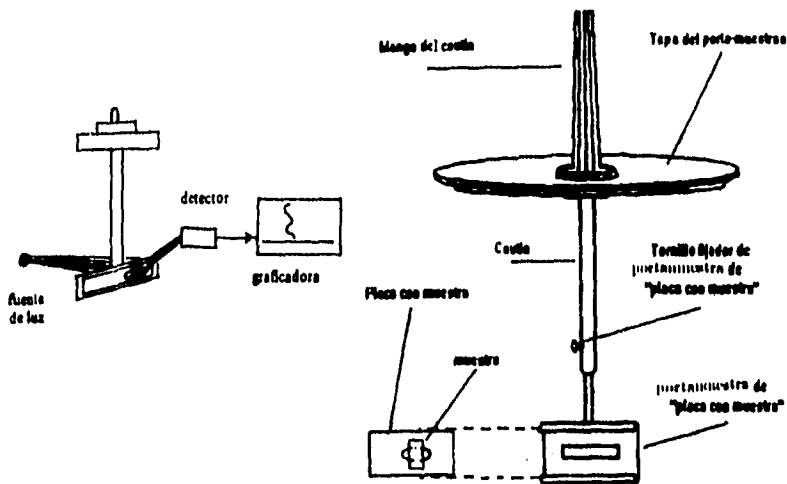


Figura 2.8. Montaje experimental para el fluorómetro Perkin-Elmer 650-10S.

De los espectros de absorción de cada muestra se calculó el coeficiente de absorción del máximo de cada banda, usando la ecuación 2.7. Se graficó el comportamiento de este coeficiente con respecto a la dosis de irradiación. De los espectros de luminiscencia de cada muestra se graficó el comportamiento de la intensidad del máximo de cada banda con respecto a la dosis de irradiación.

2.2.4 Rojo de Metilo: un caso particular de seguimiento de luminiscencia a baja temperatura.

Para una muestra de gel contaminada con Rojo de Metilo se hizo un seguimiento de la luminiscencia a baja temperatura. Este gel se expuso a rayos X, y se irradió en la misma forma que se describe al principio de este capítulo.

Resulta complicado realizar experimentos a baja temperatura, pues se debe tener cuidado en el arreglo experimental que se emplea para obtener los espectros y así garantizar reproducibilidad. Para ello, se adaptó a un crióstato una base circular que asienta perfectamente en la entrada del fluorómetro (el mismo que se usó para tomar los espectros a temperatura ambiente), asegurando una sola posición al momento de adquirir los espectros. Como todos los experimentos a baja temperatura, éste también requirió de vacío para evitar la condensación de agua en las caras del gel, pues con ello se modifican los resultados. El vacío requerido para enfriar la muestra ($\sim 10^{-3}$ torr) se alcanza con una bomba mecánica.

La muestra se adhiere a una placa de cobre mediante grasas de vacío para lograr equilibrio térmico. Esta placa está en contacto con un dedo frío en el que se vierte nitrógeno líquido. Antes de tomar los espectros se debe dejar transcurrir el tiempo necesario para que el gel alcance la temperatura adecuada. La placa de cobre tiene varias perforaciones para que el haz de luz del monocromador pase a través de la muestra. Se puso atención en colocar la muestra en el mismo lugar de la placa cada vez que se tomó un espectro.

La parte terminal del crióstato está conectada a una cámara en donde se aloja la muestra bajo estudio. Esta cámara tiene tres ventanas de cuarzo para permitir el paso del haz de luz proveniente del monocromador hacia la muestra, y de ésta al tubo fotomultiplicador. La otra ventana se usa para observar la posición de la muestra con respecto al haz. En la Figura 2.9 se muestra el crióstato que se usó para realizar el experimento a baja temperatura.

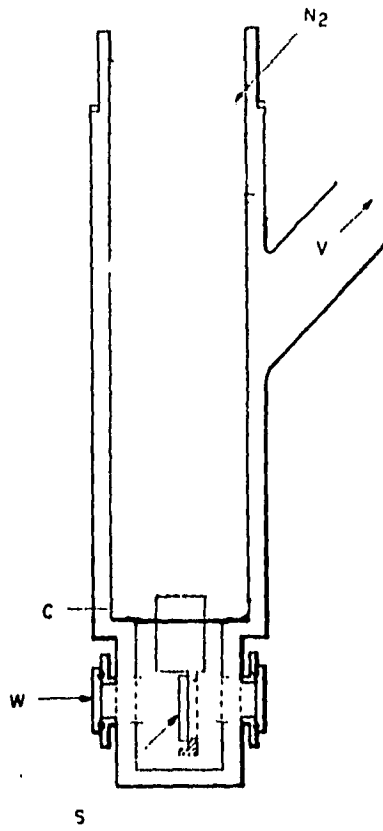


Figura 2.9. Crióstato usado para realizar el experimento a baja temperatura.^[39]

2.2.5 Infrarrojo de colorantes en solución.

Para investigar que enlaces de los colorantes se afectan con la exposición a rayos X, se tomaron espectros en el infrarrojo.

Primero se obtuvo un espectro del colorante en polvo y enseguida un espectro del colorante disuelto en alcohol etílico. Dado que el solvente para preparar la solución es alcohol, también se tomó su espectro con el fin de distinguir entre el espectro del colorante y el del alcohol. Para obtener el espectro del colorante en polvo, se utilizó la técnica de reflectancia difusa, mezclando el colorante con *KBr*. Se tomó un espectro de *KBr* como referencia, y después el de la mezcla de colorante y dicho compuesto.

El espectro del alcohol etílico se tomó con el auxilio de una celda para líquidos que permite hacer un análisis cuantitativo; sus principales componentes son dos ventanas de *KBr*. Una de ellas está perforada. El líquido se aloja en el espacio que queda entre las dos ventanas, debido a la colocación de un separador (de 0.25 mm) entre éstas. (Fig.2.10). Finalmente se introduce la solución del colorante, igual que en el caso anterior, y se obtienen los espectros correspondientes en el infrarrojo.

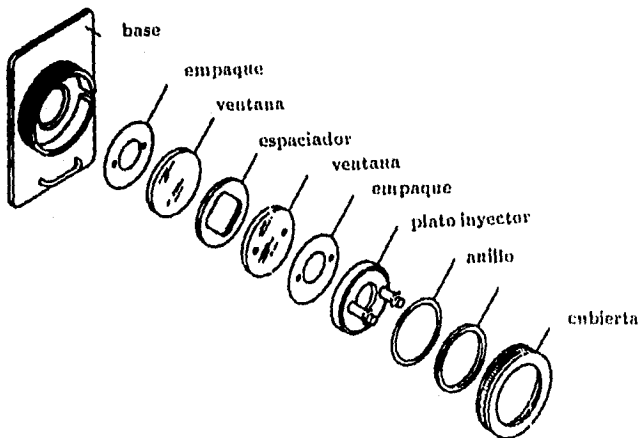


Figura 2.10. Montaje experimental para análisis de líquidos en el espectrómetro de infrarrojo Nicolet 510.

A partir de la obtención de estos espectros se determinó la presencia del colorante a través de ciertas bandas. Es necesario hacer mención que el es-

pectro infrarrojo del alcohol presenta bandas muy intensas que enmascaran casi totalmente al espectro del colorante, excepto por algunas bandas considerablemente más débiles.

Un aspecto muy importante de este experimento es controlar la evaporación del alcohol, pues con ella se incrementa la concentración del colorante en la solución. Si eso ocurre, los cambios observados en las bandas del espectro no pueden asociarse sólo a modificaciones en la estructura de la molécula del colorante, y así el experimento pierde sentido. Una vez que se ha determinado la concentración adecuada del colorante, se toma el espectro inicial, cuidando que el recipiente que aloja a la solución quede sellado. En este caso se empleó un delgado tubo de vidrio cubierto con parafilm.

La solución se expuso a rayos X, y después de cada irradiación se obtuvieron los espectros, monitoreándose las bandas correspondientes al colorante.

Capítulo 3

Resultados y Conclusiones.

3.1 Resultados.

La forma más adecuada para presentar los resultados que se desprenden de los experimentos es exponer, para cada colorante, los resultados respectivos.

Una aclaración servirá para entender en forma adecuada los resultados obtenidos. Cuando se hace referencia a irradiación con Rayos X, los datos se expresan en tiempo de exposición, *i.e.* la dosis está dada en minutos. Cuando se trata de irradiación con electrones, la dosis está expresada en *MRads*, y cuando la irradiación se realiza con luz Ultravioleta, la dosis está dada en Joules.

3.1.1 Rojo de Metilo.

Los resultados que se obtuvieron para el Rojo de Metilo se presentan en tres partes. Una corresponde a los cambios de la absorción en el gel para los experimentos realizados a temperatura ambiente. La segunda se centra en el seguimiento de la luminiscencia a temperatura de nitrógeno líquido también para el gel, y en la última parte se exhiben los resultados que arrojó el estudio en el infrarrojo del colorante en solución.

En la Figura 3.1 se muestran varios espectros de absorción superpuestos del gel contaminado con Rojo de Metilo, cada uno de ellos corresponde a una dosis distinta de radiación. En la misma figura, la línea punteada es el espectro del colorante en solución, el cual presenta un corrimiento hipso-crómico con respecto al colorante encapsulado en el gel. Se observa en la figura que el Rojo de Metilo encapsulado en la matriz de óxido de silicio sólo presenta una banda de absorción centrada en los 530 nm, y comprendida entre 430 nm y 600 nm. Si se compara la Figura 3.1 con la Figura 1.1 se observa que el grueso de dicha banda se encuentra entre 480 nm y 550 nm. La absorción de ese intervalo de longitudes de onda produce una apariencia de color rojo, que es precisamente la del gel SiO_2 : Rojo de Metilo. El hecho de que sólo esté presente una banda de absorción indica que los electrones π son excitados a un sólo estado de singulete. En la misma figura (3.1) se aprecia un decaimiento continuo en la absorción, relacionado en forma directa con el tiempo de exposición a rayos X, pues en tanto que en el espectro inicial (0 min.) es notable la absorción, para el que corresponde a 471 min., ésta se ha perdido casi en forma total. De hecho el gel a simple vista después de grandes tiempos de exposición pierde su coloración. La Figura 3.2 ilustra la

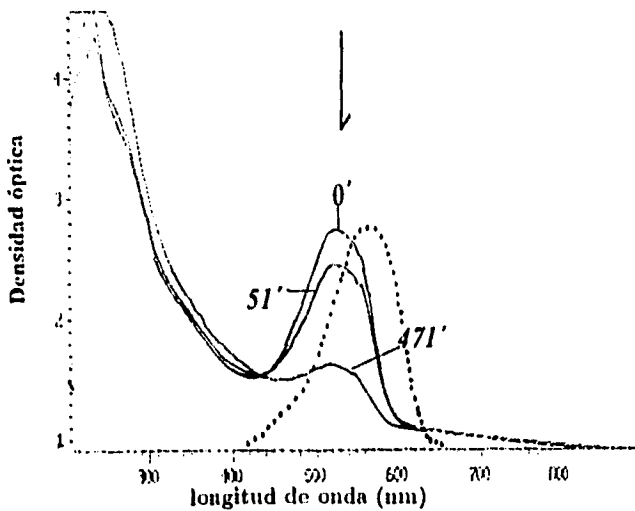


Figura 3.1.RM. Espectros de absorción para diferentes dosis. La línea punteada ilustra el espectro de la solución.

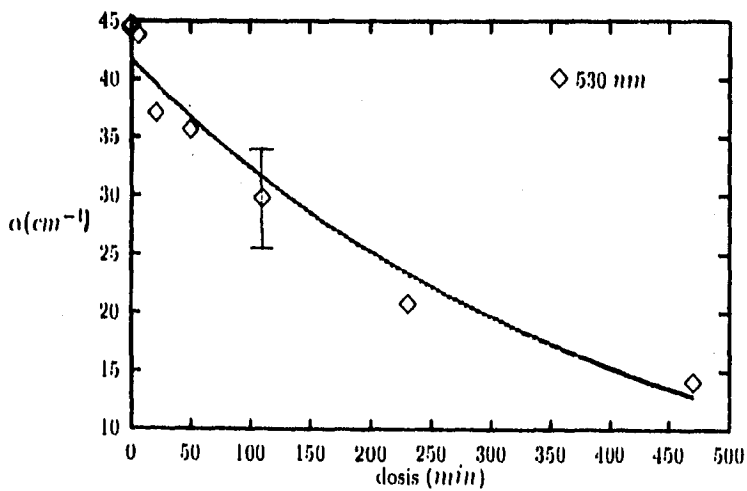


Figura 3.2.RM. Evolución de la banda de absorción de 530 nm con respecto a la dosis.

evolución de la banda de 530 nm. Se observó un decaimiento exponencial de la absorción como función de la dosis, los puntos corresponden a los datos experimentales, en tanto que la línea continua representa un ajuste del tipo $\alpha_0 e^{-kx}$. Los parámetros α_0 y k se muestran en el anexo 1. La incertidumbre asociada a los datos está representada por las barras de error en la figura (3.2), y equivale a un 10 % del valor inicial por lo que se puede asegurar que el comportamiento observado es real. Al intentar obtener espectros de luminiscencia del gel a temperatura ambiente se presentó un hecho sorprendente dada la gran banda de absorción del Rojo de Metilo. No se encontró ninguna banda de luminiscencia. Por este motivo se decidió que era necesario intentar obtener los espectros de luminiscencia a temperatura de nitrógeno líquido. Bajo esta condición sí se presentó luminiscencia. En la Figura 3.3 se muestra el espectro de emisión del Rojo de Metilo a baja temperatura para $\lambda_{ex} = 530 \text{ nm}$ con máximo en 620 nm. El comportamiento de la intensidad

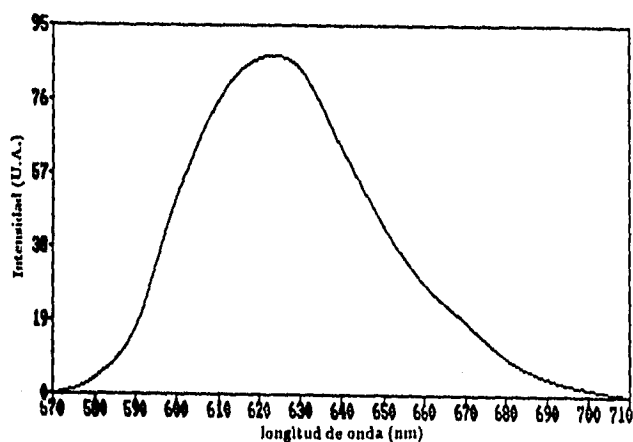


Figura 3.3.RM. Espectro de emisión para $\lambda_{ex} = 530 \text{ nm}$ con máximo en 620 nm.

de la banda roja de emisión como función de la dosis se ilustra en la Figura 3.4, excitando tanto en 530 nm como en 400 nm. Como se observa la intensidad de la emisión presenta fluctuaciones, alcanzando máximos y mínimos sucesivos. En la Figura 3.5 se muestra el espectro de excitación que corresponde a $\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$ con máximo en 530 nm. La Figura 3.6 corresponde

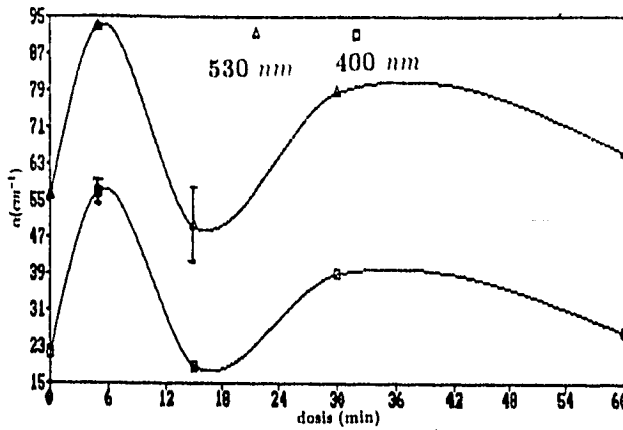


Figura 3.4.RM. Comportamiento de la intensidad de las bandas de emisión con $\lambda_{ex} = 530nm$ y $\lambda_{ex} = 400nm$ y máximo en $530nm$ como función de la dosis.

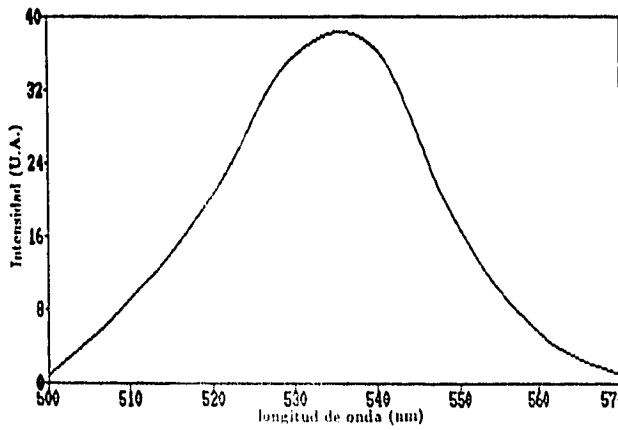


Figura 3.5.RM. Espectro de excitación para $\lambda_{em} = 620nm$ con máximo en $530nm$

al comportamiento de la intensidad de esta banda de excitación como función de la dosis. Se observa, que al igual que en el caso de la emisión, están presentes máximos y mínimos sucesivos. Es interesante notar que los máximos y mínimos de las Figuras 3.4 y 3.6 ocurren a las mismas dosis. Para ambos casos (emisión y excitación) la incertidumbre asociada a los datos representa el 15 % del valor inicial. En la Figura 3.7 se muestra una secuencia de espectros del colorante en solución después de haber sido irradiados por 30 *min*, 90 *min* y 210 *min*. De la figura se observa que la banda afectada es la de 1620 cm^{-1} ; calculando el área bajo la curva para esta banda se obtuvieron los valores 9.25×10^{-2} , 8.81×10^{-2} y 6.91×10^{-2} en unidades Kubelka-Munk/ cm^{-1} para los tiempos correspondientes a 30 *min*, 90 *min* y 210 *min*. Estos datos indican una reducción en la intensidad de la banda de 1620 cm^{-1} de aproximadamente el 25 % con respecto al valor de la intensidad para 30 *min*. El error experimental se considera del 10 %. Éste, al igual que en los casos subsiguientes, se estimó a partir de pruebas de estabilidad en el equipo, que consistieron en simular un experimento en tiempo real, con el registro correspondiente de las fluctuaciones en las medidas. A partir de ello se hizo la estimación de la incertidumbre.

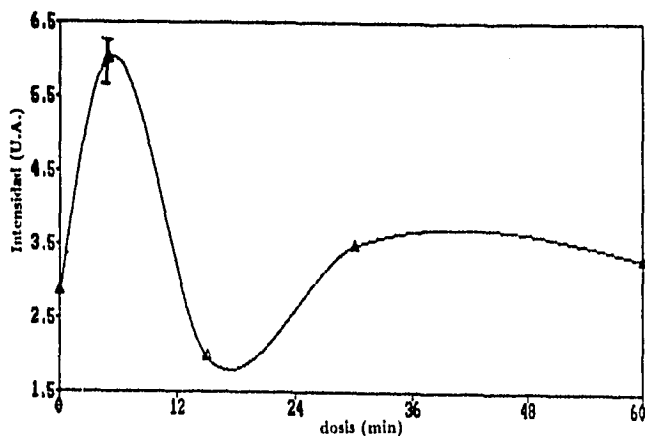


Figura 3.6.RM. Comportamiento de la banda de excitación con $\lambda_{em} = 620nm$ y máximo en 530nm.

Para el gel contaminado con Rojo de Metilo se observa una disminución

en la absorción óptica conforme la dosis depositada se incrementa. Esta disminución se debe a la degradación progresiva que sufre el colorante por la exposición a Rayos X. la irradiación hace que disminuya el número efectivo de moléculas activas que interactúan con la luz, motivo por el cual se reduce la absorción óptica. En la absorción de un fotón, algún electrón π es excitado a un estado S_n^* , a medida que transcurre el tiempo de irradiación habrá menor cantidad de electrones que puedan ser llevados al primer estado excitado de singulete S_1 debido a la ruptura de las moléculas del colorante, observándose así el decaimiento continuo en la absorción. Este comportamiento se encuentra reportado en la literatura.^[35]

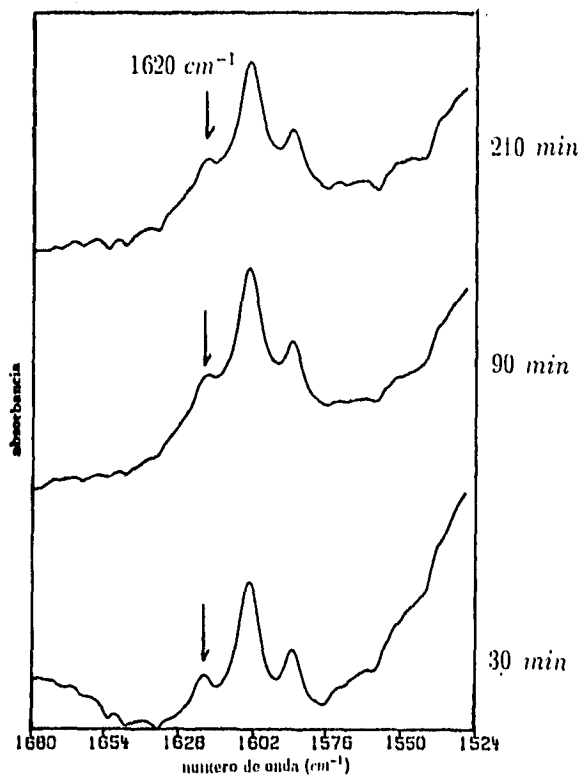


Figura 3.7.RM. Espectro infrarrojo del Rojo de Metilo en solución.

3.1.2 Azul de Bromofenol.

Para el Azul de Bromofenol sólo se siguió el cambio en la absorción. Al igual que el Rojo de Metilo, éste colorante no presenta luminiscencia a temperatura ambiente. Este hecho se puede explicar a partir de la información que se tiene de las transiciones en un colorante orgánico. Para este caso en particular, cuando la molécula absorbe luz, los electrones π son excitados a niveles de singulete ($S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$), sin embargo la mayor parte de esa energía de excitación se pierde mediante procesos no radiativos (conversión interna y relajación vibratorio-rotacional). Este es el motivo por el cual en el gel contaminado con Azul de Bromofenol no es posible obtener espectros de emisión y de excitación. El Azul de Bromofenol encapsulado en el gel de SiO_2 tiene sólo una banda de absorción en la región visible del espectro (Figura 3.8), comprendida entre los los 370 nm y los 500 nm, con máximo en 430 nm. Esto indica que la molécula tiene una sola transición a un estado excitado de singulete. Un sólido que absorbe luz entre 400 nm y 430 nm tiene apariencia amarilla, y si lo hace entre los 430 nm y los 480 nm su apariencia es anaranjada (Fig 1.1). Como la banda del gel SiO_2 :Azul de Bromofenol está comprendida en los intervalos anteriores, presenta una coloración amarilla oscura.

Se siguió la evolución de esta banda con respecto al tiempo de irradiación. El tiempo total de exposición acumulado para el gel es de 240.5 min. En la Figura 3.8 se muestran varios espectros de absorción superpuestos. Cada uno de ellos corresponde a una dosis diferente. De esta gráfica es claro que la absorción disminuye conforme la dosis se incrementa, el coeficiente de absorción α para 0 min, 60.5 min y 240.5 min de exposición a rayos X es de 9.95 cm^{-1} , 7.36 cm^{-1} y 5.01 cm^{-1} , respectivamente.

La Figura 3.9 ilustra el comportamiento de la intensidad de dicha banda como función del tiempo de exposición, al igual que en el gel contaminado con Rojo de Metilo, se observa un decaimiento exponencial. Los puntos de la Figura 3.9 representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste ($\alpha_0 e^{-kx}$). Como la incertidumbre siempre está referida al valor inicial, en lo sucesivo ésta sólo se expresará como el porcentaje que representa con respecto del mencionado valor; para este caso es el 16 %. La señal cae aproximadamente el 50 % del valor inicial (absorción en el gel sin irradiar) para el tiempo máximo de exposición (240.5 min). Como se mencionó, este tipo de comportamiento es característico de los colorantes y se encuentra

reportado en la literatura. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo 1.

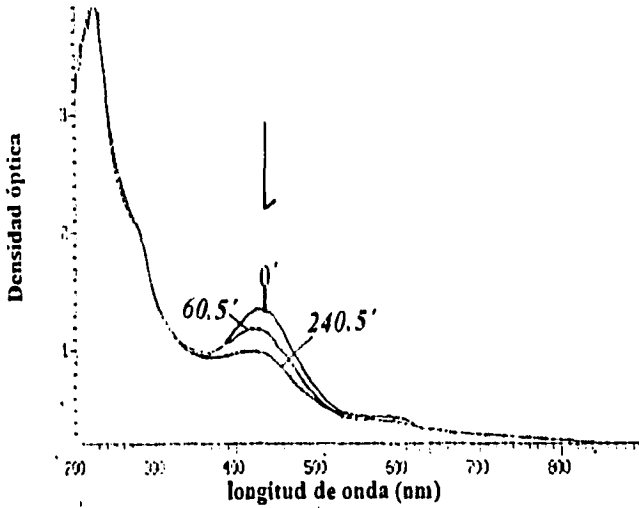


Figura 3.8.AB. Espectros de absorción correspondientes a diferentes dosis.

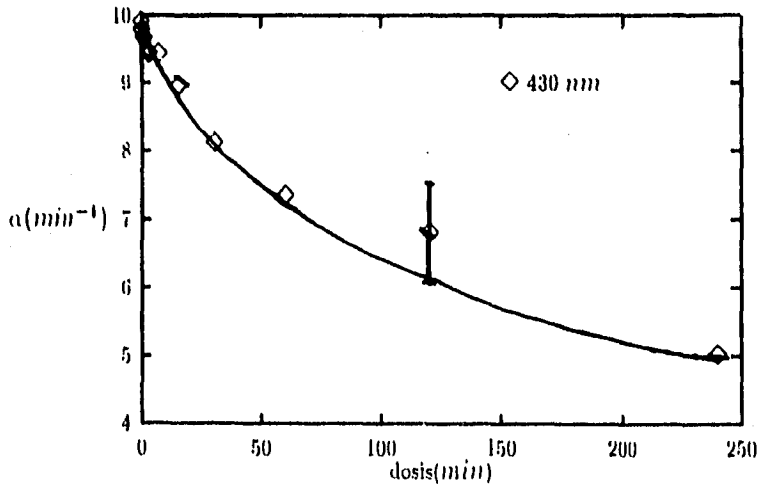


Figura 3.9.AB. Comportamiento de la banda de absorción con respecto a la dosis.

3.1.3 Azul de Timol.

Como el Azul de Timol presenta absorción y luminiscencia a temperatura ambiente, se pudo seguir su comportamiento sin necesidad de recurrir a bajas temperaturas. La muestra de gel contaminada con este colorante se expuso a rayos X. El tiempo máximo de exposición fué de 350 *min*.

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de absorción y de emisión del colorante encapsulado en el gel (líneas continuas), en tanto que la línea punteada representa el espectro del colorante en solución. El espectro de absorción presenta tres bandas con máximos en 270 *nm*, 380 *nm* y 540 *nm*. El espectro de emisión (Fig. 3.10) corresponde a $\lambda_{ex} = 400$ *nm* con máximo en 620 *nm*. La banda de absorción más intensa es la que corresponde a mayores longitudes de onda, y está comprendida entre 490 *nm* y 590 *nm*. Esta banda al ser la más intensa predomina en la coloración del gel. En la Figura 1.1 el intervalo de absorción de luz comprendido entre los 480 *nm* y los 550 *nm* corresponde al rojo y es esa precisamente la apariencia del gel.

Las bandas correspondientes al visible indican que existen dos transiciones del estado base de la molécula a estados de singulete. La presencia de una sola banda de emisión se puede interpretar de la siguiente manera. Los electrones π que alcanzan el estado excitado de singulete, asociado a la banda de absorción con máximo en 380 *nm*, decaen al primer estado excitado, asociado a la banda de absorción con máximo en 540 *nm*. La transición radiativa del primer estado de singulete al estado base está asociada al espectro de emisión que se muestra en la Figura 3.10. Se ve que el espectro de emisión está corrido hacia longitudes de onda mayores con respecto a la banda de absorción más intensa, y resulta acorde con el corrimiento de Stokes.

En la Figura 3.11 se ilustran varios espectros de absorción superpuestos correspondientes a 0 *min*, 110 *min* y 350 *min* de exposición a rayos X. Para las bandas de 380 *nm* y 540 *nm* se observa una disminución en la absorción con el incremento del tiempo de exposición. El valor del coeficiente de absorción de las bandas de 540 *nm* y de 380 *nm* es, respectivamente, para el gel sin irradiar de 14.86 cm^{-1} y de 8.19 cm^{-1} , para el gel irradiado durante 110 *min* de 10.72 cm^{-1} y de 6.56 cm^{-1} y para el gel con una dosis acumulada de 350 *min* de 6.05 cm^{-1} y de 3.43 cm^{-1} . El decaimiento en la absorción para estas bandas es exponencial, y dicho comportamiento se muestra en la Figura 3.12. Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea continua representa el ajuste ($\alpha_0 e^{-kx}$). Para la banda de 540 *nm*, que es la

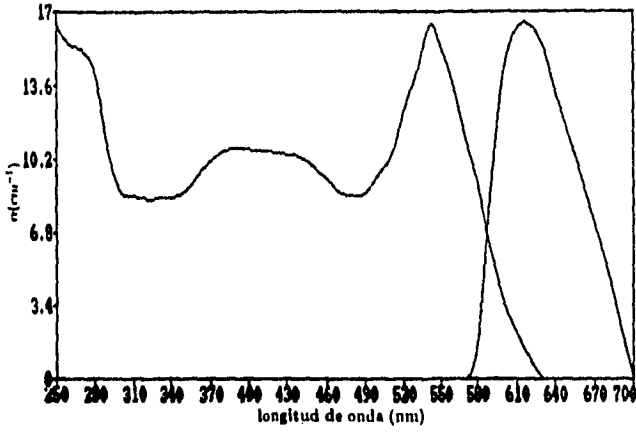


Figura 3.10.AT. Espectros de absorción y emisión.

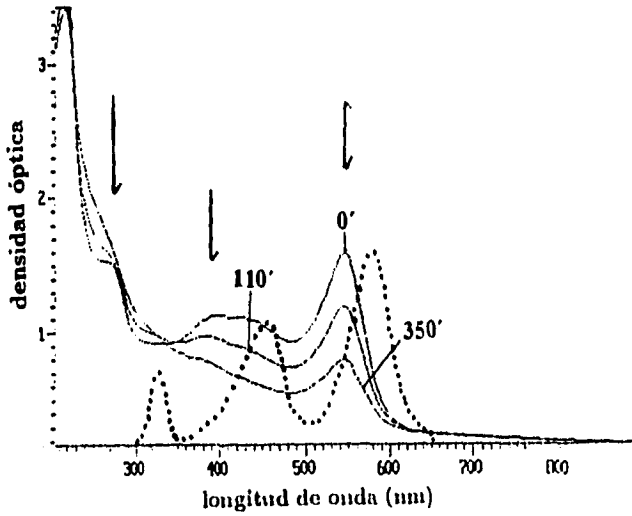


Figura 3.11.AT. Espectros de absorción superpuestos. Cada uno de ellos corresponde a una dosis distinta.

más intensa, la reducción final en la señal es de cerca del 59 % con respecto a la señal inicial, en tanto que para la banda de 380 nm esta reducción es de alrededor del 58 %. Para ambas bandas la absorción se redujo en casi la misma proporción. La evolución de la banda de 270 nm es cualitativamente distinta. Para los mismos tiempos de exposición el valor del coeficiente de absorción α es respectivamente de 1.99 cm^{-1} , 2.54 cm^{-1} y 3.56 cm^{-1} . En la Figura 3.13 se ilustra la evolución de la banda como función de la dosis. Se

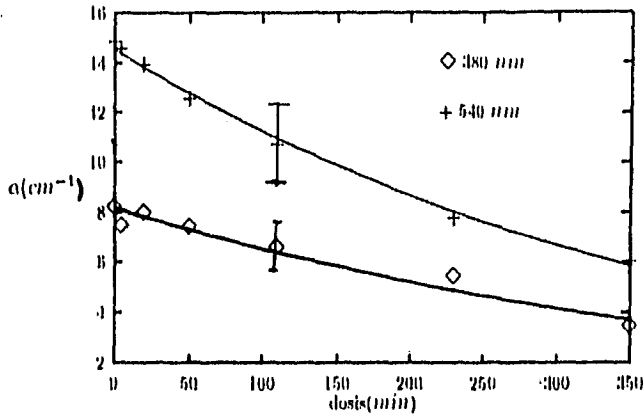


Figura 3.12.AT. Comportamiento de las bandas de absorción de 380 nm y 540 nm con respecto a la dosis de irradiación.

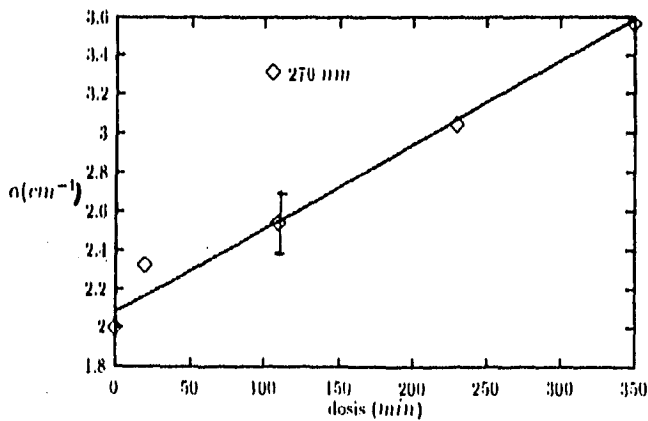


Figura 3.13.AT. Evolución de la bandas de absorción de 270 nm.

hizo un ajuste lineal de los datos experimentales para los mayores tiempos de exposición, representado por la línea continua. La incertidumbre asociada es del 12 %.

La Figura 3.14 muestra el cambio de la intensidad de la emisión con máximo en 620 nm y $\lambda_{ex}=360\text{ nm}$, como función de la dosis. Un máximo se observa alrededor de los 150 min de exposición a Rayos X, dicho comportamiento se ajustó como una curva Lorentziana (dada por la línea continua). La incertidumbre asociada a los datos es del 15 %.

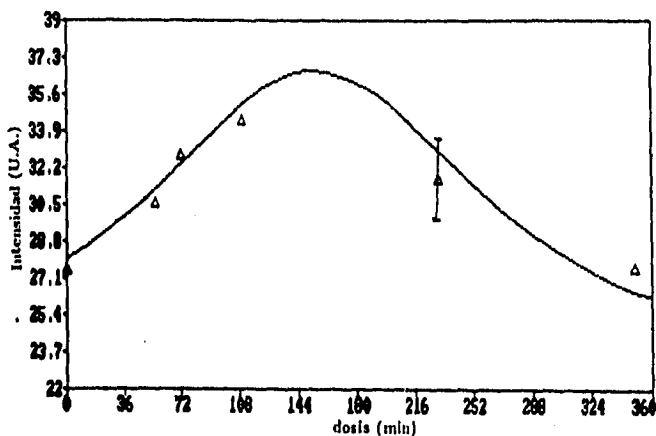


Figura 3.14. AT. Cambio en la intensidad de la emisión como función de la dosis.

El espectro infrarrojo del Azul de Timol en solución se presenta en la Figura 3.15. La solución se irradió con rayos X. El tiempo total de exposición fue de 450 min . La intensidad de la banda correspondiente al colorante, cuyo máximo se encuentra en 1625 cm^{-1} , presentó cambios en magnitudes del orden del error experimental, por lo que en este caso el espectro infrarrojo del colorante no proporciona información concluyente.

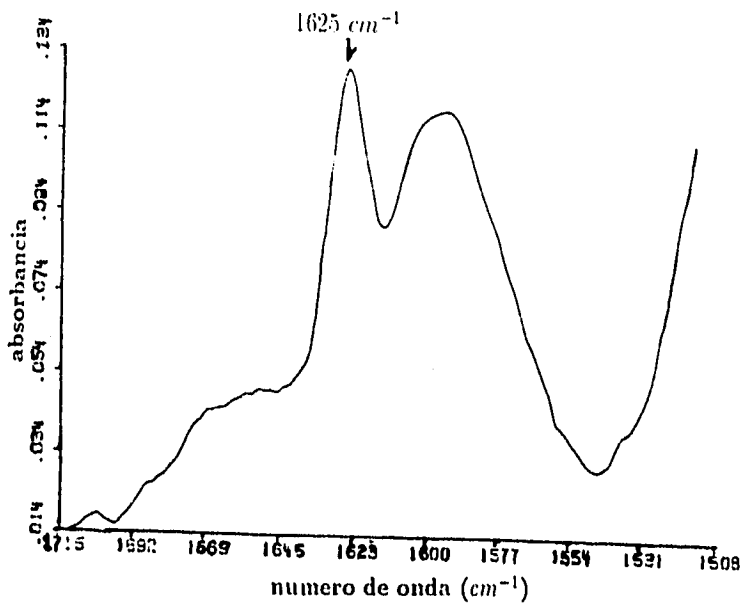


Figura 3.15.AT. Espectro infrarrojo de Azul de timol en solución.

3.1.4 Eosina.

El gel de SiO_2 :Eosina se expuso a rayos X, electrones y luz ultravioleta. El tiempo máximo de exposición a rayos X fué de 171 *min*. La dosis máxima de radiación con electrones fué de 126 *MRad*, y la máxima energía depositada con el láser de nitrógeno (radiación UV) fué de 215.8 *J*. Este colorante presenta absorción y luminiscencia a temperatura ambiente.

En la Figura 3.16 se muestra un espectro típico de absorción y emisión para la Eosina encapsulada en la matriz de óxido de silicio. El espectro de absorción presenta tres bandas con máximos en 350 *nm*, 400 *nm* y 500 *nm*. La banda más intensa de absorción esta comprendida entre los 430 *nm* y los 580 *nm*. En la Figura 1.1 se observa que la absorción de luz en estas longitudes de onda dan una coloración anaranjada y roja. En este caso el color de la muestra es anaranjado fuerte.

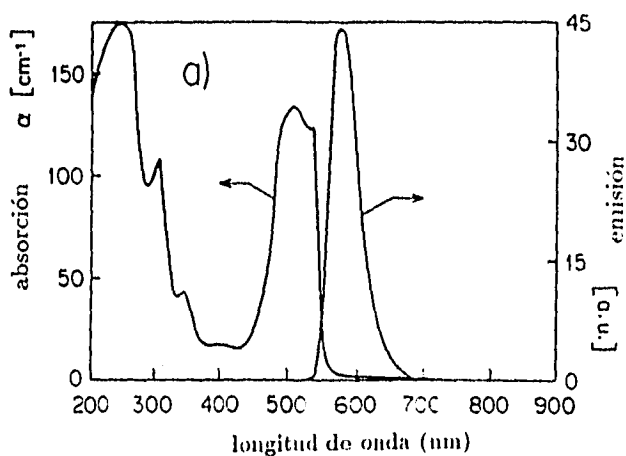


Figura 3.16.E. Espectros de absorción y emisión.

De las tres bandas de absorción se deduce que existe un número igual de transiciones del estado base de la molécula a estados de singulete. La presencia de una sola banda de emisión indica que los electrones π excitados a los mayores niveles del estado de singulete (de más energía), asociados a las bandas de absorción de 350 *nm* y 400 *nm*, decaen rápidamente mediante procesos no radiativos (conversión interna) al primer estado excitado de singulete (asociado a la banda de 500 *nm*, de menor energía).

En la Figura 3.16 se observa el corrimiento típico de Stokes hacia menores longitudes de onda del espectro de emisión con respecto al de absorción.

A continuación se exponen los resultados para cada tipo de radiación ionizante al cual se expuso el gel $SiO_2:Eosina$.

Electrones

En la Figura 3.17 se muestra el cambio en la absorción para las bandas de 350 nm y 400 nm. Desafortunadamente no se pudo seguir la absorción para la banda más intensa en forma completa como función de la dosis, pues el espectrofotómetro se saturó a pesar de lo delgado de la muestra con que se trabajó. La evolución de la absorción para esa banda se siguió a partir de 30 Mrad.

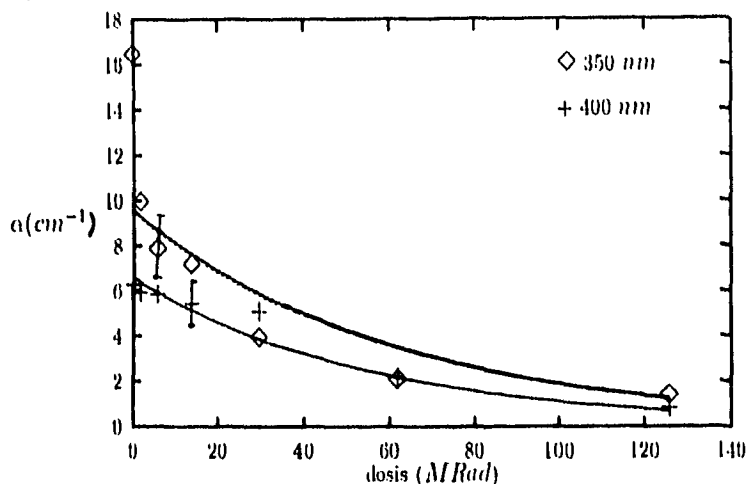


Figura 3.17.E. Cambio en las bandas de absorción de 350 nm y 400 nm con respecto a la dosis.

El comportamiento en la absorción para las bandas de menor longitud de onda, como función de la dosis, es de tipo exponencial. Las líneas continuas representan el ajuste ($\alpha_0 e^{-kx}$) y los puntos a los datos experimentales. Como se mencionó anteriormente este es un comportamiento común de los colorantes sometidos a radiación ionizante.

En la banda de 350 nm la reducción en el coeficiente de absorción para la dosis de 126 MRad es, aproximadamente, del 92 % con respecto al gel sin irradiar. Para la banda de 400 nm esta reducción es de alrededor del

87 %, en tanto que para la banda de 500 nm la reducción con respecto al primer espectro que no presenta saturación (30 MRad) es del 90 %. La incertidumbre asociada a los datos es del 18 %.

En la Figura 3.18 se muestra el comportamiento de la emisión que corresponde a $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$ con máximo en 590 nm. Las primeras dosis (de 0 a 6 MRad) producen un decaimiento en la señal de cerca del 11 % con respecto al valor de la emisión para la muestra sin irradiar, observándose una recuperación del 16 %, después de la cual nuevamente se reduce la emisión para incrementarse finalmente en un 20 % por arriba del valor inicial. La incertidumbre para este experimento es del 9 %.

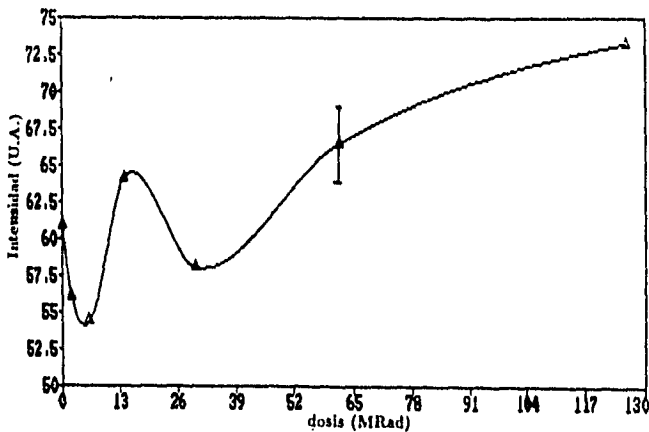


Figura 3.18.E. Comportamiento de la emisión con $\lambda_{ex} = 400\text{nm}$ y máximo en 590nm.

La Figura 3.19 ilustra el comportamiento de la intensidad de la excitación como función de la dosis. Los datos correspondientes se obtienen del espectro de excitación con $\lambda_{em}=600\text{ nm}$ y máximo en 555 nm. Para las menores dosis, la intensidad aumenta hasta que alcanza un máximo en 14 MRad, en este punto la señal es un 20 % mayor que la del gel sin irradiar (0 MRad). Con la siguiente dosis (30 MRad) la intensidad disminuye. Esta disminución es relativamente pequeña, de modo que la señal es mayor que la intensidad asociada al espectro inicial (0 MRad) en cerca del 8 %. Las mayores dosis producen un aumento en la intensidad de la excitación, alcanzando con ello

un máximo que representa un incremento del 92 % con respecto a la señal obtenida para el espectro inicial. En este caso la incertidumbre es del 12 %.

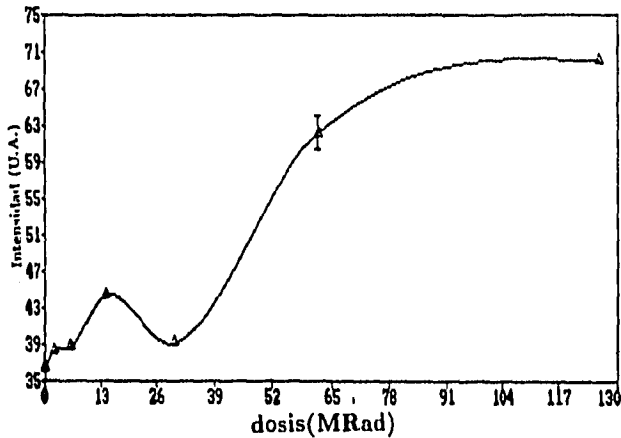


Figura 3.19.E. Comportamiento de la excitación con $\lambda_{em} = 600nm$ y máximo en $555nm$.

Rayos X

A pesar de que la muestra de SiO_2 :Eosina se expuso a Rayos X durante casi 8 horas, no se apreció ningún cambio significativo en la absorción. Por ello sólo se estudió el comportamiento de la intensidad de la emisión y la excitación con respecto al tiempo de exposición.

En la Figura 3.20 se muestra la evolución de de la intensidad de la emisión como función del tiempo de exposición, los valores correspondientes se obtienen del espectro con $\lambda_{ex}=400 nm$ y máximo en $590 nm$. Se observa que para tiempos cortos de exposición la señal cae en alrededor de un 30 % con respecto a la emisión del gel sin irradiar. Después hay una recuperación y alcanza su máximo en $111 min$ de irradiación. En este caso la señal representa el 84 % de la intensidad inicial. Los mayores tiempos de exposición ($231 min$ y $471 min$) producen una disminución en la emisión de aproximadamente un 75 %. La incertidumbre asociada es del 13%.

La Figura 3.21 ilustra el cambio en la intensidad de la excitación, los valores correspondientes se obtienen a partir del espectro de excitación con

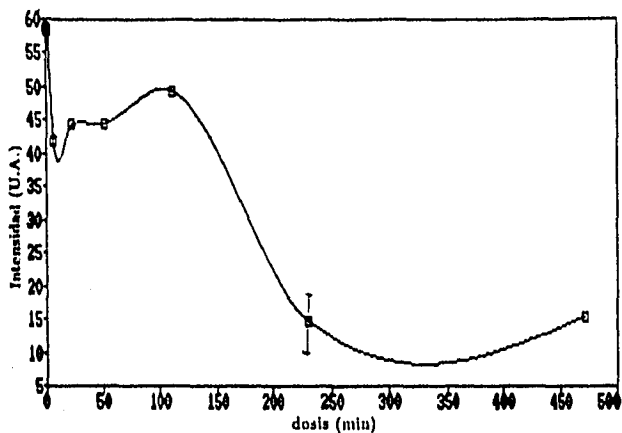


Figura 3.20.E. Comportamiento de la emisión como función de la dosis para $\lambda_{ex} = 400nm$ y máximo en $590nm$.

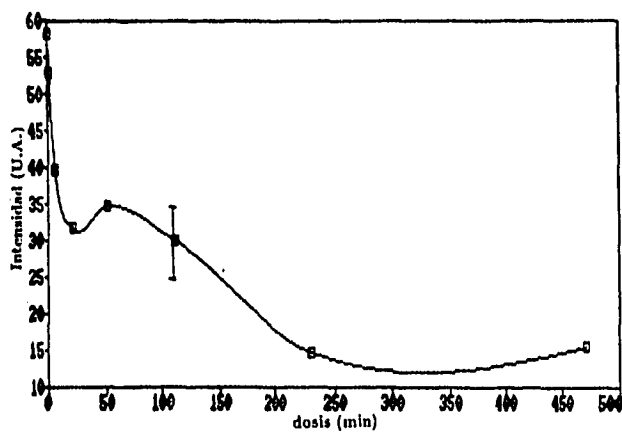


Figura 3.21.E. Evolución de la excitación como función de la dosis para $\lambda_{em} = 600nm$ y máximo en $550nm$.

$\lambda_{em}=600\text{ nm}$ y máximo en 550 nm . Para los tiempos cortos de exposición se observa un decaimiento en la señal de alrededor del 46 % con respecto a la del espectro del gel sin irradiar. Para 51 min de exposición la intensidad aumenta, representando el 60 % de la señal inicial. A continuación se aprecia que la intensidad decrece, una vez más, para 231 min y 471 min de exposición. La excitación llega a representar aproximadamente el 25 % del valor inicial (muestra sin irradiar). El comportamiento en ambas figuras es muy similar. La incertidumbre es del 14 %.

Radiación UV

Para la muestra irradiada con el láser de nitrógeno (pulsos de radiación ultravioleta) tampoco se observó cambio alguno en la absorción. Se hizo el seguimiento de la emisión y la excitación.

En la Figura 3.22 se muestra el comportamiento de la intensidad de la emisión para $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$ con máximo en 580 nm . La intensidad de la emisión está dada como función de la energía depositada en la muestra a través de los pulsos del láser de nitrógeno. Este comportamiento se ajustó,

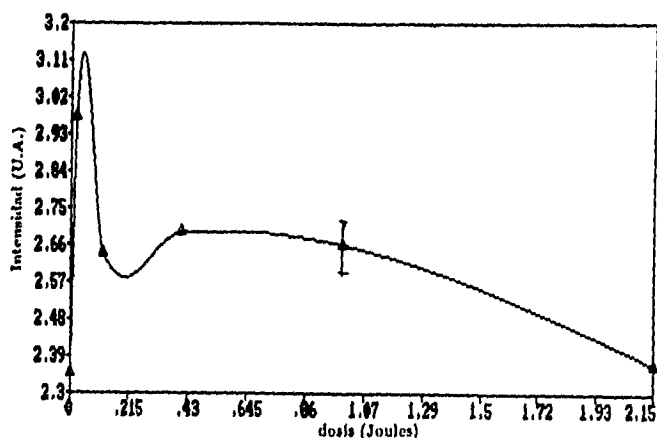


Figura 3.22.E. Comportamiento de la emisión como función de la dosis para $\lambda_{ex} = 400\text{ nm}$ y máximo en 580 nm .

para dosis pequeñas, por una curva Lorentziana, los parámetros de ajuste se presentan en el anexo 1. La emisión muestra un crecimiento para bajas energías, y el máximo representa un aumento de cerca del 27 % con respecto

a la intensidad de la emisión para el gel sin irradiar. El incremento en la energía depositada está asociado a una disminución en la intensidad, que llega a ser casi del mismo valor que la señal del espectro inicial (0 J). La incertidumbre correspondiente resultó ser del 17 %.

En la Figura 3.23 se ilustra la evolución de la intensidad de la excitación para el espectro obtenido con $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$ y máximo en 550 nm , como función de la energía depositada en la muestra. El comportamiento se ajustó por una curva Lorentziana. Para bajas energías, la intensidad de la excitación se incrementa hasta alcanzar un máximo, que representa un aumento del 90% con respecto a la intensidad del gel sin irradiar. Para mayores energías la señal cae, y llega a ser tan sólo un 11 % mayor que la intensidad de la excitación que se obtiene del espectro inicial (0J). La incertidumbre asociada es del 15 %.

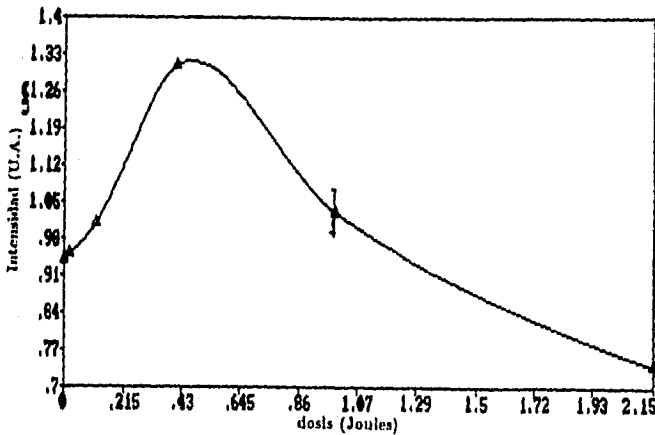


Figura 3.23.E. Evolución de la excitación como función de la dosis para $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$ y máximo en 550 nm .

3.2 Análisis.

El primer resultado importante de este trabajo está relacionado con la estructura de un colorante orgánico y sus propiedades ópticas.

Como se había mencionado en la Introducción, la mayoría de los colorantes orgánicos fluorescentes se caracterizan por una gran rigidez en su estructura que evita la pérdida de energía de los estados excitados por vibraciones torcionales de la molécula. El ejemplo clásico es el de la fluoresceína que presenta alta fluorescencia. En contraste, la fenolftaleína no muestra fluorescencia porque en este compuesto los estados excitados pierden energía por conversión interna (vibraciones de los anillos de benceno), proceso que no se presenta en la fluoresceína debido al puente entre los dos anillos aromáticos (Figura 3.24).^[2]

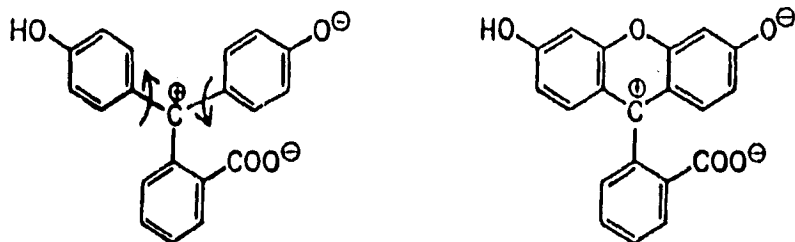


Figura 3.24. Estructura de las moléculas de fenolftaleína y de fluoresceína.^[2]

En los experimentos realizados se pone de manifiesto este hecho, y tanto el Rojo de Metilo como el Azul de Bromofenol no exhiben luminiscencia a temperatura ambiente. Por otra parte la Eosina y el Azul de Timol sí muestran emisión bajo las mismas condiciones. Si se observa la estructura de cada una de las moléculas que constituyen a estos colorantes es evidente que el Rojo de Metilo (Figura 1.10) y el Azul de Bromofenol (Figura 1.11) están formados por moléculas *abiertas*, i.e., no tienen un puente entre los anillos de benceno, permitiendo con ello que la energía absorbida se pierda a través de vibraciones. Con esta explicación no resulta extraño que este par de colorantes no presenten luminiscencia a temperatura ambiente. Cuando el gel contaminado con Rojo de Metilo es llevado a 77 K (temperatura de

nitrógeno líquido) la probabilidad de que la molécula rote o vibre se reduce, de modo que la energía absorbida no se pierde mediante transiciones no radiativas, y el colorante luminesce.

La Eosina (Figura 1.13) y el Azul de Timol (Figura 1.12) están constituidos por moléculas rígidas (anillos aromáticos cerrados por puentes). En estos colorantes no hay pérdida de la energía de los estados excitados por conversión interna, y por ello se observa luminiscencia a temperatura ambiente.

Un resultado que no obedece a patrones de comportamiento como el grueso de los obtenidos, está relacionado con el incremento de la banda de 275 nm del gel contaminado con Azul de Timol. En la literatura se hace referencia a ella y se relaciona con la generación de centros de color E' , asociados al óxido de silicio. En este caso resulta comprensible el aumento en la intensidad de la absorción, pues al igual que otros centros producidos por radiación ionizante, éstos deben ir incrementándose conforme el tiempo de exposición a rayos X es mayor.^[36]

El resto de los resultados obtenidos puede agruparse en tres casos:

1. decaimiento en la señal
2. incremento y decaimiento en la señal
3. comportamiento oscilatorio en la señal

1) El decaimiento en la señal debido a la exposición de la muestra a la irradiación ionizante, se puede explicar a partir de la degradación (ruptura de enlaces) que sufren las moléculas orgánicas por la irradiación.

2) El incremento inicial puede ser considerado de la siguiente manera. Al llegar los fotones de radiación a la muestra, se encuentran con muchas moléculas de la superficie en estado no excitado. Estos fotones empiezan a interactuar con las moléculas, excitándolas. A medida que se incrementa el tiempo de exposición, las moléculas de la primera capa se activan rápidamente, pero también se degradan, (se ha observado que son los electrones altamente deslocalizados los que intervienen principalmente en el proceso de absorción, y por lo tanto son fáciles de arrancar de los enlaces que mantienen juntos a los átomos). Conforme 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 las moléculas en el interior que en la superficie y por lo tanto se observa un incremento en la señal. Con el paso del

tiempo estas moléculas se degradan (por rompimiento de enlaces) y ya no pueden ser activadas por los fotones con que se irradian. Es en este momento que se observa un decaimiento en la señal de emisión. En la Figura 3.25 se esquematiza este mecanismo.

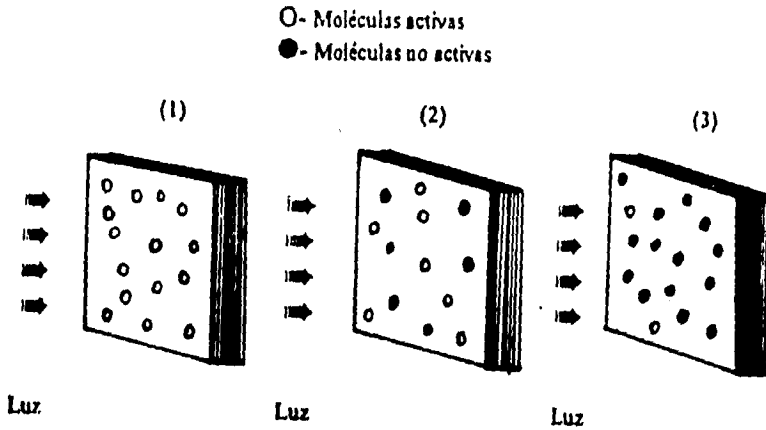


Figura 3.25. Degradación de las moléculas de colorante por la interacción con la radiación ionizante.

3) Las oscilaciones observadas, se pueden explicar en términos de mecanismos de llenado y vaciado de estados de triplete de las moléculas. Las moléculas al ser irradiadas se excitan, mandando electrones a estados excitados de singulete, algunos de ellos caerán a estados excitados de triplete por cruzamiento en el sistema (procesos no radiativos), otros más se perderán debido al rompimiento de enlaces causado por la irradiación, y el resto regresará al estado base (con la salvedad de que el número de electrones será menor). A medida que transcurre el tiempo de irradiación (incremento en la dosis o en la energía depositada en la muestra), habrá menor cantidad de electrones que puedan ser llevados a los niveles excitados de singulete, en este momento se observa un decaimiento en la señal de emisión, dado que participan menos electrones en el proceso. Los electrones que quedan en el estado de triplete, eventualmente decaerán al estado base mediante procesos no radiativos (cruzamiento en el sistema), aumentando de nuevo la población del estado base, permitiendo con ello observar una recuperación en el mate-

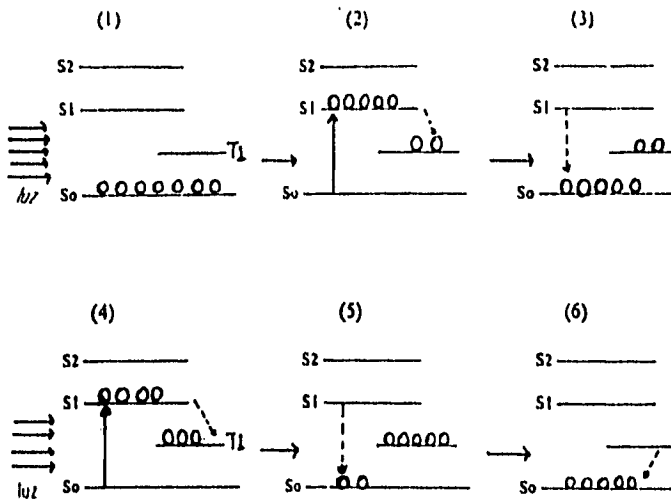


Figura 3.26. Proceso de llenado y vaciado de los estados de triplete.

rial en forma de máximos sucesivos. Este proceso se representa en la Figura 3.26.

La absorción de luz en los colorantes ha sido explicado en la parte correspondiente a los resultados. Todas las bandas de absorción están asociadas a transiciones de electrones π a estados excitados de singulete. Cuanto menor es la longitud de onda del máximo de la banda, mayor es el estado de singulete. En los colorantes que muestran luminiscencia se observa el corrimiento de Stokes del espectro de emisión hacia mayores longitudes de onda respecto a la banda de absorción de mayor longitud de onda. Esto indica que los electrones en estados excitados de mayor energía decaen por conversión interna al menor estado excitado de singulete (transiciones no radiativas) y de allí en forma radiativa al estado base.

En la Figura 3.27 se muestran el diagrama de los niveles electrónicos del Rojo de Metilo encapsulado en la matriz de óxido de silicio, construido a partir de los espectros de absorción y luminiscencia. En él está indicada la transición $S_0 \rightarrow S_1$ que puede ser alcanzado por la absorción de luz verde (490 nm a 560 nm). Las transiciones electrónicas causadas por la absorción (emisión) de fotones, se indican por flechas continuas, en tanto que las transiciones no radiativas (conversión interna) están representadas por flechas quebradas. De la misma manera en que se esboza el diagrama de niveles

electrónicos para el gel SiO_2 :Rojo de Metilo, se puede construir, para cada uno de los geles, su correspondiente diagrama.

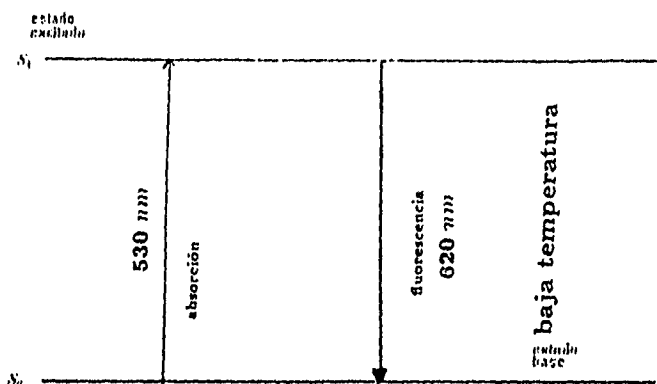


Figura 3.27. Diagrama de niveles electrónicos del Rojo de Metilo encapsulado en el gel.

En la figura 3.28 se muestra el diagrama que corresponde al gel contaminado con Azul de Bromofenol. Este colorante encapsulado en la matriz alcanza su único estado excitado (S_1) al absorber luz azul (entre 425 nm y 490 nm), y no presenta transiciones radiativas.

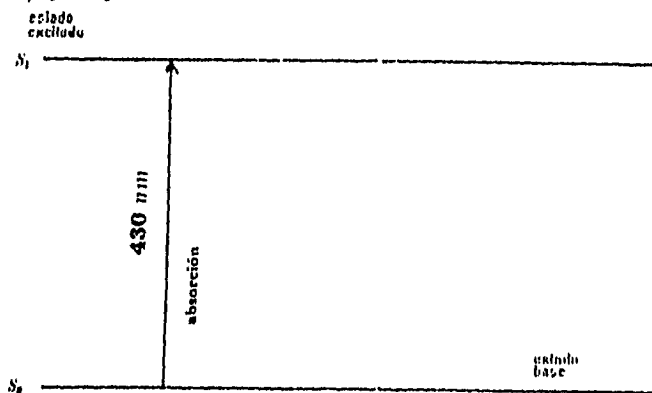


Figura 3.28. Diagrama de niveles electrónicos del Azul de Bromofenol encapsulado en el gel.

La Figura 3.29 representa el diagrama de niveles electrónicos para el gel SiO_2 :Azul de Timol. El estado excitado S_1 se alcanza cuando absorbe luz verde, los estados S_2 y S_3 están relacionados con la absorción de luz ultravioleta. La emisión se da del estado S_1 al estado S_0 .

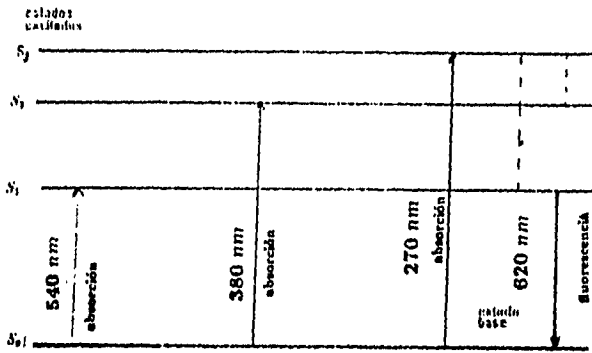


Figura 3.29. Diagrama de niveles electrónicos del Azul de Timol encapsulado en el gel.

La Figura 3.30 es el diagrama del gel SiO_2 :Eosina. Los niveles excitados S_1 , S_2 y S_3 se alcanzan al absorber luz verde, violeta (400 nm a 425 nm) y ultravioleta, respectivamente. La emisión está relacionada con la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

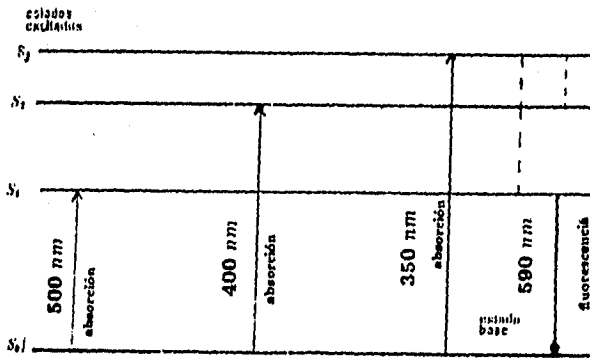


Figura 3.30. Diagrama de niveles electrónicos de la Eosina en el gel.

Los mayores estados excitados de singuleto son extremadamente inestables, por lo cual regresan al primer estado excitado en aproximadamente 10^{-10} seg. de modo que sólo se observa la fluorescencia asociada a la transición $S_1 \rightarrow S_0$.

Con relación a los resultados obtenidos para los espectros en el infrarrojo es necesario decir algunas cosas.

Los datos que se desprenden del análisis de los espectros *no son concluyentes*, en el sentido de aclarar que ocurre con las moléculas de los colorantes estudiados. Sí bien es cierto que a partir de ellos se puede decir que hay modificaciones en los anillos aromáticos, no se puede establecer con mayor exactitud que parte de éstos es la más afectada por la exposición a rayos X. Un obstáculo para que los datos sean más concluyentes, se encuentra en las dificultades que hay para la obtención de buenos espectros, es decir, de espectros que pongan de manifiesto las bandas asociadas al colorante. En general lo que se observa es una estructura en la que predominan las bandas del solvente o de la matriz de óxido de silicio, las cuales *ocultan* a aquellas que son representativas del colorante. En fin, un reto para los futuros experimentos es perfeccionar la técnica para que, sin perder al conjunto de los constituyentes del gel, se pueda determinar con toda precisión que enlaces de los colorantes son los más afectados por la radiación ionizante.

Antes de presentar las conclusiones es conveniente plantear como se puede dar continuidad a este trabajo. En primer término es necesario hacer experimentos en donde todas las partes del proceso se realicen a baja temperatura, desde la irradiación hasta la obtención de los espectros. Se requiere perfeccionar los experimentos en el infrarrojo para determinar con mayor precisión cuales son los enlaces que se afectan en mayor grado por la irradiación. Un aspecto muy interesante es exponer los colorantes a fuentes de luz láser que correspondan a las longitudes de onda de sus máximos de absorción, para cuantificar el daño que sufren. Finalmente se requiere ampliar la gama de colorantes estudiados mediante este tipo de experimentos para hacer comparaciones de su comportamiento debido a su interacción con radiación ionizante.

3.3 Conclusiones.

- En este trabajo se introdujeron diferentes colorantes orgánicos en una matriz inorgánica por el método sol-gel. Los colorantes conservaron sus propiedades ópticas con respecto a las que presentan en solución.
- El comportamiento de las propiedades ópticas de los colorantes estudiados pueden ser bien ajustadas por una curva Lorentziana en unos casos y en otros por una curva exponencial.
- Para los colorantes irradiados con rayos X y electrones se observó un decaimiento exponencial en la absorción de manera similar a la reportada en la literatura para los colorantes en geles de SiO_2 . Este decaimiento puede ser explicado a partir de la modificación que sufre la molécula al interactuar con la radiación.
- Se encontraron tiempos de exposición particulares para los cuales se observa, contrariamente al comportamiento de la absorción, un incremento en la emisión de los colorantes que presentan luminiscencia a temperatura ambiente.
- Se comprobó la importancia que tiene la estructura de la molécula del colorante en las transiciones involucradas en la misma. Para el Rojo de Metilo y Azul de Bromofenol no está presente la luminiscencia a temperatura ambiente. Su estructura poco rígida permite transiciones no radiativas por conversión interna. La energía de los estados excitados se pierde por vibraciones torsionales de la molécula (vibraciones de los anillos de benceno).
- La luminiscencia a baja temperatura en el Rojo de Metilo indica que se han inhibido las transiciones no radiativas. La baja temperatura impide que la molécula vibre, y así las transiciones radiativas se ponen de manifiesto. Al igual que los colorantes que presentan luminiscencia a temperatura ambiente, la intensidad de la emisión en el Rojo de Metilo muestra un máximo para un tiempo dado de exposición a rayos X.
- El estudio en el infrarrojo muestra que los rayos X afectan a los enlaces de los anillos aromáticos para el Rojo de Metilo.

- El decaimiento general observado en algunas bandas se explica en términos de la modificación estructural que sufren los colorantes al ser irradiados. Los máximos se pueden explicar con el llenado y vaciado del estado de triplete.

Anexo 1.

Figura	Banda	Ajuste $\alpha(t) = \alpha_0 e^{-kt}$
3.2	530 nm absorción	$\alpha_0 = 41.70 \quad k = 2.49 \times 10^{-3}$

Tabla A.1. Parámetros de ajuste para el gel SiO_2 : Rojo de Metilo; t representa el tiempo de exposición a rayos X.

Figura	Banda	Ajuste $\alpha(t) = \alpha_0 e^{-kt}$
3.9	430 nm absorción	$\alpha_0 = 9.45 \quad k = 2.75 \times 10^{-3}$

Tabla A.2. Parámetros de ajuste para el gel SiO_2 : Azul de Bromofenol; t representa el tiempo de exposición a rayos X.

Figura	Banda	Ajuste $\alpha(t) = \alpha_0 e^{-kt}$ $\alpha(t) = mt + b$ $\alpha(t) = \frac{a}{1+c(t-d)^2}$
3.12	540 nm absorción	$\alpha_0 = 14.57 \quad k = 2.26 \times 10^{-3}$
	380 nm absorción	$\alpha_0 = 8.17 \quad k = 2.60 \times 10^{-3}$
3.13	270 nm absorción	$m = 4.30 \quad b = 2.08$
3.14	620 nm emisión	$a = 14.70 \quad c = 6.00 \times 10^{-5} \quad d = 155.04$

Tabla A.3. Parámetros de ajuste para el gel SiO_2 : Azul de Timol; t representa el tiempo de exposición a rayos X.

Figura	Banda	Ajuste $\alpha(D) = \alpha_0 e^{-kD}$ $\alpha(E) = \frac{a}{1+c(E-d)^2}$
3.17	400 nm absorción	$\alpha_0 = 6.63 \quad k = 1.62 \times 10^{-2}$
	350 nm absorción	$\alpha_0 = 9.56 \quad k = 1.79 \times 10^{-2}$
3.22	580 nm emisión	$a = 14.85 \quad c = 277.78 \quad d = 0.05$
3.23	550 nm excitación	$a = 12.10 \quad c = 11.90 \quad d = 0.41$

Tabla A.4. Parámetros de ajuste para el gel SiO_2 : Eosina; D representa la dosis en Mrad y E la energía en J.

Referencias.

1. Zink J.I., Dunn B.S., *J. of the Ceram. Soc. of Japan* **99**, [10] 878-893 (1991).
2. Zollinger H. *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH, Weinheim (1991).
3. Dunn B., Zink J.I., *J. Matter Chem.* **1**, 903-913 (1991).
4. Duarte F.J. *Dye Lasers Principles: With Applications*. Academic Press, Inc., Boston. (1990).
5. Griffiths J. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press Inc., NY. (1976).
6. McLaren K. *The Colour Science of Dyes and Pigments*. Adam Hilger Ltd., Bristol (1983).
7. Schäfer F.P., Drexhage K.H., Hänsch T.W., Ippen E.P. *Dye Lasers*. Springer Verlag, Berlin (1973).
8. Nobel P.S. *Biophysical plant physiology and ecology*. W.H. Freeman, San Fco., California (1983).
9. Krasovitskii B.M., Bolotin B.M. *Organic Luminescent Materials*. VCH, Weinheim. (1988)
10. Vogel A. *Elementary Practical Organic Chemistry 1: Preparations*. 3^a ed., Longman, London. (1980).
11. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 73^a ed., CRC Press, Florida. (1992).
12. Streitwieser A., Heathcock C. *Química Orgánica*. 3^a ed., McGraw Hill, México D.F. (1990).

13. Brewster R.Q. *Organic Chemistry*. Prentice-Hall, NY. (1948).
14. Beyer H., Walter W. *Manual de Química Orgánica*. 19ª ed., Reverté, Barcelona. (1987).
15. Cable M., Parker J.M. *High Performance Glasses*. Blackie, Glasgow. (1992).
16. Brinker C., Sherer G.W. *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, Boston (1991).
17. Guglielmi M., Carturan G., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 16-30 (1988).
18. Scholze H. *Glass: Nature, Structure and Properties*. Springer Verlag, NY. (1991).
19. Mizuno T., Nagata H. Manabe S., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 236-240 (1988).
20. Scherer W., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 77-92 (1988).
21. Mackenzie J.D., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 162-168 (1988).
22. Brinker C.J., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 31-50 (1988).
23. Ulrich D.R., *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 174-193 (1988).
24. Kawaguchi T. [et al.], *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 220-225 (1988).
25. Attix F.H. *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*. John Wiley & Sons, NY. (1986).
26. Zárate M.A. *Medición de la Radiación Ambiental γ en el D.F. Utilizando dosímetros termoluminiscentes*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM. (1994).
27. Rickards C.R., Camaras R.R. *Las Radiaciones: II. El manejo de las radiaciones nucleares*. Colección la ciencia desde México vol.94, Fondo de Cultura Económica, México D.F. (1991).
28. Brandan S.M. *La Radiación*. SEP-UNAM., México D.F. (1986).

29. García M.J. *Efectos de la Irradiación X en Halogenuros Alcalinos con Impurezas Divalentes*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM. (1983).
30. Morcillo R.J. *Espectroscopía Infrarroja*. OEA, Monografía no. 12. Washington, D.C. (1974).
31. Smith L.A. *Applied Infrared Spectroscopy*. John Wiley & Sons., NY. (1979).
32. Schulz B., [et al.] *Espectroscopía Infrarroja*. Universidad de Guadalajara, (1993).
33. Vázquez M., [et al.] *Manual de Operación y Mantenimiento del Acelerador Van de Graaff para Electrones (2 MeV)*. Reporte Interno, IFUNAM. (1992).
34. Meyer B. *Low Temperature Spectroscopy*. American Elsevier Publishing Company, Inc., NY. (1971).
35. Charlton A., Mackinnie J.T., Meneses N., King T.A., *J. Mod. Opt.* **39**, 1517-1523 (1992).
36. Guglielmi M., Barboux P., *Rad. Effects and Defects in Solids*, **134**, 31-37 (1995).
37. Pouxviel J.C., Parvaneh S., Knobbe E.T., Dunn B., *Solid State Ionics*, **32/33**, 646 (1989).