

00362  
4  
21



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"Investigación óptica de geles de  $\text{SiO}_2$ :clorofila  
y  $\text{SiO}_2$ :RB irradiados con partículas  $^4\text{He}$  y los  
2o y 3er armónicos de un láser de YAG:Nd".**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(FISICA)**

**P R E S E N T A :**

**EDGAR RAMIREZ JARAMILLO**

**Director de Tesis: Dr. Jorge Alfonso García Macedo**

**MEXICO, D.F.**

**JUNIO 1997**

**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.

## *AGRADECIMIENTOS.*

*Quiero agradecer profundamente al Dr. Jorge García Macedo por todo su apoyo, dedicación y entusiasmo brindado durante este trabajo y a lo largo de mis estudios, primero en la Licenciatura y ahora en el Posgrado.*

*A mis sinodales, los Doctores Jorge Rickards, Roberto Ortega, Carlos Villareal, Salvador Cuevas, Gerardo Vázquez y Eduardo Andrade por sus atinados comentarios que han enriquecido este trabajo .*

*A mis hermanos Luz Angelica, José Ricardo, José Edmundo, José Alberto y José Manuel por su apoyo y amistad sincera.*

*Al Instituto de Física y el Centro de Instrumentos de la UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.*

*A CONACyT y Fundación UNAM por el apoyo brindado durante mis estudios de Maestría.*

*A mis amigos Omar, Edgar, Marco Antonio, José Luis, Eduardo y todos los demás que se me escapan, a todos ellos muchas gracias.*

*Un agradecimiento especial al Dr. Carlos Lira Galeana por todo el apoyo y confianza brindada en estos meses.*

*Quiero dedicar esta Tesis a mi madre Luz María por toda la ayuda, comprensión y amor brindados durante toda mi vida. Aunque a veces las cosas no salen como uno las desea, siempre se tendrá la oportunidad de mostrar que si se puede lograr lo que uno quiere, con un poco de comprensión y paciencia. Muchas gracias Mama por tu apoyo y consejos.*

*También quiero dedicar esta Tesis a mi novia Gabriela Zermeño y su bella familia por todo el apoyo y cariño que me han brindado durante todo este tiempo. Se que no los defraudare. Muchas gracias por todo.*

*A la memoria de mi Padre José Ramírez.....desde donde estes.*

## INDICE.

	<i>Página.</i>
<i>Presentación.....</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo I : Introducción y Antecedentes.</i>	
<i>1.1) Propiedades ópticas de los colorantes orgánicos.....</i>	<i>3</i>
<i>1.2) Moléculas orgánicas.....</i>	<i>5</i>
<i>1.3) Niveles de energía moleculares.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4) Síntesis de vidrios sol-gel.....</i>	<i>11</i>
<i>Capítulo II : Método y técnicas experimentales.</i>	
<i>2.1) Preparación de las muestras.....</i>	<i>14</i>
<i>2.2) Seguimiento en absorción óptica y luminiscencia.....</i>	<i>15</i>
<i>Capítulo III : Resultados y discusión.</i>	
<i>3.1) Resultados.</i>	
<i>3.1.1) Clorofila A.....</i>	<i>19</i>
<i>3.1.2) Rodamina B.....</i>	<i>34</i>
<i>3.2) Discusión.....</i>	<i>56</i>
<i>Capítulo IV : Conclusiones.....</i>	<i>61</i>
<i>Bibliografía.....</i>	<i>64</i>
<i>Anexo I.....</i>	<i>66</i>
<i>Anexo II.....</i>	<i>67</i>

## **PRESENTACIÓN.**

*A lo largo de los últimos años, diversos grupos de investigación en el mundo, han realizado un importante número de investigaciones en el área de las propiedades ópticas de vidrios sol-gel contaminados con colorantes orgánicos. El estudio de este tipo de materiales ha dado lugar al desarrollo de importantes ramas de investigación que comprenden estudios espectroscópicos de estos vidrios, el aislamiento fotoquímico de la matriz, el estudio del efecto del solvente químico en las propiedades de luminiscencia y el desarrollo de láseres, en particular láseres entonables de estado sólido [1].*

*Los procesos sol-gel, permiten preparar sólidos inorgánicos a partir de reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos, por ejemplo tetrametoxisilano ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ; TMOS), o tetraetoxisilano ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; TEOS). Estas reacciones conducen a la formación de un gel que puede ser secado a bajas temperaturas ( $\cong 60^\circ\text{C}$ ) para producir un material amorfo (xerogel) con diámetro de poro del orden de nanómetros.*

*Como se sabe, todo organismo en la naturaleza esta expuesto de forma directa e indirecta a las radiaciones ionizantes. Desafortunadamente, es muy difícil estudiar directamente los efectos que estas causan sobre los organismos. Con el proceso sol-gel es posible preparar materiales en los cuales se puedan incorporar moléculas orgánicas tan importantes en la naturaleza como por ejemplo la clorofila, permitiendo estudiar de forma aislada los efectos que causa la radiación ionizante sobre ella.*

*En la actualidad, la incorporación de pigmentos orgánicos en matrices sol-gel, es un tema donde se realiza mucha investigación. Varias moléculas orgánicas han sido incorporadas en matrices sol-gel como sondas fotofísicas o fotoquímicas para obtener información estructural de los alrededores del colorante sobre una escala del orden de uno a varios nanómetros.*

*No obstante de que se ha podido estudiar un importante número de materiales sol-gel contaminados con colorantes orgánicos, existen aún cuestiones muy importantes que no han podido ser resueltas satisfactoriamente. Por ejemplo se conoce poco acerca de la naturaleza de la interacción entre las moléculas del colorante contaminante y las paredes de los poros de la matriz inorgánica huésped, o acerca de los parámetros que controlan la luminiscencia de las moléculas contaminantes, ya que un pigmento tiene un comportamiento muy diferente en un líquido que el*

**correspondiente comportamiento en un sólido, debido a cambios en movilidad, en reorientación, etc, y esto afecta de manera importante sus estados electrónicos. Otro aspecto importante es la sensibilidad que tienen los colorantes al entorno químico de la matriz, por lo que se pueden hacer estudios de polimerización, gelación y secado de geles, encaminados a realizar estudios más profundos sobre la química del proceso sol-gel.**

**En este trabajo de investigación, hemos estudiado los efectos que causa la irradiación ionizante de diferentes fuentes sobre las propiedades de absorción óptica y luminiscencia de la clorofila y rodamina B medidas en un vidrio sol-gel. Se ha visto que la preparación de estos materiales mediante el proceso sol-gel a temperatura ambiente incorporando la rodamina B ha tenido gran éxito, logrando obtener acción láser entonable a partir de estos materiales [2].**

**En el presente trabajo hemos podido profundizar un poco más sobre este tema, y a lo largo de más de tres años hemos obtenido resultados muy interesantes. Un hecho que resulta de gran importancia es la recuperación del color que tuvieron las muestras contaminadas con rodamina B después de aproximadamente ocho meses de haber sido irradiadas. Este fenómeno no ha podido ser explicado satisfactoriamente, por lo que queda abierto para seguir un estudio exhaustivo y profundo del mismo.**

**Este trabajo de investigación se ha dividido en tres partes. Una introducción donde se presentan una serie de antecedentes sobre el proceso sol-gel y las propiedades más generales de los colorantes orgánicos en general y de la rodamina B y la clorofila en particular, pues fueron estos colorantes los que se estudiaron.**

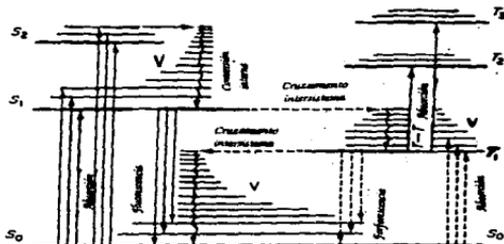
**Posteriormente se presentan los resultados experimentales obtenidos y se hace una discusión, comparando estos resultados con los obtenidos en trabajos anteriores. Así mismo se proponen algunos modelos matemáticos sencillos para ajustar los datos. En general, estos modelos son funciones de tipo decaimiento exponencial y Lorentziano.**

**Finalmente se presentan las conclusiones más importantes obtenidas en este trabajo**

**CAPÍTULO I:  
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.**

**1.1) Propiedades ópticas de los colorantes orgánicos.**

Las propiedades de absorción y emisión de los colorantes orgánicos han sido estudiadas durante muchos años. Para explicar brevemente estos mecanismos y como se relacionan con la acción láser, se utilizará el diagrama de niveles de energía de una molécula de colorante típico. Los llamados diagramas de Jablonski (figura 1.1).



**Fig. 1.1 Niveles electrónicos de un colorante orgánico.**

De acuerdo a la figura anterior, las líneas horizontales largas en \$S\_0, S\_1, T\_1\$, etc., denotan los estados electrónicos vibracionalmente relajados. Las líneas más cortas en cada conjunto representan las contrapartes vibracionalmente excitadas de las transiciones vibracionales que aparecen en los espectros de absorción y emisión. La V denota los niveles vibracionales. Las flechas sólidas indican procesos radiativos. Las flechas discontinuas denotan procesos no-radiativos. Las funciones de onda para dos electrones tienen la forma siguiente:

$$\begin{aligned} \Psi_s &= \{\psi_m(1)\psi_n(2) + \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\} \\ \Psi_{T,+1} &= \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\alpha(2)\} \\ \Psi_{T,0} &= \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\} \\ \Psi_{T,-1} &= \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\beta(1)\beta(2)\} \end{aligned}$$

donde  $\Psi_s$  es la función de onda singulete;  $\Psi_{T,-1}$ ,  $\Psi_{T_0}$ ,  $\Psi_{T,+1}$  son las funciones de onda del estado triplete; los números 1 y 2 se refieren a los electrones considerados; además  $\alpha(i) = 1/2$ , y  $\beta(i) = -1/2$  son las funciones de spin.

Al generalizar las funciones anteriores a funciones de onda para N electrones, se obtiene la imagen de los eigenestados de la molécula de colorante mostrada en la figura 1.1. Esta consiste en una escala de estados singulete  $S_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) conteniendo también al estado base  $S_0$ ; desplazados a energías ligeramente menores, se encuentran los estados electrónicos de triplete  $T_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ). La longitud de onda de absorción más grande es la de  $S_0$  a  $S_1$ . La siguiente banda de absorción es la de  $S_0$  a  $S_2$ , etc. Por otro lado, la absorción de  $S_0$  a  $T_1$  y viceversa es espín prohibida por reglas de selección, y sólo se puede efectuar mediante procesos no radiativos. De acuerdo a datos experimentales, se calcula que el tiempo de vida media del estado triplete es de aproximadamente  $1 \mu\text{seg.}$ , mientras que la del estado de singulete es de  $\text{Inseg.}$  Esto indica que si un electrón es excitado a un estado de triplete, permanecerá en este estado  $10^3$  veces más tiempo que en un estado excitado de singulete.

Como se mencionó anteriormente, el estado base electrónico de la molécula de un colorante es un estado  $S_0$  el cual incluye todo un intervalo de energías determinadas por los estados cuantizados vibracionales y rotacionales de la molécula. La diferencia de energía entre estados vibracionales vecinos es de aproximadamente  $1400$  a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ; el espaciamiento entre los niveles rotacionales es más pequeño. Los niveles rotacionales forman un continuo de estados entre los niveles vibracionales, por lo que es posible describir cada nivel electrónico de la molécula en términos de un continuo también. Las transiciones ópticas entre estos continuos da por resultado bandas de absorción y emisión anchas [16, 18].

Muchas de las moléculas orgánicas poseen un número par de electrones y además tienen capa cerrada en el estado base. La energía de excitación más baja de los estados electrónicos de estos compuestos es usualmente un estado de triplete  $T_1$ . La mayoría de las observaciones de los estados de triplete se han realizado en  $T_1$ , debido a que:

- (i)  $T_1$  es el único estado de triplete el cual se sabe que luminesce.
- (ii) la absorción  $T_1 \leftarrow S_0$  es el único proceso  $T_1 \leftarrow S_0$  normalmente encontrado en una región de absorptividad débil  $S_1 \leftarrow S_0$ , y el cual se puede investigar por simple espectrofotometría de absorción.
- (iii)  $T_1$  es el único estado de triplete el cual es metaestable.

Existe una interesante clase de moléculas cuyo estado base es un estado de triplete; entre estas moléculas se encuentran el oxígeno, metileno, y algunas otras moléculas orgánicas muy importantes [16, 17].

#### 1.2) Moléculas orgánicas.

La mayoría de las moléculas orgánicas de interés están caracterizadas por las siguientes propiedades [21]:

1) Tienen bandas de absorción muy intensas en el visible (en algunos casos, en el lejano infrarrojo).

2) La banda de la transición electrónica  $S_1 \leftarrow S_0$  es en general la más intensa. Usualmente esta seguida por dos o tres bandas electrónico-vibracionales, posiblemente la 0,1; 0,2 y la 0,3 según se muestra en la figura 1.2 para altas energías.

3) Las intensidades de las bandas electrónico-vibracionales decrece rápidamente con el desplazamiento desde la transición 0,0. De acuerdo a consideraciones de tipo Franck-Condon, las curvas de energía potencial de  $S_1$  y  $S_0$  son de forma similar.

4) El coeficiente de extinción de  $S_1$  indica que el tiempo de vida de la fluorescencia es de  $\approx 10^{-9}$  segundos. Debido a este tiempo de vida corto, se debe esperar que la fluorescencia se complete eficientemente con otros procesos los cuales decaen en forma no-radiativa a  $S_1$ . Por lo tanto todos los colorantes orgánicos fluorescen; aquellos que no fluorescen a temperatura ambiente, lo llegan a hacer cuando están metidos en matrices sólidas a bajas temperaturas.

5) La fluorescencia usualmente es un buen espejo del espectro de absorción de  $S_1 \leftarrow S_0$ , y el corrimiento de Stokes (es decir, corrimiento hacia el rojo) de la banda de fluorescencia relativa a la transición  $S_1 \leftarrow S_0$  es del orden de los  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

6) Los colorantes son usualmente dipolares y altamente polarizables. Debido a este hecho, tienden a asociarse o agregarse a altas concentraciones. Los colorantes monoméricos solo pueden ser estudiados a bajas concentraciones.

7) La agregación de las moléculas del colorante afecta significativamente las propiedades de la absorción, y afecta las propiedades de luminiscencia de forma más drástica.

8) La región de las transiciones  $S_1-T_1$  se encuentra entre los  $4500$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

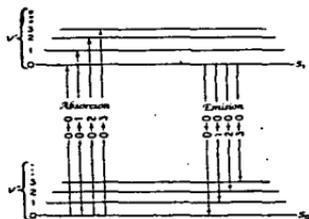
9) Muchos colorantes exhiben disminución de la fluorescencia por efectos térmicos (cruce de las parábolas del estado base y del estado excitado).

10) Si los colorantes no contienen ningún tipo de átomos pesados, el tiempo de vida de la fosforescencia en vidrios rígidos a  $77 \text{ }^\circ\text{K}$  es usualmente del orden de segundos.

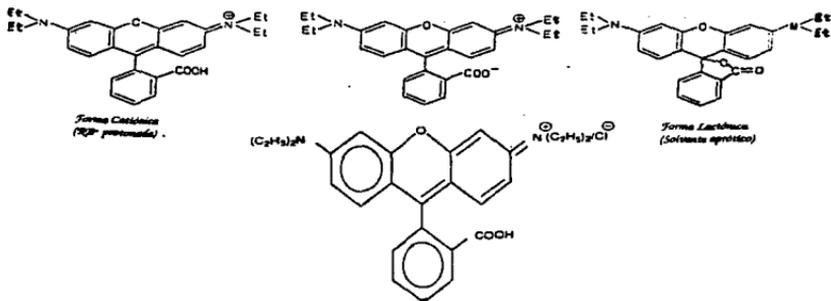
11) Las moléculas orgánicas generalmente presentan enlaces dobles conjugados, los enlaces sencillos son enlaces  $\sigma$  y los enlaces dobles constan de un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$  [16].

De especial interés en este trabajo son la clorofila y la rodamina B (rdB). A continuación se describe brevemente las principales características de estas moléculas orgánicas. En el caso de la rdB, este pigmento pertenece a la familia de los xantenos, la cual contiene un grupo carboxilo y un grupo cuaternario. Se ha utilizado frecuentemente en diferentes solventes como medio activo de emisión láser. Es por este motivo que las propiedades ópticas de la rdB son de gran importancia. Sin embargo las propiedades espectroscópicas de la rdB continúan siendo muy controvertidas.

En general, los cambios producidos en el espectro de absorción debidos al incremento de la concentración del pigmento se han explicado en las dos siguientes formas. Una manera establece que los cambios se deben a procesos de dimerización [5, 19], los cuales son notables en soluciones acuosas. La otra manera se atribuye a un cambio molecular de la rdB [9]. Esta teoría se basa en la reducción del pH producida cuando la concentración del pigmento se incrementa. En soluciones diluidas de rdB las formas monoméricas predominan, pero a altas concentraciones, aparecen agregados moleculares como dímeros debido a que la distancia de interacción entre las moléculas vecinas es pequeña y cada componente (monómero-dímero) se manifiesta en el espectro de absorción. Comúnmente la banda a la longitud de onda mayor se le asigna moléculas monoméricas, y la banda a longitudes de onda menores se le asigna las moléculas de dímeros. En la figura 1.3 se muestran las diferentes estructuras moleculares en las que puede aparecer la rdB [1, 8, 19].

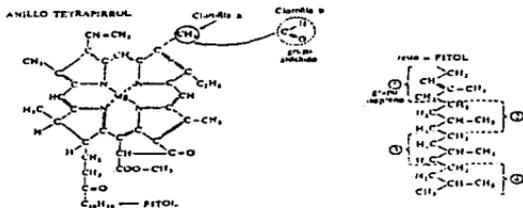


**Fig. 1.2** Transiciones electrónicas del tipo  $S_1 \leftarrow S_0$ .



**Fig. 1.3 Estructuras moleculares de la rodamina B.**

Por otro lado, la clorofila tipo A como se sabe, es un colorante natural conformado por sales de magnesio complejas hidrogenadas en la posición 7-8, con un anillo 6  $\gamma$ -etanon, y químicamente semejante a la sangre de los mamíferos [7]. Debido a la pobre estabilidad óptica que presenta la clorofila al ser incorporada en materiales inorgánicos, ésta no ha sido ampliamente estudiada, a pesar de sus potenciales aplicaciones, entre las cuales se encuentran los dispositivos en satélites artificiales como detectores de plankton [8], propiedades ópticas marinas, y sensores remotos para la detección de áreas verdes y distribución de biomasas, las cuales nunca han sido reportadas en la literatura [7, 9]. En la figura 1.4 se presenta la estructura molecular de la clorofila tipo A.



**Fig. 1.4 Molécula de clorofila tipo A.**

### 1.3) Niveles de energía moleculares.

Como es bien sabido, las moléculas son sistemas más complicados que los átomos, pues se componen de un gran número de electrones y núcleos, los cuales presentan una dinámica diferente. Para las moléculas que se consideran en este trabajo, se pueden evaluar los niveles de energía y las correspondientes funciones de onda como eigen-cantidades correspondientes al siguiente operador hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i>j} \sum_l \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>l} \sum_{s>t} \frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}} \dots\dots\dots(1)$$

donde los subíndices i y j se refieren a los electrones; los subíndices k y l se refieren a los núcleos;  $r_{ik}$  representa la separación electrón-núcleo,  $r_{ij}$  representa la separación electrón-electrón, y  $r_{kl}$  representa la separación núcleo-núcleo.  $Z_k$  es el número atómico del núcleo k. En la práctica resulta casi imposible realizar los cálculos correspondientes. Por lo tanto es necesario recurrir a métodos de aproximación para obtener la información requerida. A continuación se presentan algunos de los métodos más utilizados.

#### 1.3.1) Aproximación Born-Oppenheimer.

En esta aproximación, el hamiltoniano (ecuación 1) se separa en una parte electrónica  $H_e$ , y una parte nuclear  $H_N$ , en la siguiente forma:

$$H_e(q, Q) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{i>j} \sum_l \frac{e^2}{r_{ij}} \dots\dots\dots(2-a)$$

$$H_N(Q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\nabla_k^2}{M_k} + \sum_{k>l} \sum_{s>t} \frac{Z_k Z_l e^2}{r_{kl}} \dots\dots\dots(2-b)$$

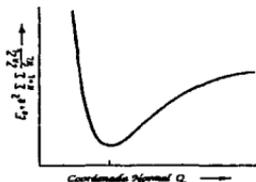
donde q y Q representan la colección de coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Los niveles de energía y las funciones de onda [ $E_e(Q)$  y  $\Psi_e(q, Q)$  respectivamente] correspondientes a  $H_e(q, Q)$ , son calculadas suponiendo que los núcleos son estacionarios.

Esta aproximación implica que el movimiento nuclear es lento relativo al movimiento de los electrones. La rapidez relativa de estos electrones está asociada con el hecho de que la masa de los electrones es mucho menor que la masa nuclear. Como una consecuencia de esto, se puede considerar que los electrones presentan un comportamiento cuasi-estacionario para cualquier

configuración nuclear. Por lo tanto  $E_e(Q)$  se puede evaluar para una configuración nuclear fija (es decir, al especificar los valores para los conjuntos del parámetro  $Q$  o de las distancias  $r_{kl}$ ) en la forma siguiente:

$$H_e(q, Q)\Psi_e(q, Q) = E_e(Q)\Psi_e(q, Q) \dots \dots \dots (3)$$

Las distancias  $r_{kl}$  pueden variar en una manera consistente de acuerdo a la simetría de algún modo vibracional simétrico de la molécula, por ejemplo el  $M$ -ésimo; por lo tanto, los niveles electrónicos y las funciones de onda pueden calcularse para diferentes valores de  $Q_M$ , donde  $Q_M$  es el conjunto de coordenadas nucleares, las cuales representan el desplazamiento del  $M$ -ésimo modo vibracional. La energía electrostática núcleo-núcleo para cualquier  $Q_M$  se suma a la energía electrónica para la misma  $Q_M$ , dando por resultado un típico diagrama de energías en una dimensión, como se muestra en la figura 1.5. En esta aproximación, las energías asociadas con los movimientos nucleares y electrónicos se pueden separar y el potencial que gobierna el movimiento del núcleo en el  $M$ -ésimo modo vibracional está esquematizado en la figura 1.5.



**Fig. 1.5** Representación esquemática de la energía potencial de interacción para el movimiento del núcleo en el  $M$ -ésimo modo vibracional.

Por lo tanto, la función de onda para la  $Q_M$  se puede escribir en la forma:

$$\Psi_{Ne}(q, Q_N) = \Theta_{Ne}(Q_N) \Psi_e(q, Q_N) \dots \dots \dots (4)$$

donde la función de onda electrónico-vibracional  $\Psi_e(q, Q_N)$  es un simple producto de una parte electrónica  $\Psi_e$ , funcionalmente dependiente del conjunto de variables electrónicas  $q$ , y variables nucleares  $Q_N$ , y una parte

nuclear  $\Theta_{Ne}$ , funcionalmente dependiente del conjunto  $Q_N$  únicamente. Por supuesto, un cálculo similar para cualquier conjunto arbitrario de coordenadas nucleares  $Q$ , dará por resultado una correspondiente  $\Psi_{Ne}(q, Q)$ . Finalmente, las energías electrónico-vibracionales y vibracionales se obtienen al resolver el problema utilizando el hamiltoniano siguiente:

$$[H_e(Q) + E_e(Q)]\Theta_{Ne}(Q) = E_{Ne}\Theta_{Ne}(Q) \dots \dots \dots (5)$$

La aproximación Born-Oppenheimer simplifica en gran medida los problemas moleculares, principalmente en el cálculo de la energía electrónica molecular.

1.3.2) La aproximación orbital.

Rescribimos  $H_e$  de la ecuación (2-a) en la siguiente forma:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_i u_i = \sum_i H_i \dots \dots \dots (6)$$

De aquí se puede ver que el hamiltoniano es una suma efectiva de operadores de energía para un electrón,  $H_i$ ; el concepto de orbital para un electrón en átomos, se puede utilizar también para moléculas. Los orbitales moleculares (OM), difieren de los orbitales atómicos (OA) en la naturaleza de multicentros que tienen los primeros.

El término de potencial  $u_i$  es el potencial que actúa sobre el electrón  $j$  debido a todos los otros electrones en la molécula, es decir:

$$\sum_i u_i = \sum_{i \neq j} \sum_k \frac{e^2}{r_{ij}} \dots \dots \dots (7)$$

La facilidad para la reducción de  $H_e$  a una suma de operadores de un electrón, depende principalmente de la posibilidad de restar un término de potencial para un sistema de muchos electrones como una suma efectiva de términos de energía para un solo electrón.

1.3.3) Aproximación LCAO.

En esta aproximación se hace la siguiente suposición respecto a la forma de las funciones de onda orbitales multicentradas: los orbitales moleculares (OM) son combinaciones lineales de los orbitales atómicos (OA)  $2p$ , localizados en los diversos centros nucleares, según se indica en la ecuación (8).

$$|\varphi_r\rangle = \sum_{\mu=1} C_{r\mu} |\chi_{\mu}\rangle \dots\dots\dots(8)$$

donde  $|\varphi_r\rangle$  es el r-ésimo OM de un conjunto de n OM, y donde  $|\chi_{\mu}\rangle$  es el  $2p_z$  OA en el  $\mu$ -ésimo centro nuclear. En esta aproximación, los coeficientes  $C_{r\mu}$  se evalúan al minimizar la integral variacional sobre el hamiltoniano para un electrón  $H_j$ . El resultado usual de dicho tratamiento variacional es el determinante secular:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \dots\dots\dots(9)$$

Las cantidades que aparecen en el determinante anterior se definen en la siguiente forma:

- i)  $\alpha \equiv \langle \chi_{\mu} | H_j | \chi_{\mu} \rangle$ , para cualquier  $\mu$ ; se le llama integral de Coulomb.
- ii)  $\beta \delta_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_{\mu} | H_j | \chi_{\nu} \rangle$ , donde  $\delta_{\mu\nu} = 1$  si  $\mu$  y  $\nu$  son centros atómicos muy cercanos, y  $\delta_{\mu\nu} = 0$  en cualquier otro caso (la integral de resonancia  $\beta$  es necesariamente cero).
- iii)  $S_{\mu\nu} \equiv \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$ , donde  $S_{\mu\nu} = 1$  si  $\mu$  y  $\nu$  son iguales (es decir, los  $|\chi\rangle$ 's son OA normalizados), y  $S_{\mu\nu} = 0$  en cualquier otro caso (se considera la aproximación de traslape cero entre los orbitales atómicos  $2p_z$  sobre centros consecutivos); la cantidad S es la integral de traslape.

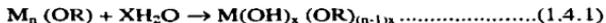
La solución de este determinante secular para las energías E, dará un número de energías igual a la dimensión del determinante; algunas de estas energías se pueden repetir (en este caso se tendrán orbitales degenerados) [16].

#### 1.4) Síntesis de vidrios sol-gel.

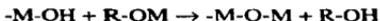
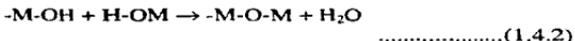
Básicamente el proceso sol-gel consiste en la síntesis de un polímero inorgánico por reacción química en solución a temperatura ambiente.

El proceso sol-gel más común para hacer vidrios o cerámicas, consiste en utilizar alcóxidos precursores, los cuales son miembros de una familia de

compuestos metalorgánicos, que tienen un ligando orgánico alcoxi (-OR), sujeto a un metal o átomo metaloide, por ejemplo TEOS:Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Los alcóxidos son precursores frecuentemente usados porque reaccionan con agua fácilmente. La reacción es llamada hidrólisis:



Aquí el ion OH es atacado por el átomo metálico M, liberando alcohol. R representa un protón u otro ligando. En principio, dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis podría completarse (todos los grupos OR son reemplazados por OH). Sin embargo, tan pronto comience la hidrólisis, se inicia casi inmediata y simultáneamente una serie de reacciones de condensación:



Durante la reacción de condensación se libera una molécula como agua o alcohol (R-OH). Las reacciones hidrólisis-condensación, continúan hasta construir moléculas largas formadas principalmente por silicio, hasta la formación de un gel. Este material es un sólido que puede formarse de soles (partículas con dimensiones coloidales) cuando las fuerzas de dispersión atractivas causan que ellas se adhieran de tal manera que formen una red, presentando una gran cantidad de poros llenados con líquido o vapor. Entonces el proceso de gelación se inicia con la formación de un agregado que crece hasta que se encuentra con otro, uniéndose a otras moléculas en forma simultánea [3, 5, 19].

La gelación puede ocurrir después de que un sol es vertido en un molde y en este caso es posible hacer objetos de la forma deseada y de una sola pieza (monolitos). Alternativamente la gelación puede ser inducida por evaporación rápida del solvente, como ocurre con la preparación de películas o fibras ópticas [12].

Además, el gel se puede secar mediante tratamientos térmicos (aumentando la temperatura), eliminando la fase líquida entre los poros. Cuando un gel "húmedo" se seca, aparecen en secuencia los siguientes fenómenos:

- i) Progresivo encogimiento y endurecimiento.
- ii) Fragmentación.

El conocimiento termodinámico y cinético de las ecuaciones 1.4.1 y 1.4.2 podría dar información respecto a los mecanismos y a partir de aquí, de las propiedades estructurales de los geles. Desgraciadamente, el proceso sol-gel depende de una gran cantidad de variables como son: solventes, concentración de reactantes, cantidad de agua, temperatura, catalizador, etc. Por lo tanto, debido a la complejidad de los mecanismos de reacción del proceso sol-gel, existen también serias desventajas al utilizar esta técnica, entre las cuales se pueden mencionar:

- 1) Encogimiento asociado con los procesos de gelación y de secado;
- 2) gran concentración de poros así como de grupos orgánicos residuales y de hidroxilos [11, 19].

## **CAPÍTULO II: MÉTODO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.**

El trabajo experimental de esta investigación se dividió en dos partes principalmente:

A) Preparación de las muestras, la cual comprende la síntesis de las pastillas de geles de  $\text{SiO}_2$ , así como el corte y pulido de las muestras utilizadas en los experimentos.

B) Seguimiento de la absorción óptica y luminiscencia. En esta etapa se describe la metodología seguida para irradiar las muestras y las técnicas de absorción óptica y luminiscencia empleadas para el estudio.

A continuación se describen estas dos etapas.

a) Preparación de las muestras.

La preparación de las muestras de geles de  $\text{SiO}_2$  se basó en el proceso sol-gel hasta su tercera etapa, pues no se densificaron las pastillas obtenidas. Se mezclaron los siguientes reactivos: TEOS, alcohol, agua y ácido fluorídrico (HF) en la proporción molar [ $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$ ] = [2:4:1]. Para las muestras contaminadas con clorofila, se prepararon muestras con dos concentraciones diferentes, una con 5 ml de clorofila disuelta en EtOH y la otra con 8 ml disuelta en el mismo solvente. La concentración exacta de clorofila agregada a la mezcla no se conoce, pues fue difícil cualificar la cantidad total extraída de la planta. En el caso de las muestras contaminadas con rodamina B, se prepararon también con dos concentraciones diferentes,  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  molar. Para este caso se mezclaron primero los reactivos TEOS, alcohol y agua, posteriormente se agregó la concentración correspondiente de colorante, y finalmente se agregó 0.5 ml de HF. La mezcla final se agitó por espacio de 10 minutos. Después de aproximadamente tres semanas de secado a temperatura ambiente, se obtuvieron las pastillas finales.

El volumen de las pastillas obtenidas llegó a ser de hasta aproximadamente la tercera parte del volumen inicial (en algunas ocasiones menos). Cuando la pastilla presentó una consistencia tal que al manipularse no se fracturara, entonces se cortaron pequeñas muestras de la pastilla, en caso contrario se dejó secar por más tiempo.

Después de haber cortado pequeñas muestras, se rebajaron con una lija de grano fino. Finalmente se pulieron con paño y un abrasivo adecuado hasta obtener un terminado tipo espejo en las caras de las muestras, garantizando además que la superficie quedará libre de impurezas, lo cual es necesario para obtener resultados confiables en los experimentos. De esta forma se

obtuvieron muestras con dimensiones aproximadas de  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ . Se estudiaron siete muestras de geles de  $\text{SiO}_2$  contaminadas con rodamina B a diferentes concentraciones, y tres muestras de geles contaminadas con clorofila tipo A. En la tabla I se resumen las características de estas muestras.

COLORANTE	CONCENTRACIÓN	FUENTE DE IRRADIACIÓN	ENERGÍA TOTAL DEPOSITADA (J)
rodamina B	$10^{(10^{-10} \text{ mol/cm}^3)}$ Mol $10^{-5}$ Mol	2o y 3o armónico láser YAG:Nd	447.44, 4.83 104.72, 15.82
clorofila A	5 ml 8 ml	Partículas $\alpha$ $^4\text{He}$	$2.24 \times 10^{14}$ $5.5 \times 10^{14}$

**Tabla I. Concentraciones y fuentes de irradiación utilizada en los experimentos.**

b) seguimiento por absorción óptica y luminiscencia.

Para la irradiación de las muestras contaminadas con clorofila se utilizaron partículas  $^4\text{He}$  mediante el acelerador Pelletron del Instituto de Física. Este acelerador estuvo trabajando con un haz de 3 MeV  $\text{He}^{2+}$ , y manteniendo una corriente de 150 nA durante todo el experimento. Se logró que el haz de partículas cubriera de forma homogénea toda la muestra.

Las muestras contaminadas con rodamina B se irradiaron con el 2o y 3er armónico de un láser de YAG:Nd del Centro de Instrumentos. Este es un láser pulsado Continuum Surelite II. Las especificaciones del láser se muestran en la tabla II.

LONGITUD DE ONDA	ENERGÍA/PULSO	POTENCIA PICO POR PULSO	DURACIÓN DEL PULSO
2o armónico (532 nm)	47.6 mJ (valor experimental)	250 Kw	6 ns
3er armónico (355 nm)	19.3 mJ (valor experimental)	250 Kw	6 ns

**Tabla II. Especificaciones del láser de YAG:Nd utilizado para la irradiación. La frecuencia de repetición de los pulsos fue de 10 Hz.**

La energía por pulso reportada para el láser de YAG:Nd se midió después de hacer pasar el haz por un sistema óptico.

Las técnicas experimentales utilizadas en estas investigaciones, como ya se ha mencionado anteriormente son la absorción óptica y la luminiscencia. A continuación, se describirán brevemente.

Para hacer un seguimiento del daño causado por la radiación en las moléculas orgánicas dentro de las muestras de geles, se empleó la absorción óptica. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra a estudiar. Esta técnica permite reconocer 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 [21, 22].

Se conoce que la intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia  $x$ , debido a la absorción, según la relación:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x} \dots\dots\dots(2.1)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda  $\lambda$  y de  $I_0$ , el cual representa la intensidad inicial del haz. Si la muestra tiene un espesor  $d$ , la ecuación 2.1 se puede expresar en la forma:

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

El haz transmitido por la muestra tendrá intensidad igual a:

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

donde  $R$  es el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia, la intensidad del haz transmitido será:

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

Haciendo el cociente entre las ecuaciones 2.4 y 2.3, se obtiene la relación:

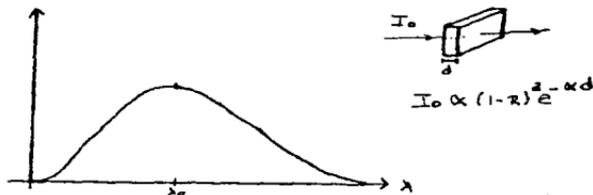
$$I_r/I_m = e^{\alpha(\lambda)d} \dots\dots\dots(2.5)$$

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental, lo que se conoce como densidad óptica (D.O.) la cual se define como:

$$D.O. = \log_{10}(I_0/I_m) = \alpha(\lambda)d \log_{10}(e) \dots\dots\dots(2.6)$$

La gráfica de la variación de D.O. con  $\lambda$ , es lo que se conoce como espectro de absorción de la muestra bajo estudio (fig. 2.1) [18]. De la ecuación 2.6 se puede expresar el coeficiente de absorción en la forma:

$$\alpha(\lambda) = D.O./d(0.43) \dots\dots\dots(2.7)$$



**Fig. 2.1 Espectro característico de absorción**

Las mediciones de absorción óptica se realizaron en un espectrofotómetro **Milton Roy** modelo Spectronic 3000 Array, el cual contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con una apertura de 2nm. Su intervalo de barrido es de 200 a 900 nm. La señal de salida se procesa por una computadora IBM compatible con MS-DOS mediante un software espectroscópico que permite diversas aplicaciones.

La luz de las lámparas (deuterio, de 200 a 555 nm y tungsteno, de 555 a 900 nm) pasa a través de la muestra y entra en el espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Esta enfoca la luz en una de las aberturas; una de ellas permite el paso de luz UV, en tanto que la otra permite el paso de luz visible siendo dispersada la luz por la posición fija de la rejilla. El arreglo del detector colecta la luz sobre dos intervalos de longitudes de onda: 200 a 550 nm y de 550 a 900 nm. Con esto se logra que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda, es decir, doblar la resolución de barrido. Al final se logra obtener una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo espectral.

La técnica de luminiscencia es complementaria a la de absorción óptica. Los espectros de emisión y excitación se tomaron en un fluorómetro **Perkin Elmer** modelo 650-10S, el cual tiene una lámpara de xenón de 150

watts; dos monocromadores que operan entre 220 y 830 nm con una incertidumbre de 2 nm; un fotomultiplicador tipo R928. El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión es de  $30^{\circ}$ , pues el haz directo transmitido satura al fotomultiplicador. La señal de salida es enviada 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  $\lambda_{exc}$ , que excita a la muestra, provocando fotoluminiscencia. De las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra, el monocromador de emisión selecciona una  $\lambda_{em}$ . 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 excitación.

Es importante hacer notar la siguiente situación. Al tomar los espectros, es necesario tener en cuenta el corrimiento de Stokes, el cual implica que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la correspondiente luz de excitación. Los espectros de emisión empiezan siempre en longitudes de onda mayores a la  $\lambda_{ex}$ , en tanto que los espectros de excitación siempre terminan en longitudes de onda menores a la de  $\lambda_{em}$ . [20, 21].

Antes de irradiar la muestra se tomaron los espectros iniciales de absorción y luminiscencia. Se obtuvo primero el espectro de absorción pues en este se identificaron las correspondientes bandas de absorción. Una vez identificadas se tomaron los respectivos espectros de emisión y excitación en el fluorómetro.

Para cuantificar la evolución del experimento, se midieron los tamaños relativos de los máximos en los espectros de absorción y luminiscencia, siempre manteniendo la misma escala en todas las lecturas y para cada una de las irradiaciones que se realizaron. Se graficaron estos valores como función de la energía depositada en la muestra. Así se obtuvieron gráficas de intensidad contra energía depositada (luminiscencia) y coeficiente de absorción  $\alpha$  contra energía depositada (absorción).

Cabe mencionar que en ambas técnicas experimentales se puso especial cuidado en colocar la muestra, siempre en la misma posición al momento de tomar los espectros correspondientes, garantizando con ello la reproducibilidad de las mediciones. De esta forma fue posible realizar las comparaciones necesarias de los resultados obtenidos.

## **Capítulo III: Resultados y discusión.**

### **3.1) Resultados.**

Se estudiaron muestras contaminadas con clorofila tipo A y rodamina B preparadas a diferentes concentraciones. A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo.

Para determinar la energía depositada en las muestras, se emplearon las especificaciones del láser. Se empleó una frecuencia de diez pulsos por segundo. La energía por pulso para cada longitud de onda es, en el caso del 2o armónico (532 nm) 47.6 mJ (valor medido experimentalmente; el valor dado en el manual es de 300 mJ a 10Hz). Para el 3er armónico (355 nm) 19.3 mJ (valor experimental. El valor reportado en el manual es de 100-150 mJ a 10Hz). Para hacer los cálculos correspondientes a la energía depositada en la muestra debido a la irradiación con el láser de YAG:Nd, se utilizó el valor de la energía determinado experimentalmente. En el caso de las partículas  $^4\text{He}$ , la cantidad de irradiación, medida en fluencia (partículas depositadas por  $\text{cm}^2$ ), se obtiene directamente del equipo.

#### **3.1.1) Clorofila.**

Con el fin de hacer más clara esta presentación de resultados, se mostrarán primero los resultados obtenidos para muestras con un volumen de 5 ml de clorofila. Posteriormente se tratarán los resultados correspondientes a las muestras con un volumen de 8 ml de clorofila. Una vez presentados los resultados para ambos volúmenes, se hará una discusión de los mismos. Siguiendo un procedimiento similar, se expondrán los resultados obtenidos con las muestras contaminadas con rodamina B.

En la tabla III se presentan las bandas de absorción y luminiscencia estudiadas para las muestras contaminadas con clorofila para diferentes volúmenes. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las bandas subrayadas. Las demás bandas presentan comportamientos similares a los discutidos aquí. Debemos repetir que no fue posible cuantificar la concentración de la clorofila en forma exacta pues no se cuenta con los datos sobre la cantidad molar extraída de la planta. Solo se conoce la cantidad de alcohol etílico en la que se disolvió la clorofila. Por tal motivo sólo se menciona el volumen utilizado de alcohol (con la clorofila).

VOLUMEN	ABSORCIÓN [NM]	EMISIÓN [NM]	EXCITACIÓN [NM]
5 ml	415, 520, 650	665, 720	415, 465, 520
8 ml	290, 420, 530, 570, 660	630, 665	420, 530, 570

**Tabla III. Bandas de absorción óptica y luminiscencia estudiadas para las muestras contaminadas con clorofila A.**

En la tabla anterior se pueden observar las bandas presentes en las muestras. En el caso de la absorción óptica, para las muestras con mayor volumen, se presentan bandas en los 290, 530 y 570 nm que no están presentes en las muestras con menor volumen. No se puede asegurar que la banda en los 290 nm corresponda a la clorofila, podría deberse a interacciones con la matriz. Por otro lado, las bandas en los 420 y 660 nm de las muestras con volúmenes mayores presentan un corrimiento de tipo hipsocrómico (hacia energías mayores, es decir longitudes de onda más cortas), pues estas mismas bandas aparecen en los 415 y 650 nm respectivamente en las muestras de menor volumen.

Para el caso de la emisión, las muestras con menor y mayor volumen presentan una banda en los 720 nm, aunque en las muestras con mayor volumen, dicha banda es mucho menos intensa. Por otro lado, en las muestras con mayor volumen está presente una banda en los 630 nm la cual no aparece en las muestras con menor volumen.

En el caso de la excitación, las muestras con menor volumen presentan una banda en los 465 nm que no esta presenta en las muestras con mayor volumen, y en estas muestras esta presente una banda en los 570 nm que no aparece en las muestras con menor volumen. Por otro lado, las bandas en los 420 y 530 nm de las muestras con mayor volumen presentan un corrimiento de tipo hipsocrómico respecto a las bandas en los 415 y 520 nm de las muestras con menor volumen. Cabe mencionar que estos corrimientos son muy pequeños, del orden de 10 a 15 nm, por lo que dichos corrimientos podrían ser a un traslape de las bandas en cada caso.

Las bandas de absorción reportadas en la literatura como características de la clorofila están en los 420 y 660 nm [15]. Por otro lado, las bandas que aparecen en los 530 y 570 nm no habían sido reportadas con anterioridad. Se tiene la seguridad de que estas bandas si pertenecen a la clorofila, pues aparecen en los espectros de absorción y excitación. Esto representa un resultado muy importante, pues utilizando estas técnicas de alta sensibilidad,

como lo son la absorción óptica y luminiscencia, se han podido localizar más bandas de absorción de la clorofila medidas en estos materiales sol-gel, y que no habían sido reportadas anteriormente.

**a) Resultados para las muestras con menor volumen de clorofila disuelta en alcohol (5 ml).**

En la figura 3.1 se presentan los espectros de absorción, emisión y excitación para fluencias diferentes (0, curvas a, b y c;  $0.24 \times 10^{14}$  curvas a', b' y c'). El espectro de absorción (línea continua), tiene bandas de absorción localizadas en los 415, 520 y 650 nm, señalando estas posiciones con flechas verticales en la figura. Para el espectro de emisión (trazos) excitando en los 415 nm, se observan dos bandas centradas en los 665 y 720 nm. En el espectro de excitación (puntos) se tienen bandas en los 415, 465 y 520 nm al detectar con una longitud de onda de 650 nm. En las siguientes figuras, las curvas discontinuas representan la curva de ajuste.

En la figura 3.2 se muestra la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 415 nm como función de la fluencia de iones en la muestra. Se observa un decaimiento en la señal de absorción, seguida por una recuperación parcial.

La figura 3.3 muestra el comportamiento de la intensidad de emisión para la banda en los 650 nm, como función de la fluencia. Se excita con una longitud de onda de 415 nm. Se observa un incremento inicial para pequeñas fluencias, seguido por un decaimiento. Este tipo de comportamiento también se observó en muestras irradiadas con otras fuentes, como por ejemplo rayos-x y luz UV [20]. Este incremento representa aproximadamente el 10% del valor inicial. Es importante hacer notar que a pesar de que las muestras fueron irradiadas con estas partículas  $^4\text{He}$ , las cuales son altamente energéticas, se puede observar este incremento en la señal. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo Lorentziano. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro de la misma figura y en el anexo I.

La figura 3.4 contiene la respuesta de la excitación, con una longitud de onda de emisión en los 650 nm. Se observa un incremento en la señal, seguido por un decaimiento en la banda de los 415 nm. Este incremento representa aproximadamente el 15% del valor inicial. Este resultado contrasta con el resultado presentado en la figura 3.2, donde se presenta el comportamiento de la absorción para la banda en los 415 nm. En este caso se observa un decaimiento en la señal. La banda en los 520 nm se mantiene aproximadamente constante a lo largo de la irradiación, sin presentar cambios significativos en su comportamiento.

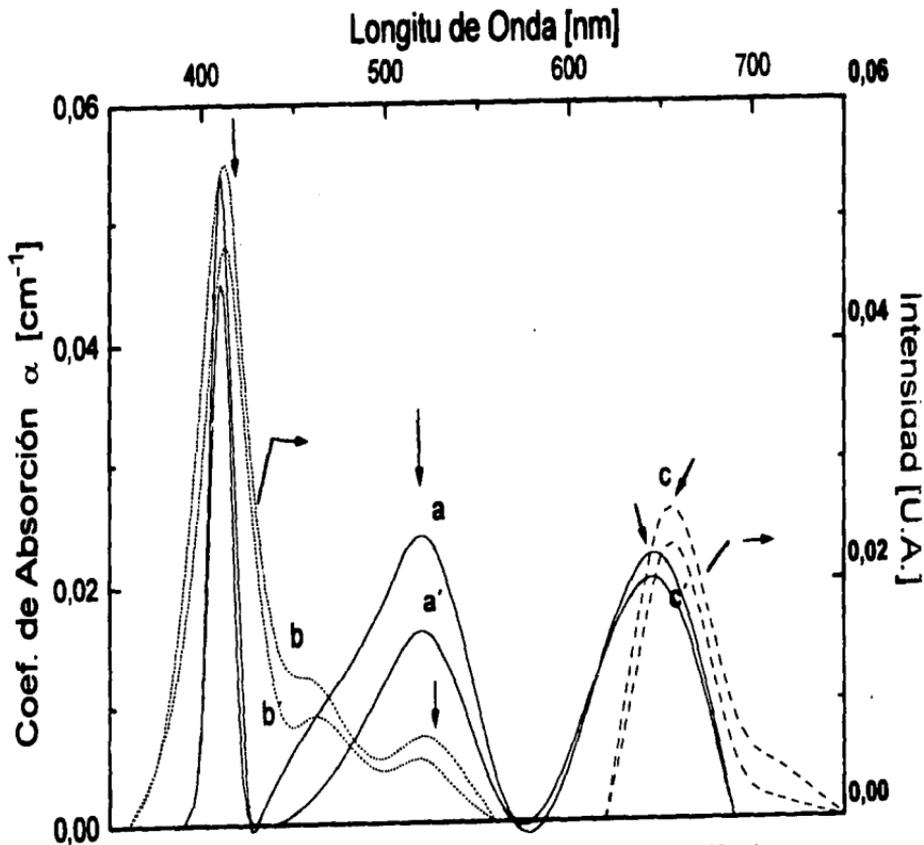


Fig. 3.1 Espectros de Absorción, emisión y excitación de la clorofila para diferentes dosis de irradiación.

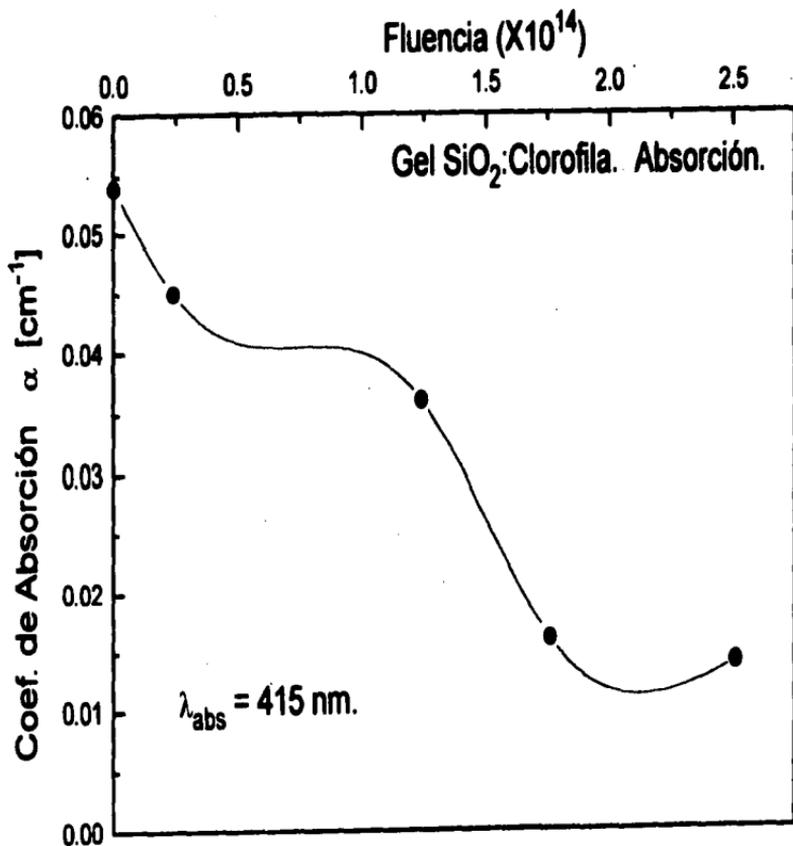
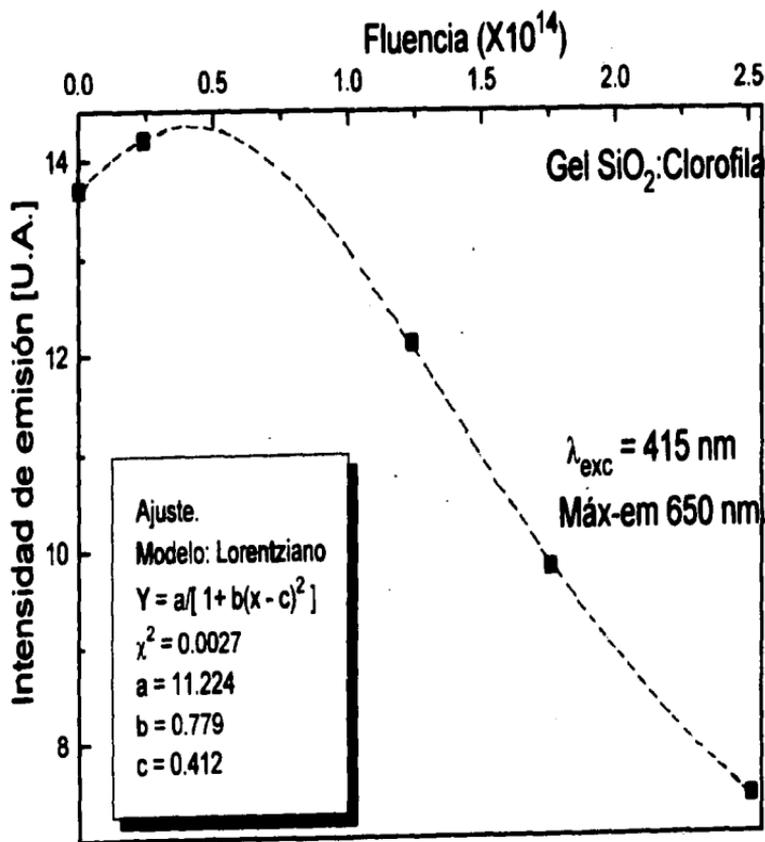


Fig. 3.2 Evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  de la banda en los 415 nm.



**Fig. 3.3** Intensidad de emisión para la banda en los 650 nm excitando con 415 nm.

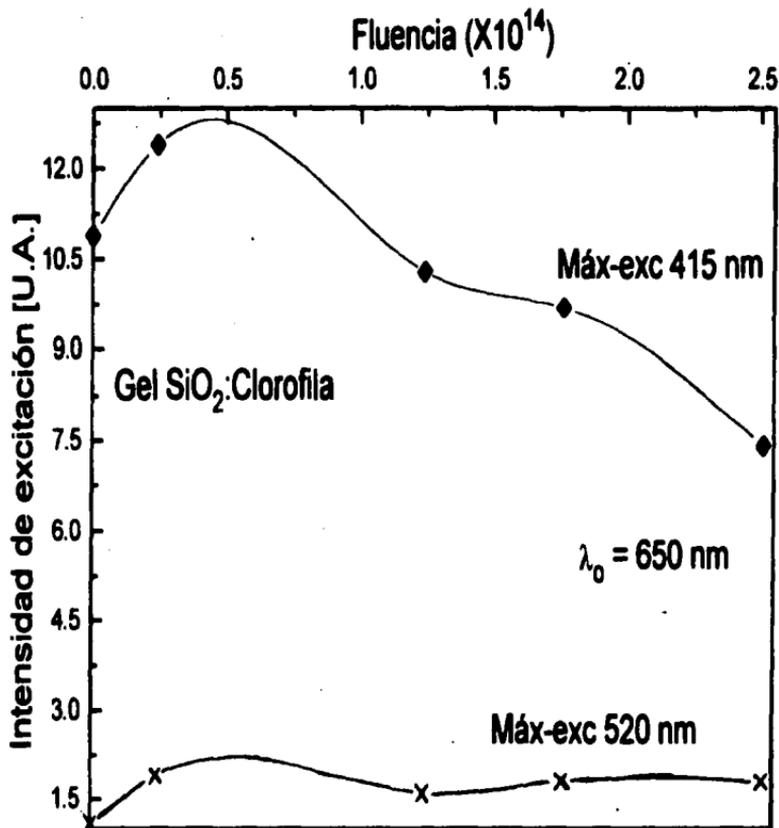


Fig. 3.4 Intensidad de excitación para las bandas en los 415 y 520 nm detectando con una longitud de onda de 650 nm.

**b) Resultados para las muestras con mayor volumen de clorofila (8 ml).**

Estos presentan comportamientos muy diferentes respecto a las muestras con menor volumen, tanto en las bandas que están presentes en los espectros de absorción y luminiscencia, así como en la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$ , y en las intensidades de emisión y excitación.

En la figura 3.5 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación para fluencias diferentes (0 curvas a, b, y c;  $2.25 \times 10^{14}$  curvas a', b' y c'). El espectro de absorción (línea continua) presenta bandas en los 290, 420, 530, 570 y 660 nm. El espectro de emisión (trazos) se obtiene al excitar en los 420 nm. Se pueden observar bandas en los 630, 665 y 720 nm. El espectro de excitación (puntos) se obtiene al detectar con una longitud de onda de 665 nm. Presenta bandas en los 420, 530 y 570 nm. En este caso, al igual que las muestras con menor volumen, las bandas que no están reportadas en la literatura son las correspondientes a los 530 y 570 nm, las cuales están presentes en el espectro de excitación. Por lo tanto, se tiene la seguridad de que si pertenecen a la clorofila. En las siguientes figuras, las curvas discontinuas representan la curva de ajuste.

En la figura 3.6 se presenta la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda correspondiente a los 420 nm. Se observa un decaimiento de la señal al principio de la irradiación. A una fluencia de  $2.25 \times 10^{14}$  se observa un incremento de la señal para después decaer en forma exponencial. Este comportamiento es análogo al observado en la figura 3.2 donde se tiene también un decaimiento de la señal, con incrementos que son menores al valor inicial.

En la figura 3.7 se tiene el comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  correspondiente a la banda en los 660 nm. Se observa un incremento en la señal desde el principio de la irradiación. Este tipo de comportamiento ya se había observado para el mismo tipo de geles contaminados con otros colorantes e irradiados con otras fuentes. Se hace un ajuste a los datos experimentales con una curva de tipo Lorentziano. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro de la misma figura y en el anexo I.

La figura 3.8 muestra el comportamiento de la intensidad de la banda de emisión en los 665 nm cuando se excita en 420 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el principio de la irradiación para después mantenerse sin cambio en la intensidad durante la irradiación. Este comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro y en el anexo I (en la figura aparecen las cantidades  $Y_1$ ,  $Y_1/e$  y  $\Delta x$ , las cuales se utilizarán posteriormente en la discusión de resultados).

En la figura 3.9 se presenta el comportamiento de la intensidad de la banda de excitación en los 530 nm observando con una longitud de onda en los 620 nm. Se observa un incremento de la señal desde el principio de la irradiación, alcanzándose un máximo para una fluencia de  $0.25 \times 10^{14}$  para después decaer. Hacia el final de la irradiación se tiene una fuerte recuperación de la señal hasta alcanzar un valor por arriba del valor inicial, aproximadamente cuatro veces el valor inicial. La primera parte del comportamiento se ajustó con una curva de tipo Lorentziano. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro y en el anexo I.

Resultados similares se observan en las demás bandas estudiadas y que no se presentan en este trabajo. En todos los casos, los errores experimentales son menores del 15%, esto indica que los incrementos observados en general sí son reales. Es importante señalar que en otros experimentos realizados con los mismos tipos de geles contaminados con diferentes colorantes e irradiando con rayos-x y electrones, los resultados han mostrado un comportamiento asimétrico el cual ha sido ajustado aceptablemente con una curva de tipo Lorentziano [20], [21].

Se ha observado que las muestras de geles contaminados con un mayor volumen de clorofila disuelta en alcohol presentan mayor resistencia ante la irradiación. Los incrementos iniciales (figs. 3.3, 3.4, 3.7 y 3.9) observados se pueden explicar en términos de una activación de un mayor número de moléculas que pueden participar en el proceso de absorción. En todos los casos, el decaimiento de la señal con la fluencia de partículas  $^4\text{He}$  se puede explicar en términos de la degradación que sufren las moléculas orgánicas causada por la radiación ionizante [6].

El comportamiento observado en la figura 3.6 se puede explicar en términos de mecanismos de degradación de las moléculas junto con el proceso de llenado y vaciado del estado triplete de las moléculas de la clorofila [20]. En la discusión general se darán más detalles sobre estos mecanismos.

Los resultados presentados aquí para el caso de las muestras contaminadas con clorofila, en términos generales, no contradicen a los resultados obtenidos en investigaciones previas utilizando el mismo tipo de muestras pero con fuentes de irradiación diferentes (por ejemplo luz UV, rayos-x, electrones, etc.) [13]. En estos trabajos, el comportamiento observado era de tipo oscilatorio, con decaimientos para ciertas dosis de energía y con incrementos en las mismas. Esto nos indica, en primera instancia, que las muestras de geles presentan una resistencia ante la irradiación de altas energías. Obviamente, las moléculas metidas en estos materiales después de

**cierto tiempo de irradiación, tienden a degradarse observándose una pérdida de color en las muestras.**

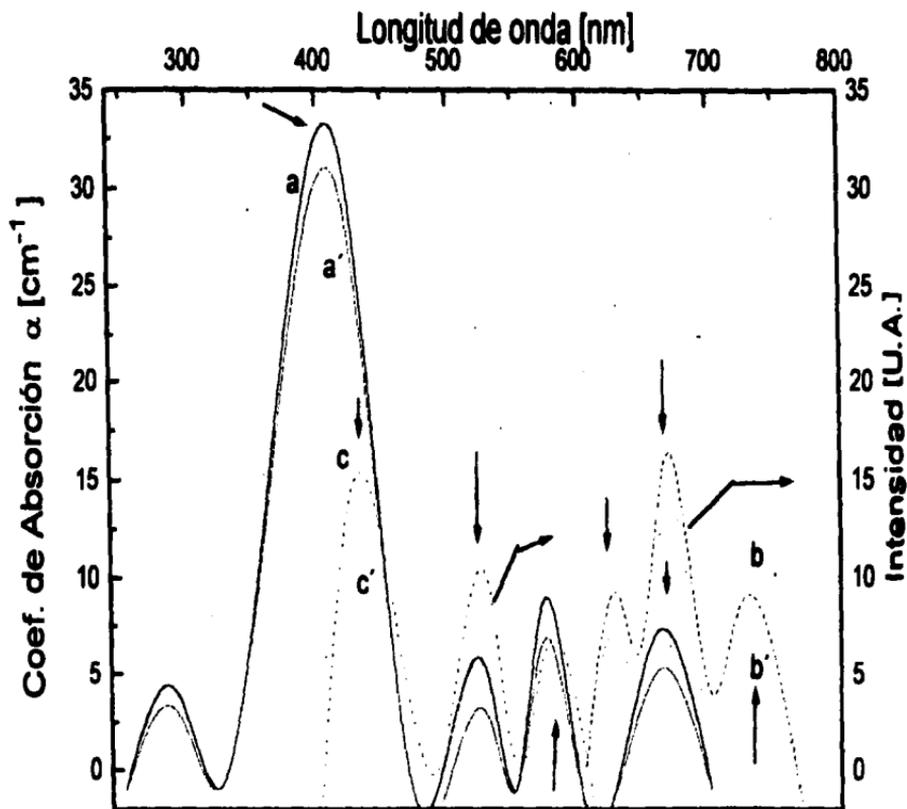


Fig. 3.5 Espectros de absorción, emisión y excitación para las muestras con clorofila, para diferentes dosis de irradiación.

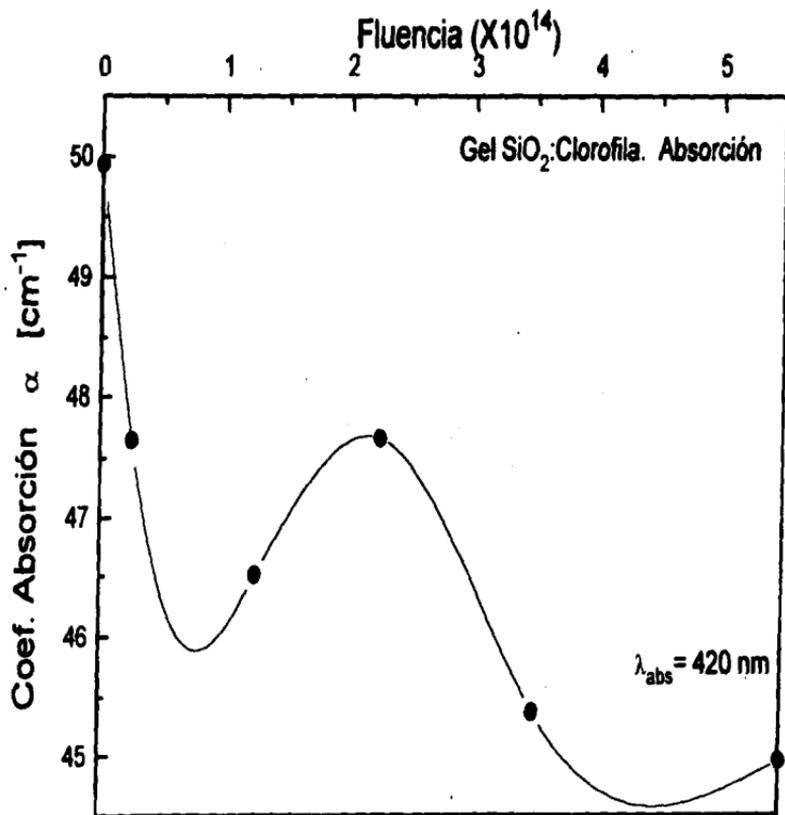


Fig. 3.6 Evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 420 nm.

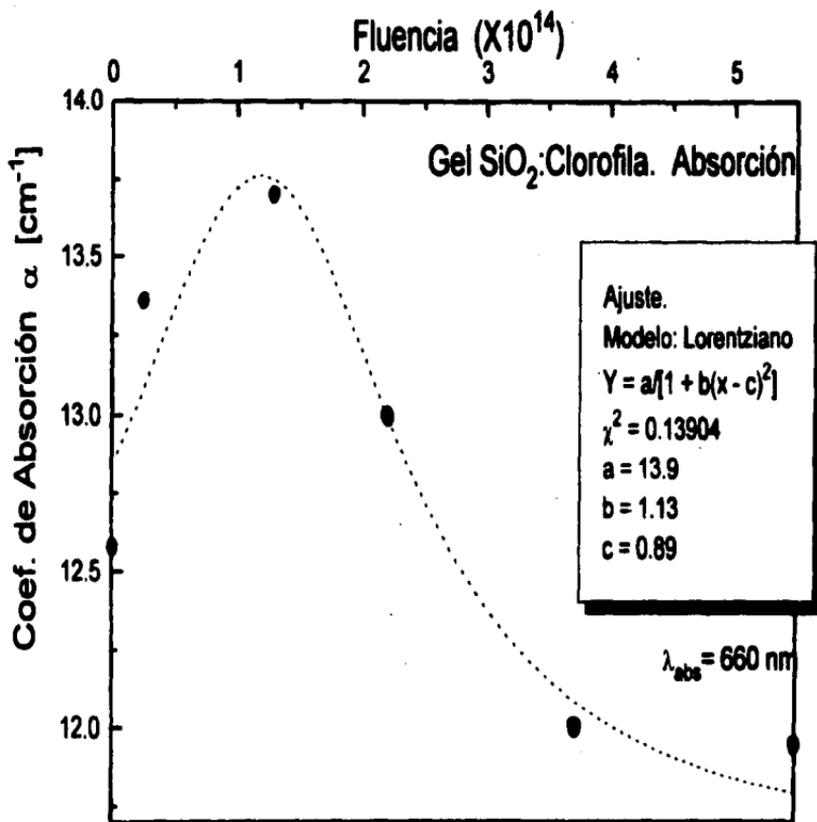


Fig. 3.7 Evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 660 nm.

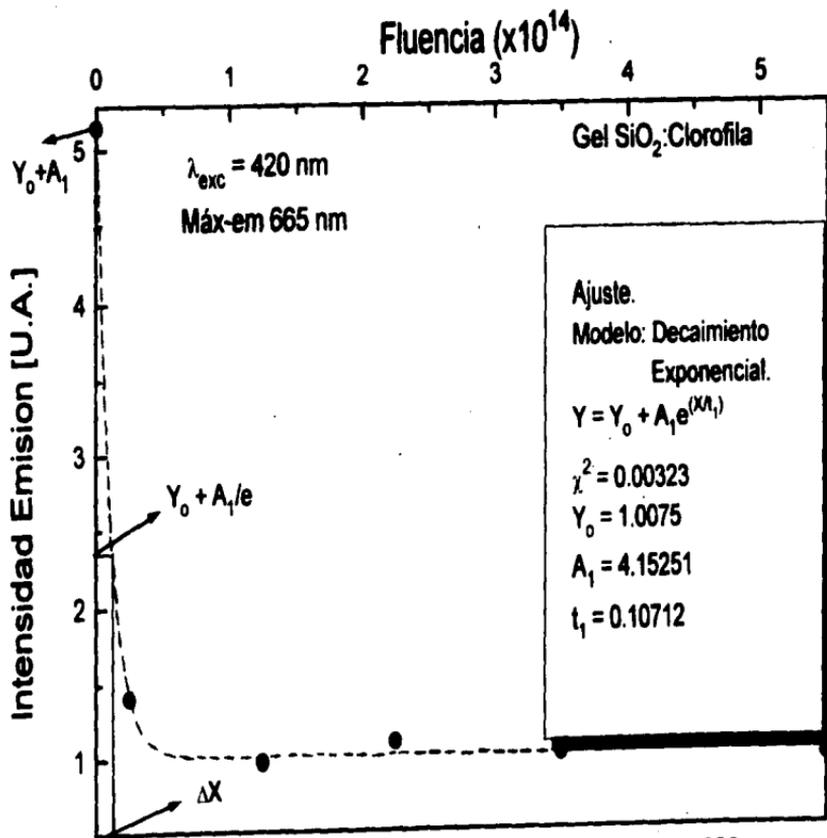


Fig. 3.8 Intesidad de emisión de la banda en los 630 nm al irradiar con una longitud de onda de 420 nm.

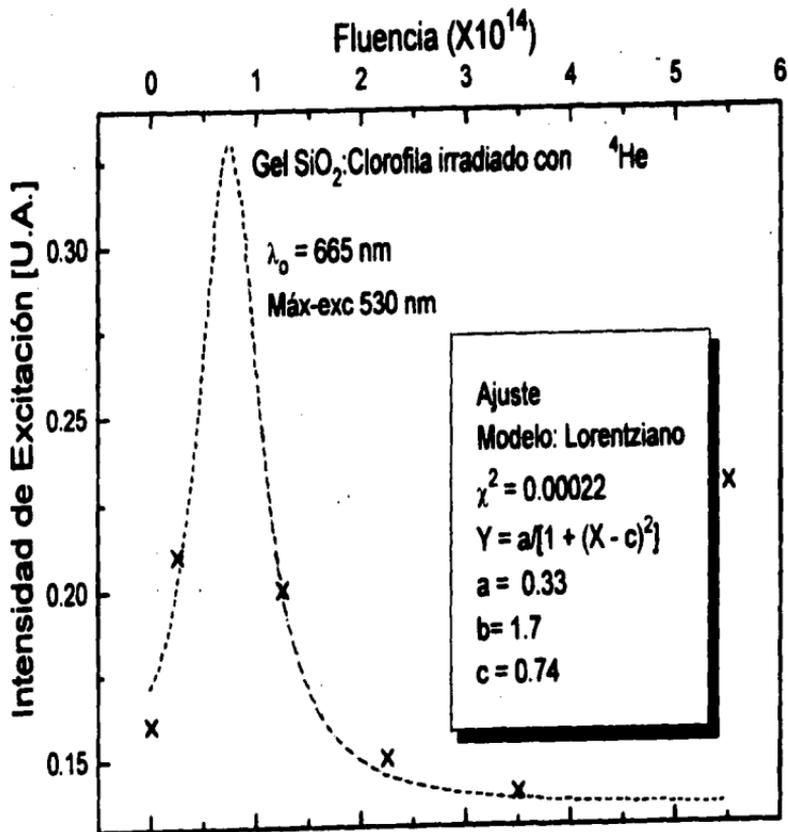


Fig. 3.9 Intensidad de excitación de la banda en los 530 nm.

### 3.1.2) Rodamina B.

Se muestra a continuación los resultados obtenidos para las muestras contaminadas con rodamina B. En este caso se estudiaron muestras con dos concentraciones diferentes ( $10^{-4}$  mol y  $10^{-5}$  mol) sometidas al 2o y 3er armónico de un láser de YAG:Nd.

#### a) Resultados para las muestras con menor concentración ( $10^{-5}$ ).

En la tabla IV se indican las bandas de absorción y luminiscencia estudiadas en las muestras. Las bandas subrayadas son las que se presentan en este trabajo.

CONCENTRACIÓN	ABSORCIÓN [NM]	EMISIÓN [NM]	EXCITACIÓN [NM]
$10^{-4}$ Mol	310, 350, 410, <u>550</u>	<u>585</u>	<u>360</u> , 405, 550
$10^{-5}$ Mol	310, 360, 500 <u>550</u>	400, <u>585</u>	<u>360</u> , 410

**Tabla IV. Bandas de absorción óptica y luminiscencia estudiadas para las muestras contaminadas con rodamina B.**

En este caso también se puede observar corrimientos en las posiciones de algunas de las bandas de absorción y luminiscencia, así como la presencia de algunas bandas que no aparecen en las muestras con diferente concentración. Esta parte se discutirá al final de los resultados. A continuación se presentan los resultados obtenidos para las muestras con una concentración de  $10^{-5}$  c irradiadas con el 2o armónico del láser.

#### a.1) Resultados al irradiar con el 2o armónico del láser de YAG:Nd.

En la figura 3.10 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación para las muestras de geles con una concentración de  $10^{-5}$  mol. Se presentan para dosis de irradiación diferentes (0 [J], curvas a, b, y c; 4.24 [J], curvas a', b' y c'). El espectro de absorción (línea continua) presenta bandas en los 310, 350, 410, y 550 nm. El espectro de emisión (trazos) se obtiene al excitar en los 550 nm. Se puede observar una banda principal en los 585 nm. El espectro de excitación (puntos) se obtiene al detectar con una longitud de onda de 600 nm. Presenta bandas en los 360 y 410 nm.

En la figura 3.11 se presenta la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda de los 550 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el principio de la irradiación. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo

decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo II y en el recuadro de la misma figura.

La figura 3.12 presenta el comportamiento en la intensidad de la banda de emisión en los 585 nm cuando la muestra se excita en los 550 nm. Se observa un pequeño incremento en la señal al inicio de la irradiación, para después decaer. El comportamiento se modeló con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo II y en el recuadro dentro de la misma figura.

En la figura 3.13 se presenta la evolución en la intensidad de la banda de excitación en los 360 nm observando con una longitud de onda en los 600 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el principio de la irradiación. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo II y en el recuadro de la misma figura.

Los resultados obtenidos difieren de los reportados en trabajos anteriores, pues se había encontrado que la señal presentaba un incremento inicial desde el inicio de la irradiación y en algunos casos, se observó un comportamiento oscilatorio [13]. En este caso, el hecho de que las muestras tuvieran una concentración menor, pudo haber influenciado en los resultados observados. Esto se discutirá más adelante.

Longitud de onda [nm]

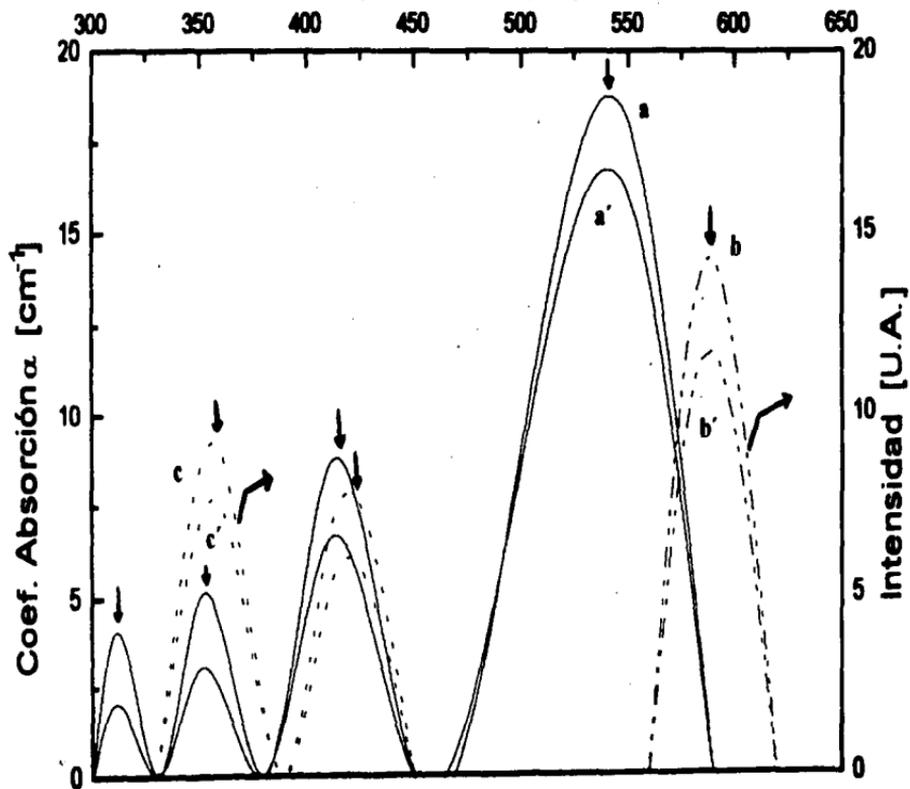


Fig. 3.10 Espectros de absorción, emisión y excitación

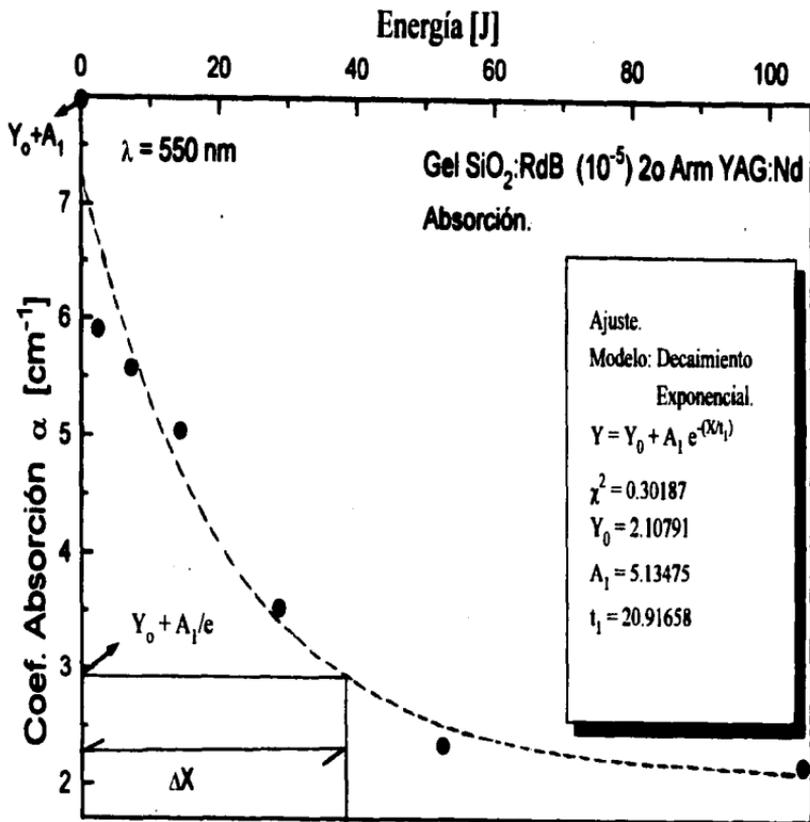


Fig. 3.11 Evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 550 nm.

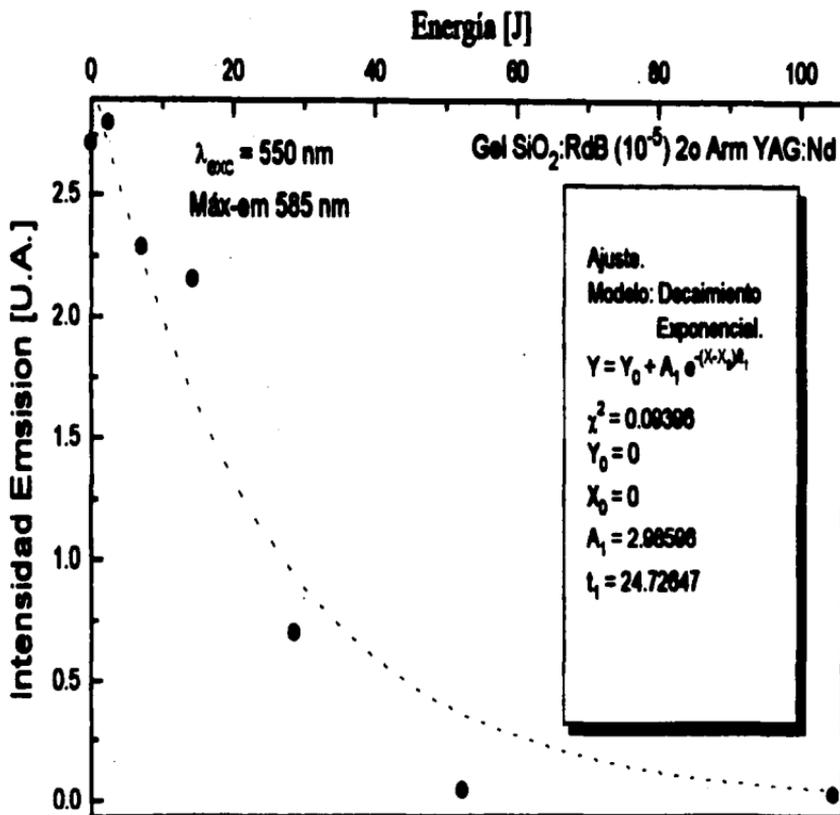


Fig. 3.12 Comportamiento de la intensidad de emisión para la banda en los 585 nm excitando en 550 nm.

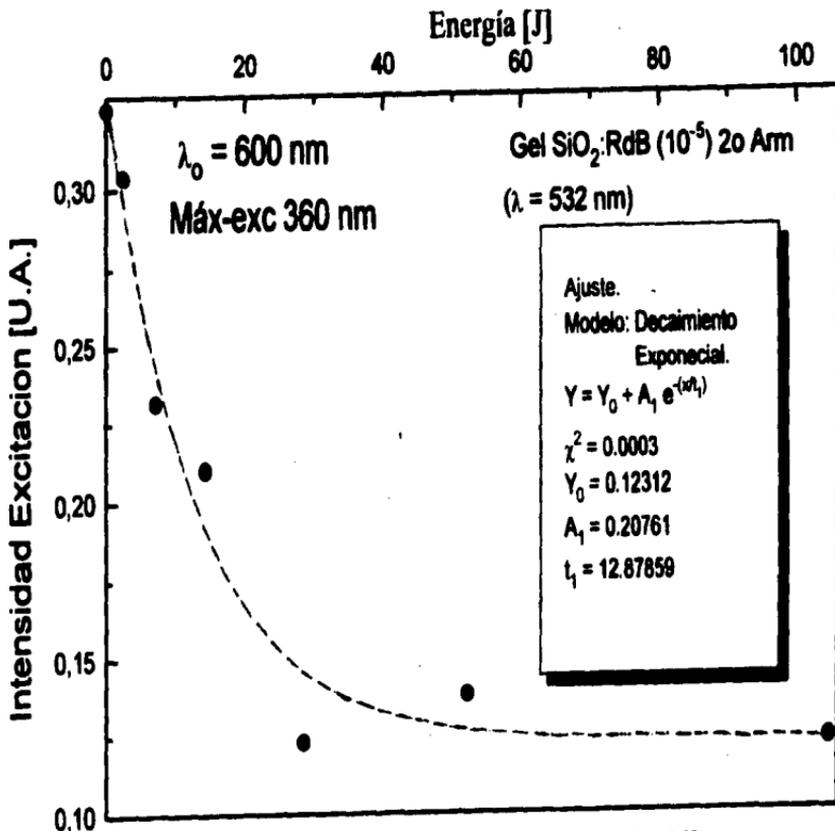


Fig. 3.13 Intensidad de excitación para la banda de los 360 nm con una longitud de onda de observación de 600 nm.

**a.2) Resultados al irradiar con el 3er armónico del láser de YAG:Nd.**

La figura 3.14 muestra el comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 550 nm. En este caso se observa un incremento de la señal al principio de la irradiación, en contraste al caso cuando se irradia la muestra con el 2o armónico. Este incremento se da para una energía de 0.965 J acumulada en la muestra; representa un 36% respecto al valor inicial. El comportamiento se modeló con una curva de tipo Lorentziano. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo II y en el recuadro de la misma figura. Este tipo de comportamiento ya se había observado en muestras contaminadas con el mismo colorante pero irradiadas con diferentes fuentes.

En la figura 3.15 se presenta el comportamiento de la intensidad de la banda de emisión en los 585 nm cuando se excita con una longitud de onda de 550 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el inicio de la irradiación. Para energías mayores a los 4 J, no se observa cambios significativos en la señal. Los datos experimentales se ajustaron con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo II y en el recuadro de la misma figura.

En la figura 3.16 se presenta la evolución en la intensidad de la banda de excitación en los 360 nm cuando se detecta con una longitud de onda en los 600 nm. Se observa un decaimiento desde el inicio de la irradiación. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se presentan en el anexo II y en el recuadro de la misma figura.

En esta parte es importante analizar la velocidad con la que decae la señal como función de la energía acumulada en las muestras. Para hacer esto se utilizarán dos criterios diferentes. Primero se considerará la linealización de una de las funciones de ajuste empleadas, es decir, la función de decaimiento exponencial. Esta función es de la forma siguiente:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} \dots\dots\dots(3.1)$$

Tomando logaritmo natural de ambos lados de la igualdad, se obtiene una ecuación de la forma:

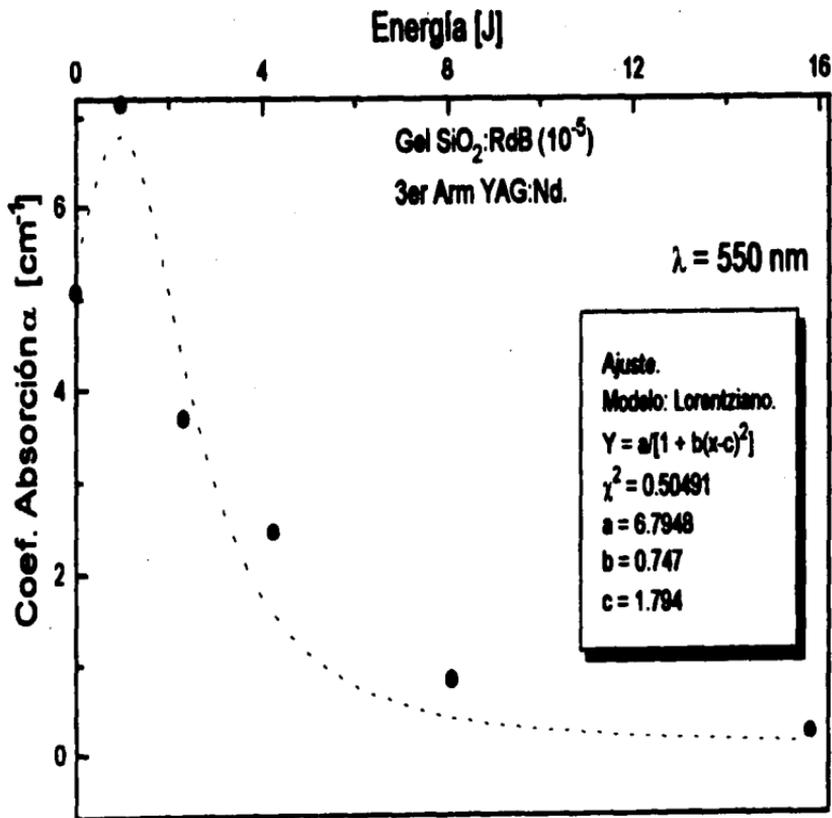
$$y^* = mx + A^* \dots\dots\dots(3.2)$$

La cual representa la ecuación de la línea recta, y donde:

$$y^* = \ln(y-y_0), \quad m = -1/t_1, \quad A^* = \ln(A_1) \dots\dots\dots(3.3)$$

Para cada gráfica presentada, se determina el valor de  $m$  y se comparan estos valores. Se ve que el valor de  $m$  siempre será negativo, por lo que si se considera el valor absoluto de  $m$ , se puede dar la siguiente interpretación. Entre más grande sea el valor de  $m$  (en valor absoluto), el colorante dentro de la muestra se degradará más rápido como función de la energía depositada. Para verificar esta suposición se utiliza el siguiente criterio. Se toma el valor inicial de la señal (antes de ser irradiada por primera vez), este se divide entre el número  $e$ , esto con el fin de hacerlos consistentes. A este cambio observado en la intensidad (eje  $y$ ), le corresponde un cambio proporcional en la energía (eje  $x$ ) depositada en la muestra. Dicho cambio se le llama  $\Delta x$ , y el cual indica la energía necesaria para que la señal decaiga por un factor  $1/e$ . Si  $\Delta x$  es más pequeño, esto indicará que es necesario depositar menor cantidad de energía en la muestra para lograr un decaimiento de  $1/e$ , entendiéndose que el colorante dentro de la muestra resiste menos ante la irradiación.

Utilizando el criterio del valor de  $m$  y  $\Delta x$  propuesto más arriba, se analizan las gráficas correspondientes a las muestras con una concentración menor, irradiadas con el 2o y 3er armónico para comparar la velocidad con que las moléculas se degradan dentro de estas muestras. En las gráficas 3.11 y 3.14 se observa un comportamiento diferente, pues en la primera de ellas se tiene un decaimiento de tipo exponencial, mientras que en la segunda se observa un comportamiento de tipo Lorentziano. Para este caso es complicado hacer una comparación utilizando el valor de los pendientes. Solo se comparan los valores correspondientes de  $\Delta x$ . En el caso de la figura 3.11 se tiene que  $\Delta x_1 = 40$  J. En la figura 3.14,  $\Delta x_2 = 3.23$  J. Esto indica que se requiere menor cantidad de energía cuando se utiliza el 3er armónico del láser, que cuando se irradia con el 2o armónico del mismo láser. Es decir, la muestra es más resistente o presenta menos cambios cuando se irradia con el 2o armónico. Comportamientos análogos se observan en las gráficas restantes. Comparando los valores de  $m$  y  $\Delta x$  en las gráficas 3.12, 3.13, 3.15 y 3.16, se puede concluir que las muestras irradiadas con el 2o armónico (gráficas 3.12 y 3.13) presentan mayor resistencia a cambios en la señal, que aquellas muestras irradiadas con el 3er armónico (gráficas 3.15 y 3.16). En las dos primeras gráficas,  $m$  tiene un valor menor que el correspondiente a las gráficas 3.15 y 3.16. Sin embargo el valor de  $\Delta x$  es mayor en las gráficas 3.15 y 3.16 que el correspondiente a las gráficas 3.12 y 3.13.



**Fig. 3.14** Comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  correspondiente a la banda centrada en los 550 nm

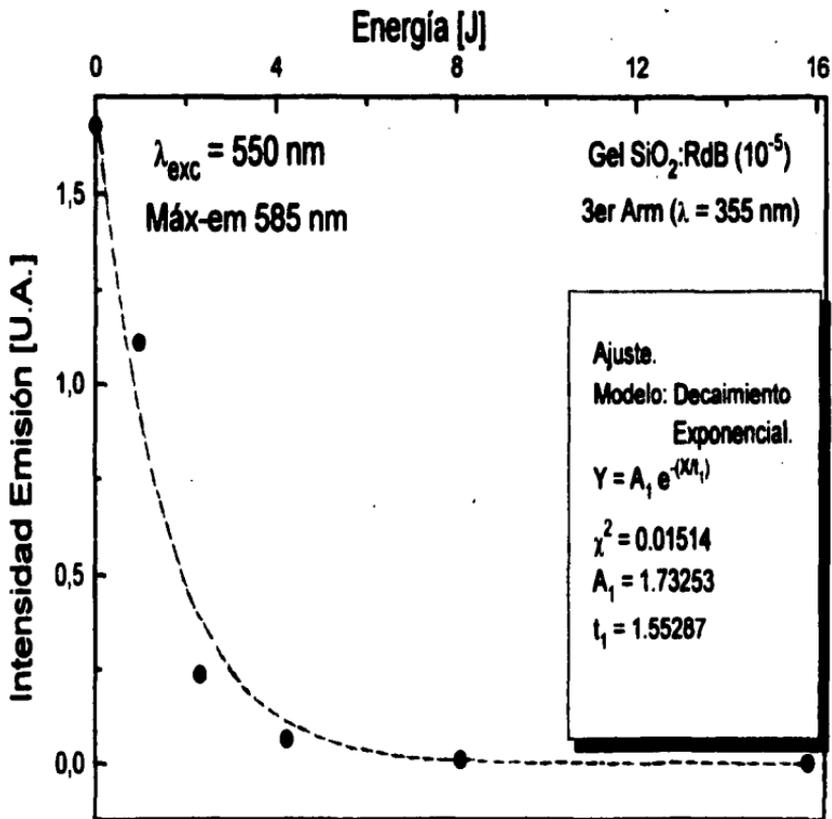


Fig. 3.15 Comportamiento de la banda de emisión centrada en los 585 nm excitando con una longitud de onda de 550 nm.

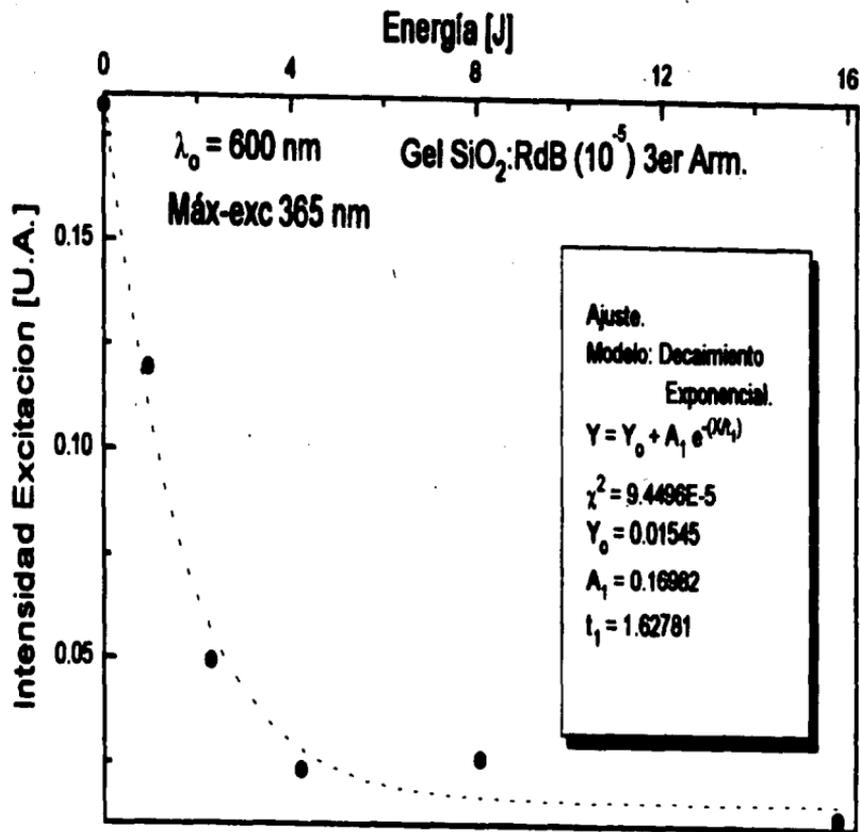


Fig. 3.16 Intensidad de excitación correspondiente a la banda en los 360 nm.

**b) Resultados para las muestras con mayor concentración ( $10^4$ ).**

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las muestras con una concentración de  $10^4$  e irradiadas con el 2o armónico del láser.

**b.1) Resultados al irradiar con el 2o armónico del láser de YAG:Nd.**

En la figura 3.17 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación para las muestras de geles con una concentración de  $10^4$  mol. Se presentan para dosis de irradiación diferentes (0, curvas a, b, y c; 104.72 [J] curvas a', b' y c'). El espectro de absorción (línea continua) presenta bandas en los 310, 350, 410, y 550 nm. El espectro de emisión (trazos) se obtiene al excitar en los 550 nm. Se puede observar una banda principal en los 585 nm. El espectro de excitación (puntos) se obtiene al detectar con una longitud de onda de 590 nm. Presenta bandas en los 360, una banda ancha que va de los 400 a los 420 nm, centrada en los 405 nm y otra banda muy ancha la cual empieza en los 450 nm y termina en los 580 nm, aproximadamente. Está centrada en los 550 nm.

En la figura 3.18 se presenta la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  correspondiente a la banda en los 550 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el inicio de la irradiación, además de una serie de oscilaciones que disminuyen en intensidad a medida que aumenta la energía depositada en la muestra. Estas oscilaciones representan el 20% y 13% con respecto al valor inicial. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo II y en la misma figura.

La gráfica 3.19 presenta el comportamiento de la intensidad de emisión para la banda en los 580 nm excitando con una longitud de onda de 550 nm. Se observa un comportamiento oscilatorio con máximos que sobrepasan el valor inicial, aumentando hasta un 50% respecto al valor inicial. El principal máximo se alcanzó a una energía aproximada de 250 J. No fue posible ajustar los datos experimentales debido a la complejidad en la forma de la curva. En este caso, las barras de error no sobrepasan el 15% del valor inicial, por lo que el comportamiento observado es real. Este comportamiento es completamente diferente a lo observado anteriormente para las muestras contaminadas con rodamina B. Los incrementos se podrían explicar en términos de mecanismos de llenado y vaciado del estado triplete de la molécula. Además de este mecanismo, se podría hablar de rompimientos de cúmulos de moléculas, dando lugar a una mayor cantidad de las mismas que son capaces de participar en los procesos de absorción y emisión. Este mecanismo tiene sentido, pues como se indicó en la introducción, se ha mostrado que se

estimula la formación de cúmulos ante concentraciones altas de moléculas orgánicas. Este comportamiento no había sido reportado con anterioridad

En la figura 3.20 tenemos el comportamiento de la intensidad de excitación para la banda correspondiente a los 360 nm con una longitud de onda de observación en los 590 nm. Se observa un decaimiento de tipo exponencial desde el inicio de la irradiación y no tan rápido como en caso anteriores, con pequeñas recuperaciones que no pasan del 10% del valor inicial. El comportamiento se ajustó con una curva tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo II y en la misma figura.

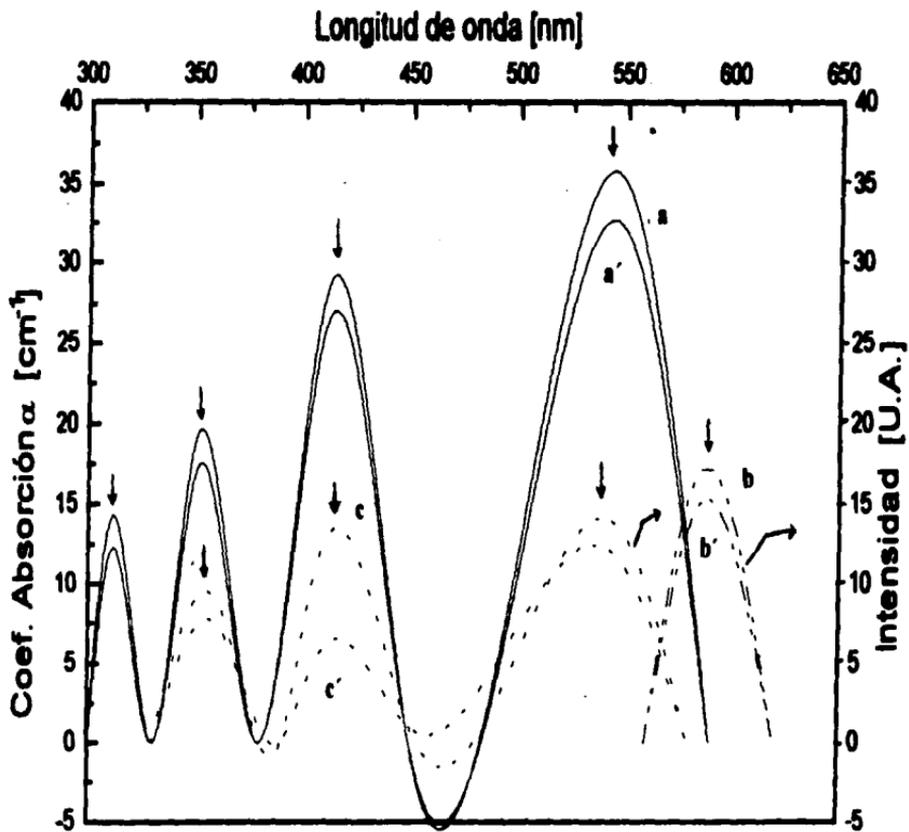


Fig. 3.17 Espectros de absorción, emisión y excitación

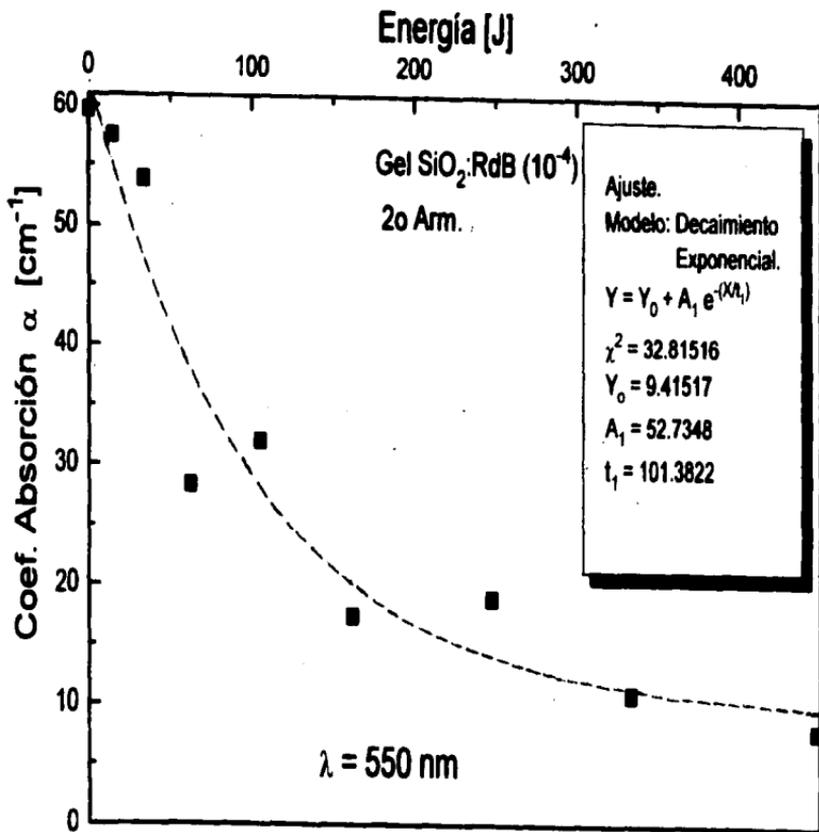


Fig. 3.18 Evolución del coeficiente de Absorción  $\alpha$  para la banda en los 550 nm.

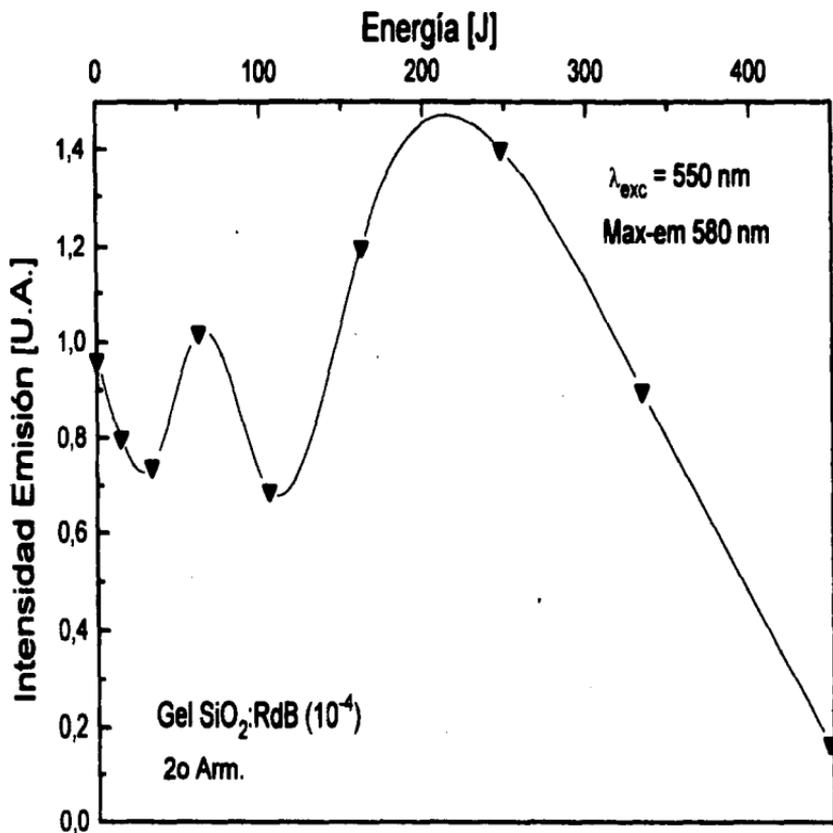


Fig. 3.19 Comportamiento de la intensidad de emisión para la banda en los 580 nm excitando en los 550 nm. 49

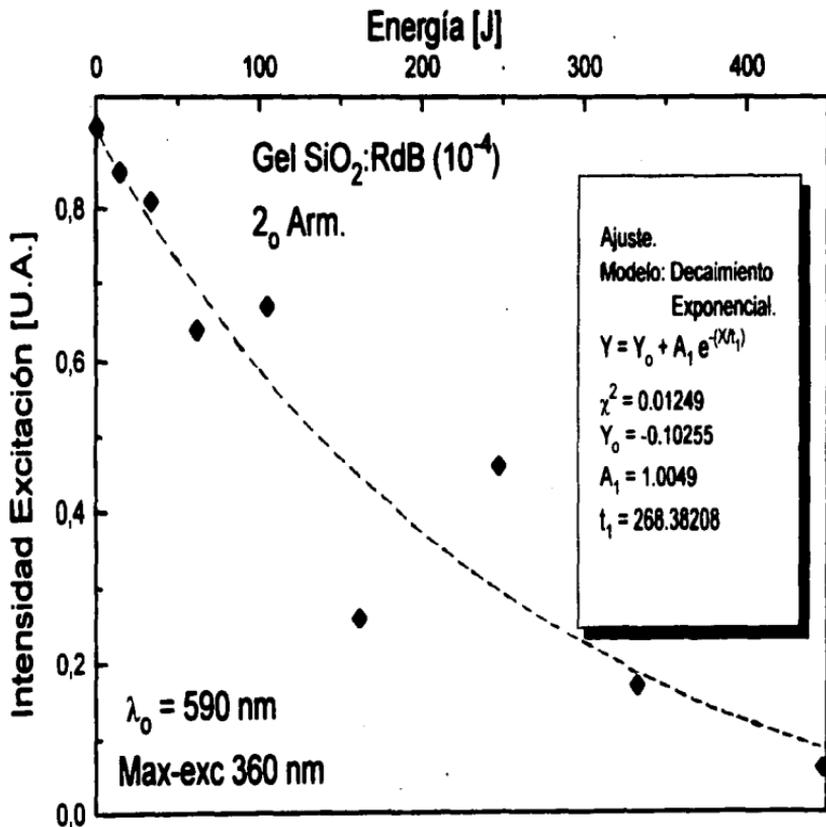


Fig. 3.20 Intensidad de excitación para la banda en los 360 nm observando en los 590 nm.

### **b.2) Resultados al irradiar con el 3er armónico del láser de YAG:Nd.**

La figura 3.21 presenta la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 550 nm. Se observa un rápido decaimiento exponencial desde el inicio de la irradiación. Después de acumular aproximadamente 3 J, la señal parece no cambiar con la irradiación. Es decir, dicha señal se mantiene constante. Esto se puede deber a que las moléculas dentro del material han sido parcialmente destruidas, aunque se siga detectando la señal en el aparato. Por lo tanto se tienen pocas moléculas que puedan participar en los procesos de absorción y emisión. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el anexo II y en la figura.

En la figura 3.22 se presenta el comportamiento de la intensidad de emisión para la banda en los 580 nm cuando se excita la muestra con una longitud de onda de 550 nm. Aquí también se tiene un decaimiento de tipo exponencial desde el inicio de la irradiación. El valor de la señal de emisión decae casi hasta cero. Este comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro de la figura y en el anexo II.

En la figura 3.23 se presenta el comportamiento de la intensidad de excitación para la banda en los 360 nm detectando con una longitud de onda en los 590 nm. Se observa un decaimiento de la señal desde el inicio de la irradiación con una recuperación importante, la cual representa aproximadamente el 12% del valor inicial. Este máximo se presenta a una energía de 2.9 J acumulada en la muestra. No se ajustó ninguna curva a este comportamiento.

Comparando nuevamente los valores correspondientes de  $m$  y  $\Delta x$  para cada gráfica presentada, se observa que la evolución del coeficiente de absorción  $\alpha$  correspondiente a la banda en los 550 nm, presenta un decaimiento más rápido cuando se irradia con el 3er armónico, pues en este caso se tiene que  $m = -0.0099$  y  $\Delta x = 150.5$  J cuando se irradia con el 2o armónico, mientras que al irradiar con el 3er armónico se tienen los valores  $m = -1.92$  y  $\Delta x = 0.72$ . Para este caso, la señal no presenta cambio después de que se alcanza una energía aproximada de 2 J.

Para el caso de la señal correspondiente a la intensidad de emisión en los 580 nm cuando se irradia con una longitud de onda de 550 nm no es posible hacer comparaciones pues al irradiar con el 2o armónico, la señal presenta un comportamiento oscilatorio, es decir, la señal sube y baja con la irradiación para decaer finalmente. Al irradiar con el 3er armónico, la señal decae rápidamente, en este caso  $m = -2.23$  y  $\Delta x = 0.48$  J.

Para el caso de la intensidad de excitación correspondiente a la banda de los 360 nm observando con una longitud de onda de 590 nm, nuevamente se tiene que la señal decae más rápido cuando se irradia con el 3er armónico, aunque en este caso no se pudo hacer un ajuste a los datos experimentales. Cuando se irradia con el 2o armónico se obtienen los siguientes valores correspondientes  $m = -0.0037$  y  $\Delta x = 232.6$  J.

De acuerdo a la tabla IV, se presenta también corrimientos en la posición de las diferentes bandas de absorción y luminiscencia. Para el caso de la absorción óptica existe un corrimiento de tipo batocrómico hacia longitudes de onda mayores, es decir energías menores) en la banda de los 410 nm presente en la muestras con mayor concentración ( $10^{-4}$ ) respecto a la banda en los 500 nm para la muestra con menor concentración ( $10^{-5}$ ). En este caso, el corrimiento presente es demasiado grande (90 nm), por lo que podría tratarse de bandas diferentes debido a que las muestras tienen diferentes concentraciones.

La señal de emisión en el caso de las muestras con menor concentración presentan la banda en los 400 nm, la cual no está presente en las muestras con mayor concentración. En el caso de la señal de excitación, las muestras con mayor concentración presentan una banda en los 550 nm y la cual no está presente en las muestras con menor concentración. La banda en los 410 nm presenta un corrimiento de tipo hipsocrómico respecto a las muestras con menor concentración en las que aparece en los 405 nm.

En todos los casos, la incertidumbre asociada a los datos experimentales es del orden del 15% con respecto al valor inicial, por lo que los resultados obtenidos son reales.

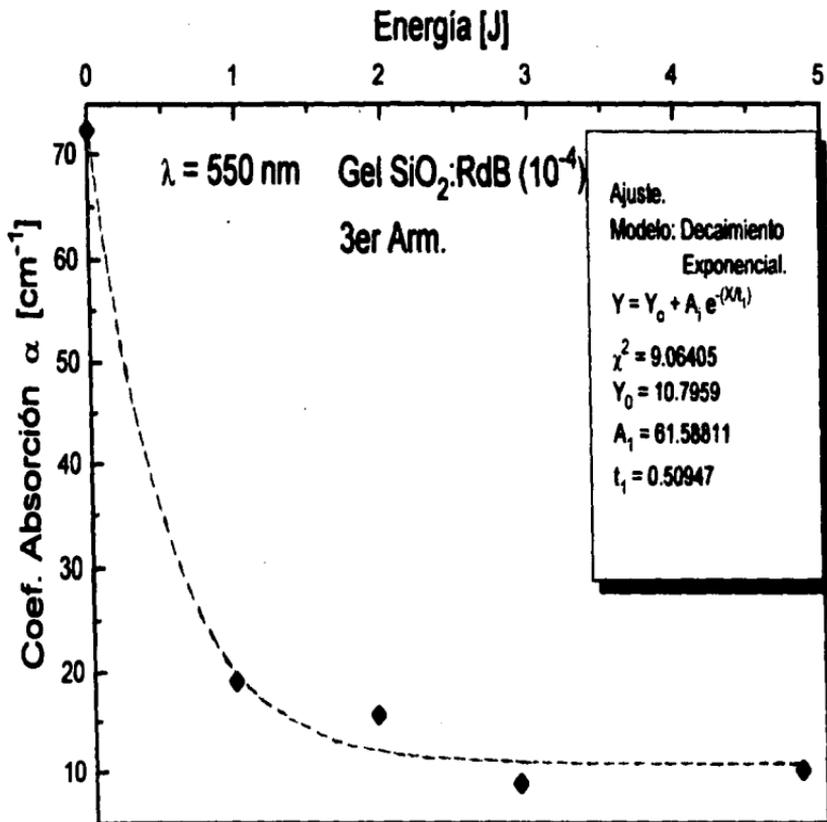
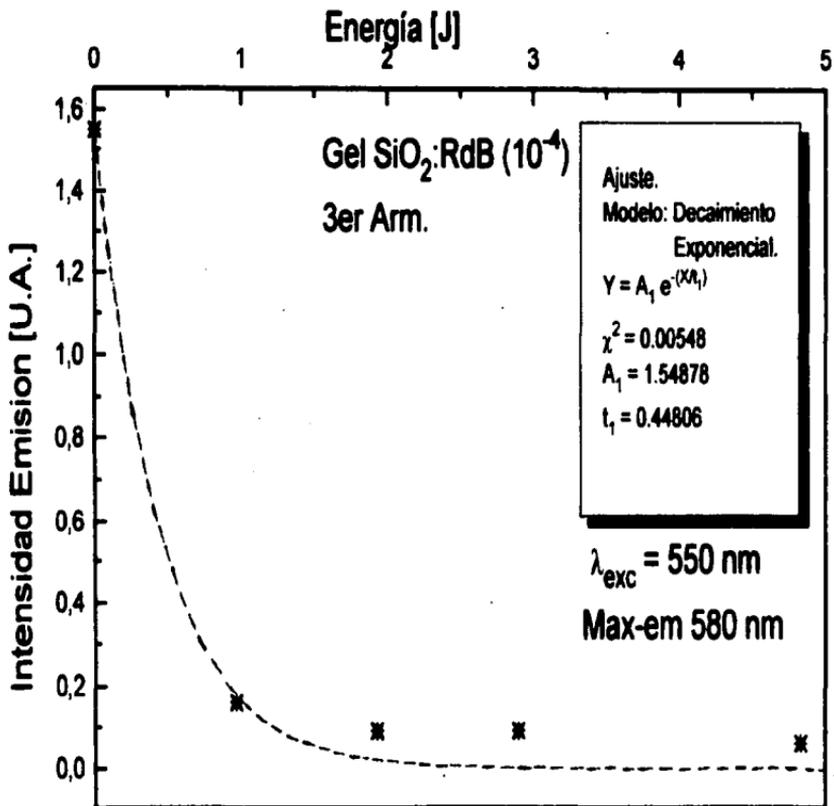


Fig. 3.21 Comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  para la banda en los 550 nm.



**Fig. 3.22 Comportamiento de la banda de emisión en los 580 nm excitando con 50 nm.**

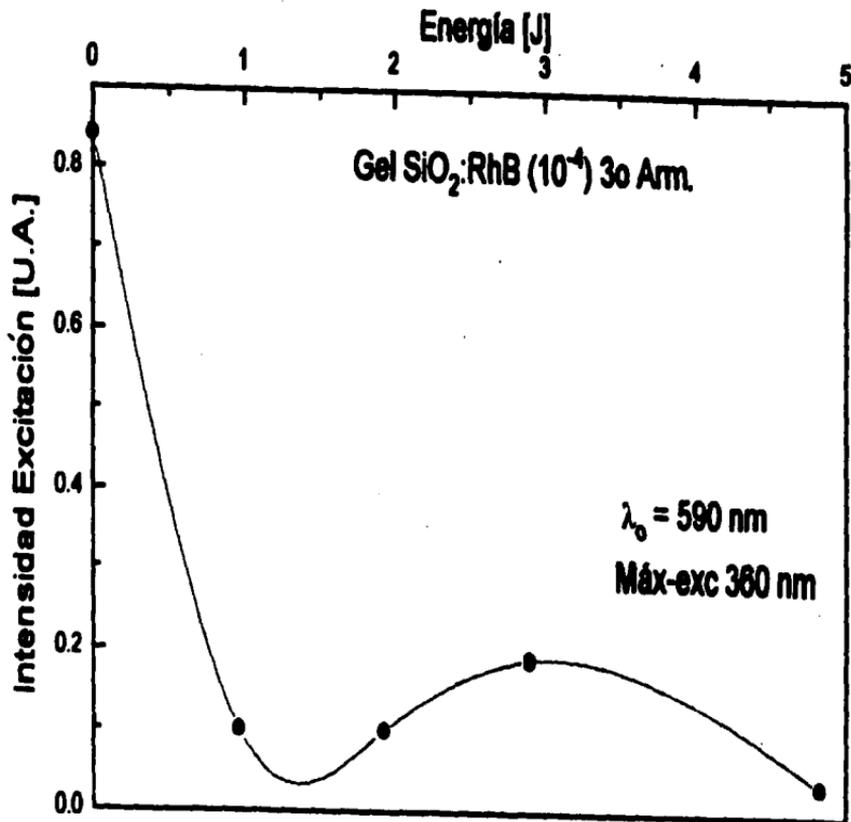


Fig. 3.23 Intensidad de excitación correspondiente a la banda en los 360 nm.

### 3.2) Discusión.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se pueden resumir en dos principalmente. En algunos casos se presentan importantes incrementos en la señal de hasta el 50% del valor inicial, para después presentar un decaimiento. En algunos casos, los decaimientos llegan a valores cercanos a cero. Esto indica que el colorante se ha perdido casi por completo dentro del material. Este comportamiento se observó principalmente en las muestras con menor concentración, e irradiadas con el 3er armónico del láser. Los resultados anteriores son de esperarse, pues a mayor concentración de colorante dentro del gel, se debe tener mayor resistencia a la irradiación, además de que la energía del 3er armónico es mayor que la del 2o armónico. En este caso, el comportamiento se ajustó con una curva de tipo Lorentziano. En otros casos, la señal decae desde el inicio de la irradiación hasta llegar a cero. La rapidez con la que se degradan las moléculas, dependerá de la concentración de las muestras y de la fuente de irradiación. El comportamiento se ajustó con una curva de tipo decaimiento exponencial.

En general, el decaimiento de la señal como función del tiempo de exposición se puede explicar como debido a la degradación de las moléculas orgánicas causadas por la radiación láser. Cuando los fotones de luz llegan a la muestra, éstos encuentran cúmulos de moléculas (agregado de moléculas) en el estado base y la mayor absorción ocurre en la superficie del cúmulo, impidiendo que éstos penetren mucho en el material, además de que pueden inhibir la absorción. A medida que aumenta el tiempo de exposición, estos cúmulos se disuelven, y por lo tanto se tendrán más moléculas activas participando en los procesos de absorción, excitación y emisión. Sin embargo como la irradiación continua, estas se degradarán y no podrán ser activadas por la radiación nuevamente. Esto podría explicar el decaimiento en la señal de emisión. Los otros máximos observados en algunas gráficas se pueden explicar en términos de mecanismos de llenado y vaciado del estado de triplete de vida larga, los cuales incrementan las correspondientes intensidades de emisión y absorción. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 3.1 y 3.2. La determinación de la energía correspondiente a los niveles electrónicos se puede hacer mediante los métodos de aproximación presentados en el capítulo I.

Un hecho similar sucede con las muestras contaminadas con clorofila. Si algunas de las moléculas de la clorofila se encuentran agregadas (es decir, formando grandes cadenas o cúmulos dentro del gel), puede suceder que se inhiba la respuesta óptica. Cuando las muestras son irradiadas, los agregados de las moléculas son disueltos y se tendrán entonces más moléculas activas

que puedan participar en los procesos de absorción. Sin embargo, como la irradiación continua, estas moléculas podrán ser degradadas y no serán activadas por la irradiación posteriormente. Esta es una explicación de porqué se observa un decaimiento en la señal. Los máximos que se observan para cierta fluencia se pueden explicar en términos de procesos de llenado y vaciado del estado triplete de la clorofila. Cuando los electrones del estado base son llevados al primer estado excitado de singulete, muchos de ellos caerán por diversos mecanismos a un estado de triplete metaestable. El resto de los electrones caerán nuevamente al estado base. Como la fluencia de la irradiación se incrementa, unos cuantos electrones serán capaces de alcanzar una vez más el primer estado excitado de singulete. En este momento habrá un decaimiento en la señal debido a que es menor el número de electrones que pueden participar en este proceso. Eventualmente, los electrones que permanecen en el estado de triplete, decaerán al estado base mediante mecanismos no radiativos o procesos radiativos ineficientes. De esta forma se podrá tener una recuperación en el número de electrones en el estado base y por lo tanto habrá más de ellos que puedan participar en el proceso, dando como resultado un incremento en la señal [15].

En recientes trabajos presentados en el 8th International Workshop on Glasses and Ceramics (Faro, Portugal 1995) por G. Jackson [20], se muestra la presencia de estos incrementos. En esta reunión, el Dr. García tuvo pláticas personales con G. Jackson, en las cuales le notificó sobre estos resultados. De acuerdo a estos estudios, las señales de absorción y emisión de geles de  $\text{SiO}_2$  contaminados con colorantes orgánicos presentan un incremento en la señal, para después decaer en forma exponencial. Es interesante hacer notar que tales comportamientos fueron observados desde hace tres años y en aquel momento, los grupos de investigación en diferentes partes del mundo no los habían observado. Con este trabajo se ha ratificado su veracidad.

El comportamiento que presenta la señal de absorción y luminiscencia de las moléculas del colorante dentro del material, depende en gran medida de la concentración, y obviamente de la fuente de irradiación. Entre más grande sea esta concentración, se tendrá mayor cantidad de cúmulos de moléculas presentes en el gel. Por ejemplo, comparando las gráficas 3.13 (con una concentración de  $10^{-4}$ ) y 3.20 (con una concentración de  $10^{-5}$ ), la rapidez con que decae la señal es mayor en el caso de la muestra con menor concentración. Para esta muestra  $\Delta x = 60 \text{ J}$ . Para la muestra con mayor concentración  $\Delta x = 232.63 \text{ J}$  al irradiar con el 2o armónico del láser. Se puede concluir entonces que las muestras con una concentración mayor, tendrán mayor resistencia ante la irradiación, pues para el caso anterior, se requiere de

mayor energía para lograr que la señal decaiga un factor  $1/e$  con el 2o armónico del láser. Sin embargo, si se comparan las gráficas 3.15 y 3.22, se puede observar que pasa lo contrario que en el caso anterior al irradiar con el 3er armónico del láser. La señal de las muestras con mayor concentración decae más rápido que la correspondiente señal de las muestras con menor concentración. Esto puede deberse al hecho de que al tener una gran cantidad de cúmulos presentes en el material, se inhiben mutuamente debido a la acción de los fotones del láser, los cuales son altamente energéticos. Con esto queremos decir que las muestras con mayor concentración, tienen una menor resistencia al irradiarse con el 3er armónico del láser. Cabe hacer notar, que en el caso de la figura 3.23, se puede observar un incremento en la señal después de cierto tiempo de irradiación. Este incremento representa el 8% del valor inicial. Esto se puede deber al hecho de que el 3er armónico es más energético que el 2o armónico. Por tal motivo, destruirá más rápido los cúmulos de moléculas presentes en el material. Si se utilizarán estas muestras como fuentes láser, dependiendo del tipo de bombeo, se debería utilizar una muestra con la concentración óptima, según se requiera [23].

Para el caso de las muestras contaminadas con clorofila, el comportamiento para ambas concentraciones es muy similar, es decir, se observan para las dos concentraciones utilizadas. Se presentan incrementos iniciales en la señal con decaimientos posteriores. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en experimentos anteriores utilizando fuentes de irradiación diferentes [13, 20].

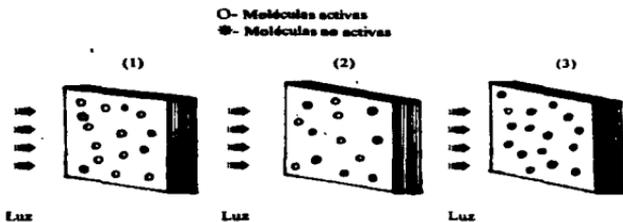
Un hecho que es importante señalar en este punto, es la existencia de diversos procesos en las muestras de geles que son más lentos que en la solución. En recientes trabajos, muestras de geles de  $\text{SiO}_2$  contaminadas con iones de plata, fueron sometidas a luz UV. Los resultados observados muestran un comportamiento muy lento en la formación de bandas de absorción debido a la presencia de coloides. Estos se llegan a formar hasta en milisegundos dentro de una solución adecuada. También se observó que dichos procesos duran horas, días o hasta meses cuando los iones de plata están metidos en el material sol-gel. Con estos resultados, se podría hablar de una recuperación de los electrones al estado base del colorante dentro del material, proceso que llega a durar hasta meses en la muestra de gel.

Para finalizar esta discusión, es importante señalar la siguiente observación que se ha realizado en las muestras contaminadas con rdB. Los experimentos de irradiación con el láser de YAG:Nd se realizaron entre los meses de junio a septiembre del año pasado. Las muestras utilizadas en esos experimentos perdieron su color casi en su totalidad (de un rojo intenso a un

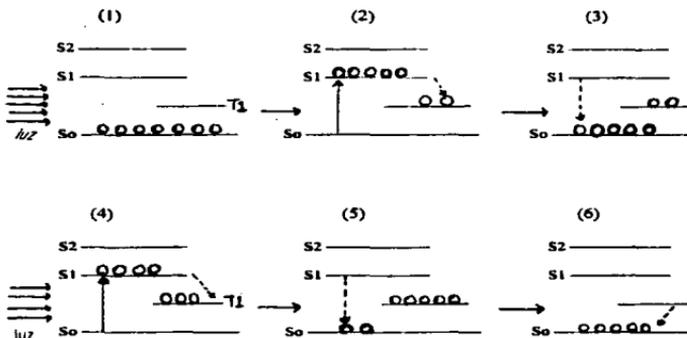
blanco) debido a la irradiación. Recientemente se revisaron estas mismas muestras y se encontró que habían recuperado casi en un 90% de su color original. Este fenómeno hasta la fecha no se había reportado y requiere un estudio profundo. Esto podría deberse a que la fotodegradación que sufren las moléculas es tan solo temporal. Así pues, este problema que queda abierto a futuras investigaciones

Este trabajo a arrojado toda una serie de resultados muy interesantes e importantes, generando así una serie de problemas relacionados con los mismos y su solución representaría un importantes avance en el conocimiento de estos materiales sol-gel, los colorantes orgánicos y su interacción con la radiación ionizante.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**



**Fig. 3.1 Mecanismo de fotodegradación de las moléculas orgánicas.**



**Fig. 3.2 Mecanismo de llenado y vaciado del estado de triplete.**

## **CAPÍTULO IV : CONCLUSIONES.**

### **Conclusiones para las muestras contaminadas con clorofila.**

- 1) El proceso sol-gel permite la posibilidad de incorporar moléculas orgánicas en un medio inorgánico, conservando las propiedades ópticas de éstas. Así se ha logrado incorporar la molécula de clorofila tipo A en ésta clase de materiales.
- 2) Las muestras contaminadas con volúmenes pequeños de clorofila, muestran un ligero incremento en la señal de absorción y emisión para pequeñas fluencias de partículas  $^4\text{He}$ , lo cual nunca antes había sido reportado. El comportamiento inicial se pudo ajustar satisfactoriamente con un curva de tipo Lorentziana. Para fluencias grandes se observa un decaimiento exponencial característico, reportado en la literatura para otros colorantes orgánicos
- 3) En general, las muestras con bajos volúmenes de clorofila, presentan un decaimiento con una serie de oscilaciones superpuestas en la señal como función de la fluencia. Este comportamiento se puede explicar como debido a la degradación de las moléculas dentro del gel. Los máximos subsiguientes se pueden explicar en términos de mecanismos de llenado y vaciado del estado triplete de la clorofila, con una cinética muy lenta.
- 4) Las muestras contaminadas con un volumen mayor, presentan en general el mismo tipo de comportamiento, es decir en unos casos se observa un decaimiento de tipo exponencial y en otros casos se tiene un incremento inicial de la señal hasta alcanzar un valor que puede representar hasta más del 50% del valor inicial. Un hecho importante es que en ningún caso la señal se hace cero, pues para fluencias muy grandes, todavía se logra detectar señal, tanto en absorción como en luminiscencia. Estos comportamientos se lograron ajustar con curvas de decaimiento exponencial y Lorentziano, respectivamente.
- 5) Otra forma de poder interpretar los resultados observados es debido a la formación de cúmulos de moléculas dentro de la matriz. Para concentraciones altas, se sabe que las moléculas tienden a agregarse formando cúmulos. Al comenzar la irradiación, se tiene una importante cantidad de ellos, a medida que aumenta la dosis de irradiación, muchos de

estos cúmulos tenderán a romperse, liberando a las moléculas, por lo que se deberá observar un incremento de la señal, tanto en absorción como en emisión. Como la irradiación continua, muchas de las moléculas tenderán a degradarse, dejando de participar en los procesos de absorción y emisión, por lo que se deberá observar un decaimiento en la señal.

- 6) Para el caso de las muestras contaminadas con clorofila, se pudo observar que el volumen agregado a las muestras no afecta de forma significativa la evolución de las señales de absorción y emisión de la molécula.

#### **Conclusiones para las muestras contaminadas con rodamina B.**

- 7) La exposición para tiempos cortos al 2o armónico del láser de YAG :Nd de las muestras contaminadas con bajas concentraciones de rodamina B, incrementa, en algunos caso las señales de absorción y emisión. Para tiempos largos, se observa un decaimiento de tipo exponencial característico, reportado en la literatura. En algunos casos, se presenta un decaimiento desde el inicio de la irradiación. Comportamientos análogos se observan al irradiar con 3er armónico del mismo láser. Estos comportamientos se pudieron ajustar con curvas de tipo decaimiento exponencial y Lorentziano.
- 8) Las muestras contaminadas con mayor concentración del colorante presentan un comportamiento similar al caso anterior. Se observa un decaimiento de la señal en absorción y emisión desde el inicio de la irradiación como función de la dosis. También se observa un decaimiento de la señal con una serie de oscilaciones superpuestas. En este caso sólo se pudo ajustar los decaimientos con curvas de tipo decaimiento exponencial. Los comportamientos son similares al irradiar con el 2o o 3er armónico del láser.
- 9) Al hacer un estudio sobre la velocidad a la que decae la señal (es decir, que tan rápido se están degradando las moléculas dentro del gel), se encontró que las muestras con mayor concentración resisten más a la irradiación, es decir, las muestras con menor concentración se degradan más rápido que las otras (aproximadamente tres veces más rápido que las muestras con mayor concentración). Por lo tanto, a medida que las muestras tengan mayor concentración, servirán mejor como medios láser. Es importante señalar en este punto, que debe existir una concentración máxima para no tener problemas de saturación, pues se observó mediante el

espectrofotómetro que algunas muestras con cierta concentración saturaban la señal de absorción, lo que impedía hacer un seguimiento de las mismas. Debe existir un concentración óptima para obtener resultados óptimos. Desafortunadamente no se obtuvo pues sale de los objetivos de este trabajo.

- 10) El comportamiento observado también se puede explicar en términos de la fotodegradación que sufren las moléculas, la presencia de cúmulos de moléculas y de mecanismos de llenado y vaciado del estado triplete.
- 11) Una observación muy importante realizada en los geles contaminados con rodamina B, es la recuperación del color que presentan después de aproximadamente ocho meses después de la irradiación. Este fenómeno sugiere la existencia de ciertos mecanismos de recuperación de las propiedades físicas y químicas de las moléculas del colorante dentro del gel. Esto nunca antes se había observado, ni con muestras contaminadas con el mismo colorante e irradiadas con diferentes fuentes de radiación, por ejemplo rayos-x, electrones, luz UV, etc.

## **BIBLIOGRAFÍA.**

- [1] D. Lo, J. E. Parris, J.L. Lawless. *Appl. Phys B.* **56**, 385-390 (1990)
- [2] M. M. Severin-Vantilt, E. W. J. L. Oomen. *Non-Crystalline Solids.* **159**, 38-48 (1993).
- [3] A. Charlton, I. T. Mckinnie, M. Meneses-Nava. *J. Mod. Optics.* **39**, 1517-1523 (1992).
- [4] E. T. Knobbe, b. Dunn, P. D. Fuqua, F. Nishida. *Appl. Optics.* **29**, 18, 2729-2733 (1990).
- [5] J. M. Mckiernan, s. A. Yamanaka, B. Dunn, J. I. Zink. *Am. Chem. Soc.* **94**, 5652-5654 (1990).
- [6] J. Rickards, J. García M., E. Ramírez J., K. López. *NIM-B.* **11413**, 1-3, (1997).
- [7] I. López A., K. K. Rohatgi-Mukherjee. *Chem. Phys. Lett.* **128**, 474479, (1986).
- [8] A. Mokhatari, A. Chebira, J. Chesnoy. *J. Opt. Soc. Am. B.* **7**, 8 , 1551-1557, (1990).
- [9] M. A. Ali, J. Moghaddasi, S. A. Ahmed. *J. Opt. Soc. Am B.* **8**, 9, 1807-1810, (1991).
- [10] B. Dunn, F. Nishida, R. toda, J I. Zink. *T. H. Alliks. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **329**, 267-277, (1994).
- [11] J. C. Altman, R. E. Stone, B. Dunn, F. Nishida. *Photonics Tech. Lett.* **3**, 3, 189-190, (1991).
- [12] B. Dunn, J. I. Zink. *J. Mat. Chem.* **1,6** 903-913, (1991).
- [13] J. García M., V. M. Castaño, E. Ramírez J., F. González, A. Campero, V. Rentería. *J. Sol-Gel Science and Tech.* **En prensa.**

- [14] J. I. Zink, B. Dunn. Ceramic Soc. Jap. **99**, **10**, **878-893**, (1991).
- [15] Park, S., Nobel. "Biophysical plant and physiology and ecology". **Cap. 5 y 6**. Ed. W. H. Freeman & Company, New York, [1983].
- [16] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. "Molecular spectroscopy of the triplet state". **Cap. 1, 2, 3 y 4**. De Prentice Hall, USA [1969].
- [17] R. J. H. Clark, R. E. Hester. "Spectroscopy of inorganic based materials". **Cap. 4**. Ed. John Wiley & sons. USA [1987].
- [18] S. F. Jacobs, J. F. Scott. "Laser applications to optics and spectroscopy". **Cap. 2**. Ed. Addison Wesley, USA [1975].
- [19] "Incorporación de pigmentos orgánicos en matrices de sílice obtenidas por el procedimiento sol-gel".  
Victor Manuel Rentería Tapia. Tesis de Maestría. México D. F., [1994].
- [20] "Efectos de la irradiación ionizante sobre las propiedades ópticas de geles de óxido de silicio contaminados con azul de timol, clorofila, fluoresceína y rodamina B".  
Edgar Ramírez Jaramillo. Tesis de Licenciatura. México D. F., [1993].
- [21] "Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO<sub>2</sub> contaminados con rojo de metilo, azul de bromofenol, azul de timol y eosina expuestos a radiación ionizante".  
Federico González Sánchez. Tesis de Licenciatura. México D.F., [1996].
- [22] "Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO<sub>2</sub> dopados con rodamina B".  
Jorge Alejandro Reyes Esqueda. Tesis de Licenciatura. México D. F., [1996].
- [23] Schäfer F.P., Drexhage K.H., Hänsch T.W., Ippen E.P. (Edts).  
"Dyes Laser", **Cap. 1, 2, 3**, Springer Verlag, Berlín, [1973].

**ANEXO I.**  
**PARÁMETROS DE AJUSTE PARA LAS MUESTRAS**  
**CONTAMINADAS CON CLOROFILA.**

<b>Figura.</b>	<b>Banda</b>	<b>Ajustes :</b> $Y = Y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1}$ $Y = \frac{a}{1+b(x-c)^2}$
3.3	650 nm, emisión	a = 11.224 b = 0.779 c = 0.412
3.7	660 nm, absorción	a = 0.13904 b = 1.13 c = 0.89
3.8	665 nm, emisión	Y <sub>0</sub> = 1.0075 A <sub>1</sub> = 4.1521 t <sub>1</sub> = 0.10712
3.9	530 nm, excitación	a = 0.33 b = 1.7 c = 0.74

**ANEXO II.**  
**PARÁMETROS DE AJUSTE PARA LAS MUESTRAS**  
**CONTAMINADAS CON RODAMINA B.**

<b>Figura.</b>	<b>Banda</b>	<b>Ajustes :</b> $Y = Y_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/t_1}$ $Y = \frac{a}{1 + b(x-c)^2}$
3.11	550 nm, absorción	Yo = 2.10791 A1 = 5.13475 t1 = 20.91658
3.12	585 nm, emisión	Yo = 0.09396 A1 = 2.98596 t1 = 24.72647
3.13	360 nm, excitación	Yo = 0.12312 A1 = 0.20761 t1 = 12.87859
3.14	550 nm, absorción	a = 6.7948 b = 0.747 c = 1.794
3.15	585 m, emisión	Yo = 0 A1 = 1.73253 t1 = 1.55287
3.16	356 nm, excitación	Yo = 0.01545 A1 = 0.16982 t1 = 1.62781
3.18	550 nm, absorción	Yo = 9.41517 A1 = 52.7348 t1 = 101.3822
3.20	360 nm, excitación	Yo = -0.10255 A1 = 1.0049 t1 = 268.38208
3.21	550 m, absorción	Yo = 10.7959 A1 = 61.58811 t1 = 0.50947
3.22	580 nm, emisión	A1 = 1.54878 t1 = 0.44806