

**"Incorporación de pigmentos orgánicos
en matrices sol-gel"**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

VICTOR MANUEL RENTERIA TAPIA.

Físico (UAM)

Diciembre de 1994

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

*"Incorporación de pigmentos orgánicos
en matrices sol-gel"*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA

F. VICTOR MANUEL RENTERIA TAPIA.

14 de diciembre de 1994

DEDICATORIAS

A mi madre Rosa Ma. Tapia Camacho
por su ejemplo de lucha y esfuerzo constante
ante los retos que ha enfrentado en la vida.

A mis hermanos
Arturo, José y Rocío
Por su apoyo y paciencia
incondicional

A mis sobrinos
en especial a Oscar, Jazmin y Miriam
por todos los bellos momentos compartidos.

A mis abuelos Ezequiel
y Onésima por que sus
enseñanzas siempre
estarán vivas.

VMRT .Diciembre 14 de 1994.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Antonio Campero Celis y al Dr. Antonio Muñoz Flores por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo, así como a las siguientes personas:

M. Q. Salvador Tello S.
Dr. Emmanuel Haro.
Dr. Manuel Fernandez.
M. Q. Ana maría Soto E.
F. Luis Alejandro Julio S.
F. Jose Luis Hdez Pozos.

A la Srita. Genoveva Galicia R. por su invaluable ayuda.

Aljurado
Dr. Antonio Campero Celis
Dr. Tomás Viveros García
Dr. Jorge García Macedo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización del presente trabajo.

Este trabajo se realizó en el area de Química Inorgánica del departamento de Química de la Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa, bajo la dirección del Dr. Antonio Campero Celis

RESUMEN iii

INTRODUCCION. 1

CAPITULO I.
GENERALIDADES.

1.1. LOS PIGMENTOS ORGANICOS.	6
1.2. PROPIEDADES OPTICAS DE LOS PIGMENTOS ORGANICOS.	8
1.2.1. ABSORCION.	8
1.2.2. EMISION.	10
1.2.3. FOSFORESCENCIA.	12
1.2.4. ACCION LASER.	12
1.3. EL PIGMENTO RHB.	15
1.4. SINTESIS DE MATERIALES SOL-GEL.	22

CAPITULO II.
PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. REACTIVOS.	29
2.2. PREPARACION DE SOLUCIONES.	29
2.3. PREPARACION DE SOLES.	30
2.4. PREPARACION DE XEROGELES.	32

CAPITULO III.

DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE RHB EN SOLUCION.	38
3.1.1. SOLVATAACION.	38
3.1.2. PROTONACION.	41
3.1.3. DIMERIZACION.	44
3.1.4. LACTONIZACION.	46
3.1.5. FORMAS MOLECULARES DICACION Y TRICATION.	50
3.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE RHB EN SOLES.	49
3.2.1. EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE RHB.	51
3.2.2. FORMAS CATIONICAS DE RHB.	56
3.3. ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y DE FLUORESCENCIA DE RHB EN XEROGELES.	59
3.3.1. FAVORECIMIENTO DE MONOMEROS.	60
3.3.2. FACTORES QUE FACILITAN LA INCORPORACION DEL PIGMENTO.	64
3.3.3. TECNICAS DE DOPADO.	73
3.3.4. ADICION DE DCCA.	78
3.3.5. ENVEJECIMIENTO DE GELES.	82
3.4 XEROGELES COMO MEDIOS ACTIVOS LASER.	85
CONCLUSIONES.	87
BIBLIOGRAFIA.	89

RESUMEN

En este trabajo, se utilizó el procedimiento sol-gel para sintetizar sólidos amorfos, transparentes (de 300 a 900 nm) y homogéneos, a los cuales se incorpora una impureza orgánica (Rhodamina B). El desarrollo de nuestro trabajo se apoya en espectroscopía Uv-Vis y de fluorescencia. De éstas investigaciones, se proporcionan los primeros resultados obtenidos en este tema por el laboratorio Sol-Gel del área de química inorgánica de esta universidad y nuestra contribución es entonces, iniciar un camino claro y confiable para la incorporación apropiada de moléculas orgánicas en matrices sol-gel.

INTRODUCCION.

Actualmente el estudio de los procesos luminiscentes que ocurren en materiales sólidos constituye uno de los objetivos principales de un campo de investigación muy activo. Durante un largo periodo se han producido cambios verdaderamente revolucionarios, no sólo en los materiales sino también en los métodos y técnicas experimentales que se han usado. Un factor muy importante en el desarrollo vigoroso y acelerado de este campo de investigación es indudablemente su gran aplicación tecnológica y comercial. Los materiales luminiscentes son ampliamente utilizados en los tubos de rayos catódicos para radar y televisión así como en una gran variedad de lámparas electroluminiscentes. En la última década, este campo de investigación ha crecido aún más por la necesidad de contar con materiales luminiscentes que puedan usarse para convertir luz invisible en visible (ultravioleta al visible o infrarrojo al visible). De igual manera, ante el desarrollo de los láseres entonables de colorantes líquidos, la búsqueda de materiales sólidos luminiscentes que pudieran utilizarse como láseres entonables de estado sólido, y reducir su costo de producción, es una de las investigaciones de mayor actualidad en un número considerable de laboratorios del mundo [1]. Por otra parte, las características que se requieren de los materiales para las potenciales aplicaciones mencionadas son: alta pureza, homogeneidad, resistencia mecánica, transparencia y una geometría adecuada. A través de la tecnología Sol-Gel este tipo de materiales pueden obtenerse con relativa facilidad.

Básicamente el proceso Sol-Gel [2], consiste en la síntesis de un polímero inorgánico por reacciones químicas en solución a baja temperatura. Estas reacciones conducen a un incremento de la viscosidad de la solución hasta la formación de un sólido llamado gel que puede ser secado a bajas temperaturas ($\approx 60^{\circ}\text{C}$) para producir un material amorfo (xerogel) con diámetro de poros del orden de nanómetros.

Las bajas temperaturas de procesamiento permiten introducir una impureza orgánica luminiscente (dopante) en el gel. Tales moléculas tienen una baja estabilidad térmica y no pueden ser incorporadas en matrices sólidas convencionales como cristales o vidrios. Avnir y sus colaboradores [3], fueron los primeros en reportar propiedades ópticas resultantes de geles de sílice dopados con Rhodamina 6G. También demostraron que otros pigmentos incluyendo fluoresceína, verde de malaquita y perclorato de oxazina-4 pueden ser incorporados en materiales poliméricos de sílice [4].

Las matrices sólidas dopadas con pigmentos y sintetizadas por esta técnica poseen varias ventajas en relación a polímeros orgánicos como polimetilmetacrilato y son las siguientes [3,5]:

- 1.-La fotoestabilidad es mejor porque no se generan radicales por irradiación de luz UV y por lo tanto la extinción fluorescente se reduce significativamente.
- 2.-Ausencia de agregación a concentraciones de 10^{-4}M o mayores.
- 3.-Incremento en el desplazamiento Stokes.
- 4.-Transparencia UV de la matriz.

5.-La movilidad de las moléculas de pigmento está fuertemente restringida, debido a que esta atrapada en una "caja" de sílice, evitando de esta manera, pérdida de energía no radiativa durante excitación de la muestra, ya que los modos vibracionales, rotacionales y traslacionales de la molécula disminuyen.

6.-Los materiales obtenidos de alcóxidos son fotoquímicamente inertes y pueden tolerar temperaturas arriba de las de la descomposición orgánica. Además el índice de refracción no es alterado por los gradientes de temperatura.

8.- El pigmento queda sujeto de manera física o química en una red inorgánica. Es decir, no es posible sacarlo fuera de la red por la acción de un determinado solvente.

9.- La alta conductividad térmica en este tipo de materiales, comparada con la de solventes como metanol, permite obtener una mejor distribución de temperatura, cuando son excitados con luz monocromática.

En la actualidad, la incorporación de pigmentos orgánicos en matrices sol-gel, es un tema de mucha investigación entre la comunidad científica. Varias moléculas orgánicas han sido incorporadas en matrices sol-gel como sondas fotofísicas o fotoquímicas para obtener información estructural de los alrededores del pigmento sobre una escala del orden de uno a varios nanómetros [6,7].

No obstante de que numerosos materiales se han sintetizado, existen todavía preguntas fundamentales sin resolver. Por ejemplo se conoce poco acerca de la naturaleza de la interacción entre las moléculas de pigmento dopado y la matriz inorgánica, o acerca de los parámetros que controlan la luminiscencia de moléculas introducidas en estos sistemas inorgánicos, ya que un pigmento tiene un comportamiento muy diferente en un líquido que el que tiene al incorporarse en un sólido, debido a fenómenos de movilidad, solvatación (mecanismo de disolución del soluto por el solvente) y procesos de reorientación, afectando de manera importante sus estados electrónicos [8]. Otro aspecto interesante es la sensibilidad del pigmento al entorno químico, sugiriendo entonces su uso para estudios de polimerización, gelación y secado de geles, es decir, para investigar la química sol-gel [9].

Las excelentes propiedades y características de xerogeles, en particular las de transmisión óptica, porosidad y resistencia mecánica, permiten que al incorporar un pigmento orgánico, las aplicaciones tecnológicas puedan ser de muy diversa índole: láseres de pigmento de estado sólido sintonizables, medios de almacenamiento de datos, materiales para óptica lineal y no lineal, concentradores solares luminiscentes, sensores químicos y de pH, filtros, etc. [10].

OBJETIVOS DE ESTA TESIS.

En este trabajo ubicado dentro de la ciencia de materiales, estamos interesados en incorporar impurezas orgánicas, fundamentalmente el pigmento Rhodamina B (RhB) en matrices de sílice obtenidas por el procedimiento sol-gel y efectuar un estudio espectroscópico tratando de relacionar los mecanismos de incorporación del pigmento asociados a la química sol-gel y ésta a su vez con las propiedades ópticas del material dopado. En base a los resultados obtenidos, iniciaremos la investigación correspondiente a la síntesis de un medio activo de emisión láser. Los estudios espectroscópicos que efectuamos se han agrupado de la siguiente manera:

- 1.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS DEL PIGMENTO DISUELTO EN SOLUCIONES.
- 2.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS DEL PIGMENTO DISUELTO EN SOLES DE SÍLICE.
- 3.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS Y DE FLORESCENCIA DEL PIGMENTO INCORPORADO EN XEROGELES.

CAPITULO I.

GENERALIDADES.

1.1. LOS PIGMENTOS ORGANICOS.

Dos términos, cromóforo y auxocromo son utilizados para definir un pigmento. En 1876 Witt [11], define el cromóforo como el grupo molecular el cual tiene electrones π , y que son los responsables principales de una banda de absorción, y específicamente grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{N} = \text{N}-$, y $= \text{C} = \text{O}$, son típicos cromóforos. Moléculas conteniendo éstos grupos son por ejemplo nitrobenceno y azobenceno. Sin embargo, la substitución de grupos de la molécula básica, alteran la energía de las transiciones electrónicas, de tal forma que un compuesto puede ser fuertemente fluorescente. Estos grupos sustituyentes tales como $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{OR}$, (donde R es un grupo alquilo), son llamados auxocromicos, los cuales no tienen bandas de absorción por sí mismos, pero cuando esta conjugado a un cromóforo, causará un desplazamiento a frecuencias menores y un aumento en la intensidad. Comúnmente los pigmentos orgánicos son sólidos que se pueden disolver en solventes apropiados, y absorben en el cercano ultravioleta, visible y regiones del cercano infrarrojo del espectro. Muchos tienen estructuras similares con ciertas propiedades espectroscópicas comunes y que pueden ser agrupadas en una familia. Pigmentos fuertemente fluorescentes son por ejemplo familias de oxazol, xanteno, polimetano, acridina, antraceno y cumarina.

Las moléculas de pigmento, generalmente presentan enlaces dobles conjugados (tabla 1.1), los enlaces sencillos son enlaces σ y los enlaces dobles constan de un enlace σ y uno π .

PIGMENTO	ESTRUCTURA	SOLVENTE	LONGITUD DE ONDA DE EMISION(nm)
ACRIDINA		ETANOL	600-630
PURONINA B		METANOL AGUA	570-610
RHODAMINA 6G		ETANOL METANOL AGUA	570-610
RHODAMINA B		ETANOL METANOL	605-635
FLUORESCEINA DE SODIO		ETANOL AGUA	530-560
7-HIDROXICUMARINA		AGUA (pH = 9)	450-470

REF (12)

TABLA 1.1. ESTRUCTURA MOLECULAR, LONGITUD DE ONDA DE EMISION, Y SOLVENTES DE ALGUNOS PIGMENTOS ORGANICOS.

1.2. PROPIEDADES OPTICAS DE PIGMENTOS ORGANICOS.

Las propiedades de absorción y de emisión de pigmentos orgánicos en solución han sido estudiados por muchos años y para la explicación de éstas utilizamos el diagrama de la fig 1.1.

1.2.1. ABSORCION DE LUZ.

En los pigmento orgánicos, cada molécula posee una serie de niveles de energía muy próximos entre sí y puede ir de un nivel bajo (S_0) a uno alto (S_1 , S_2 , etc.) por absorción de un cuanto discreto de luz igual en energía a la diferencia entre los estados de energía. Estas transiciones son responsables de los espectros de absorción visible-ultravioleta (UV), observados para moléculas. Las transiciones de absorción únicamente se originan en los niveles vibracionales más bajos del estado electrónico base, según el siguiente mecanismo [13]: cuando la molécula de pigmento absorbe luz a una determinada frecuencia se presenta una excitación de un electrón del estado singulete base S_0 a altos niveles vibración-rotación del estado S_1 ($A \Rightarrow b$), después una redistribucion térmica de las poblaciones entre los subniveles toma lugar en muy poco tiempo (10^{-11} s). Una distribución de Boltzman es alcanzada en el continuo de niveles con la mayor parte de las moléculas excitadas decayendo no radiativamente en el nivel B, el nivel vibracional base de estado singulete $S_1(b \Rightarrow B)$. Otros procesos que pueden ocurrir en la molécula, son transiciones del estado base S_0 al segundo estado singulete excitado S_2 ($S_0 \Rightarrow S_2$) y absorciones triplete-triplete ($T_1 \Rightarrow T_2$) permitidas por spin. El estado T_1 es la más baja de las multiplicidades de los estados triplete. En un gran número de pigmentos fluorescentes, estas absorciones traslapan las bandas de emision ($S_1 \Rightarrow S_0$). Esto último, demuestra que la alta pérdida óptica resultante es un serio impedimento para acción láser.

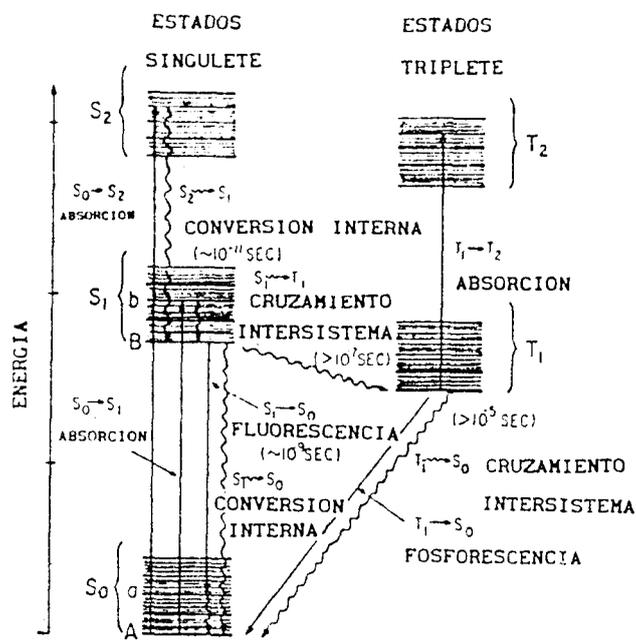


FIG.1.1. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA DE UN PIGMENTO ORGÁNICO.

Los espectros de absorción de los pigmentos pueden explicarse de manera semicualitativa mediante un modelo sencillo de gas de electrones libres [14]. El potencial electrostático que experimentan los electrones π se puede considerar en primera aproximación como constante en la longitud L de la molécula, es decir que los electrones se mueven en un pozo de potencial de ancho L . Entonces la posición de la banda de absorción de un pigmento está determinada solo por la longitud de la cadena y del número de electrones que contiene. Por otro lado, debido a que una molécula típica de pigmento puede tener 50 o más átomos, se tendrá un gran número de modos de vibración. Las vibraciones de la molécula tienen como efecto el cambiar la longitud L en una pequeña cantidad, por lo que cada estado vibracional tendrá una energía ligeramente diferente. Esto se traduce en un desdoblamiento de cada nivel excitado a un gran número de subniveles. Las rotaciones que pueden presentarse en soluciones de pigmento producirán cambios aún más pequeños en la energía, convirtiendo el nivel original a un cuasicontinuo. Finalmente las colisiones de las moléculas del solvente permiten considerar a la banda de niveles como un continuo.

Esto explica la gran anchura de las bandas de absorción de los pigmentos, típicamente del orden de 50 nm. Esta gran anchura es lo que permite lograr la capacidad de sintonía, aspecto fundamental de los láseres de pigmento.

Mediante el espectro de absorción podemos determinar parámetros como es el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$, que para bajas intensidades se relaciona con la densidad óptica ρ , obedeciendo la expresión [15]:

$$\alpha(\lambda) = 2.303\rho/L \quad (1.1)$$

donde L es el espesor de la muestra en cm.

Además, $\alpha(\lambda)$, y el coeficiente de extinción ϵ , se relacionan con la sección transversal de absorción $\sigma_a(\lambda)$ de las moléculas de pigmento con la densidad de absorbedores N:

$$\alpha(\lambda) = N\sigma_a(\lambda) \quad (1.2)$$

$$\sigma_a(\lambda) = 3.82 \times 10^{-21} \epsilon \quad (1.3)$$

Donde las unidades de ϵ son en $M^{-1}cm^{-1}$.

1.2.2. EMISION DE LUZ.

Una molécula en el nivel B del estado S_1 , puede retornar a S_0 emitiendo un fotón de luz ($B \Rightarrow a$), pero de menor frecuencia que el de la luz absorbida, debido a que alguna energía se ha perdido en el breve periodo, antes de que la emisión ocurra. El fenómeno es llamado fluorescencia.

Generalmente el espectro de emisión fluorescente aparece como la imagen del espectro de absorción representando la transición de $S_1 \Rightarrow S_0$. La naturaleza simétrica de estos espectros es el resultado de las mismas transiciones comprendidas en ambos procesos de absorción y de emisión, y las similitudes entre los niveles de energía vibracional de los estados singulete S_0 y S_1 .

El cociente del número de fotones emitidos al número de fotones absorbidos se llama eficiencia cuántica fluorescente y puede ser tan alta como la unidad para algunos pigmentos en solución o esencialmente cero para otros. Esta eficiencia puede reducirse debido a dos tipos de transiciones no radiativas: 1) decaimiento del estado S_1 al estado S_0 por medio de un proceso conocido como conversión interna y 2) transiciones entre dos estados electrónicos con diferentes multiplicidades de spin. Este segundo proceso procede de un cruzamiento intersistema el cual puede variar de varios órdenes de magnitud más lento a ordenes de magnitud más rápido que la velocidad de decaimiento fluorescente. El tiempo de vida del estado triplete T_1 , es generalmente mucho más grande que el tiempo de vida fluorescente, ya que, la transición triplete-singulete ($T_1 \Rightarrow S_0$) es prohibida por spin. El estado triplete puede entonces actuar como una "trampa" para las moléculas excitadas que se acumulan en el nivel T_1 .

Otros parámetros que afectan la eficiencia cuántica son [13]: la viscosidad del solvente, geometría de la molécula, el pH, grupos sustituyentes sobre la molécula básica, así como formación de dímeros y agregación [16].

Una constante física que es característica de las moléculas luminiscentes es la diferencia entre las longitudes de onda de los máximos de las bandas de excitación y emisión. Esta constante es llamada el desplazamiento de Stokes (DS), e indica la energía disipada durante el tiempo de vida del estado excitado antes de retornar al estado base [17]:

$$DS = 10^7 [\lambda_{ex}^{-1} - \lambda_{em}^{-1}] \text{ cm}^{-1} \quad (1.4)$$

Donde λ_{ex} y λ_{em} son las máximas longitudes de onda de excitación y de emisión expresadas en nanómetros.

El desplazamiento de Stokes, puede ser de interés, ya que la longitud de onda de emisión puede ser fuertemente desplazada debido a la estructura molecular en el estado excitado.

1.2.3. FOSFORESCENCIA.

El fenómeno de fosforescencia se define como la emisión de luz entre la transición de estados electrónicos con diferentes multiplicidades de spin. Una de las características de este fenómeno es que la emisión continua después que la fuente de excitación es removida. Debido al tiempo de vida relativamente largo del estado triplete, moléculas en este estado son más susceptibles a transiciones no radiativas.

1.2.4. ACCION LASER.

Sólo es posible tener emisión láser cuando las transiciones de emisión son mayores que las transiciones de absorción, es decir, cuando hay una ganancia óptica, que para un medio homogéneo esta dado por la expresión [13]:

$$\alpha(\lambda) = N_1\sigma_e(\lambda) - N_0\sigma_a(\lambda) \quad (1.5)$$

Donde N_0 y N_1 son las poblaciones de los estados S_0 y S_1 . $\sigma_a(\lambda)$ y $\sigma_e(\lambda)$ son las secciones transversales de absorción y de emisión a la longitud de onda λ , originadas de aquellos estados respectivamente. En la expresión anterior se han despreciado las secciones transversales triplete ($T_1 \Rightarrow T_2$) y secciones transversales de absorción singulete ($S_0 \Rightarrow S_2$).

Comúnmente el medio activo para emisión láser, es un pigmento orgánico disuelto en alcohol, y con la utilización de al menos nueve distintos pigmentos se puede cubrir continuamente todo el espectro visible. Este tipo de sistemas presentan secciones transversales de absorción y emisión varios ordenes de magnitud más altos que los elementos metálicos de transición, y respectivamente potencias de umbral más bajas para generación de luz monocromática. Las características espectroscópicas mencionadas, sugieren la posibilidad de bombear este tipo de sistemas con un láser pulsado del tipo Nd:Yag, vapor de cobre o aún nitrógeno.

El láser de pigmento opera en la transición del primer estado electrónico excitado al estado base electrónico de las moléculas de pigmentos en solución. Las líneas de emisión fluorescente son muy anchas y corridas hacia el rojo de sus correspondientes líneas de absorción, por lo tanto dada una longitud de onda de bombeo, sólo se puede tener emisión láser en longitudes de onda mayores de ésta, debido al desplazamiento de Stokes.

Sin embargo, la diferencia de energía entre el haz de bombeo ultravioleta y la emisión visible del pigmento se traduce en calor, éste aumenta la temperatura del solvente y destruye las moléculas de pigmento. Para evitar esto, se utilizan una de tres opciones [18]: a) Agitar magnéticamente una celda, b) circular el líquido a través de una celda por medio de una bomba centrífuga, c) circular el líquido produciendo un chorro a través de una tobera. De manera que, el problema principal para usar tales pigmentos para posible emisión láser, es un sistema de circulación para transportar la solución en el sistema óptico.

Por lo tanto, la incorporación de pigmentos orgánicos en matrices sólidas obtenidas por el procedimiento sol-gel puede ser de gran interés práctico, ya que se evita el transporte de la solución. A pesar de que el pigmento tiene grandes limitaciones principalmente de tipo traslacional, se ha reportado [10], que es factible la emisión de luz monocromática sintonizable.

1.3 EL PIGMENTO RHODAMINA B.

Este pigmento pertenece a la familia de los xantenos el cual contiene un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amonio cuaternario ($= \text{N}^+ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$), tabla 1.1. Ha sido utilizado en diferentes solventes como un medio activo de emisión láser. Por lo tanto las propiedades ópticas de rhodamina B en soluciones son de gran interés. Desafortunadamente, la naturaleza de los cambios espectroscópicos de RhB en soluciones observadas a muy diversas condiciones de pH y concentración no ha sido aclarada totalmente. Las propiedades espectroscópicas de RhB continúan siendo de considerable controversia [19]. Estas propiedades han sido estudiadas como función de la concentración del pigmento, viscosidad, polaridad y polarizabilidad de los solventes, como también del pH de la solución.

En general, los cambios producidos en el espectro de absorción visible por el incremento de la concentración del pigmento han sido interpretado de dos maneras. Una manera establece que los cambios se deben a procesos de dimerización, es decir, de agregación de moléculas [20,21], los cuales son muy notables en soluciones acuosas (fig 1.2). La otra manera se atribuye a un equilibrio ácido-base, en el cual se presentan cambios de la forma molecular de RhB [22,23], dependiendo de tipo de solvatación del pigmento (fig 1.3). Esta teoría se basa en la reducción del pH producida cuando la concentración del pigmento se incrementa.

En soluciones diluidas de RhB las formas monoméricas predominan, pero a altas concentraciones agregados moleculares como dímeros son notables, ya que la distancia de interacción entre las moléculas vecinas es pequeña y cada componente (monómero-dímero), se manifiesta en el espectro de absorción (fig. 1.2). Comúnmente la banda a la longitud de onda grande, se asigna a moléculas monoméricas, y la banda a corta longitud de onda se asigna a dímeros [21].

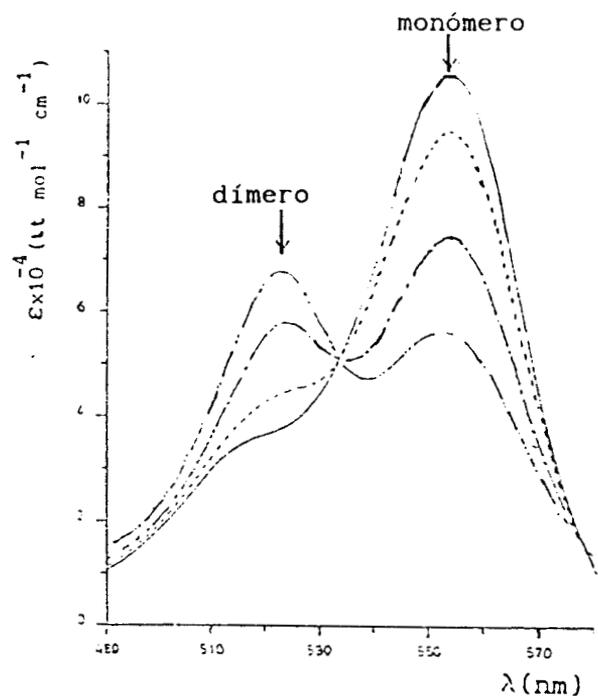


FIG. 1.2. ESPECTRO DE ABSORCIÓN VISIBLE DE RHB A PH = 12. EL INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PIGMENTO SE INDICA COMO SIGUE: (-) 8×10^{-7} M. (---) 8×10^{-5} M. (-.-.) 6×10^{-4} M. (-.....) 3.5×10^{-3} M

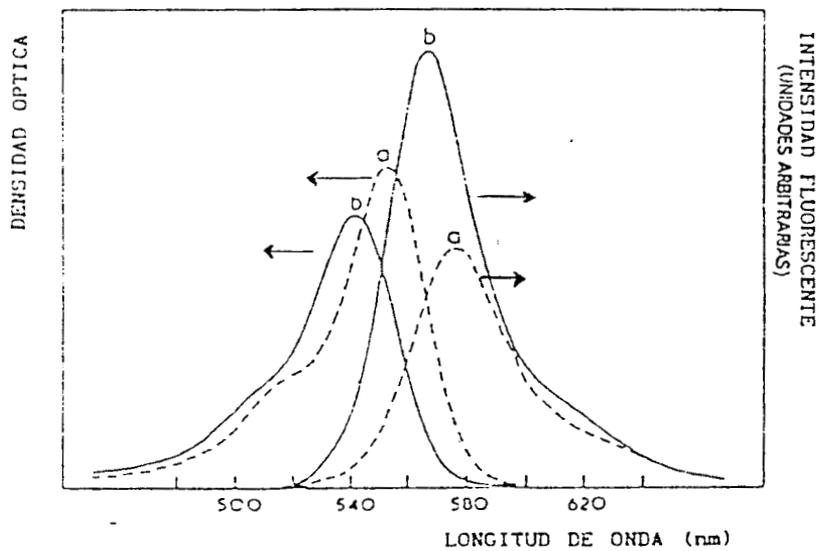


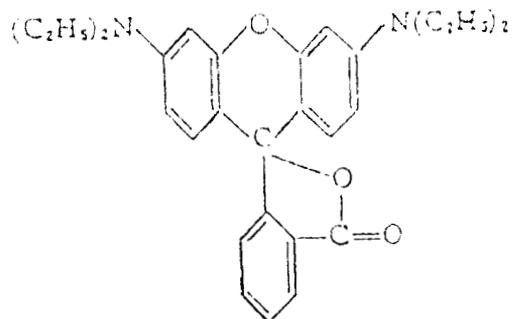
FIG. 1.3. ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE SOLUCIONES DE RHB 2×10^{-5} M EN ETANOL: A) TRAZA DE 1M DE HCL. B) TRAZA DE 1 M DE NHOH.

La constante de equilibrio monómero-dímero de RhB en agua puede ser descrita por una simple expresión [24]:

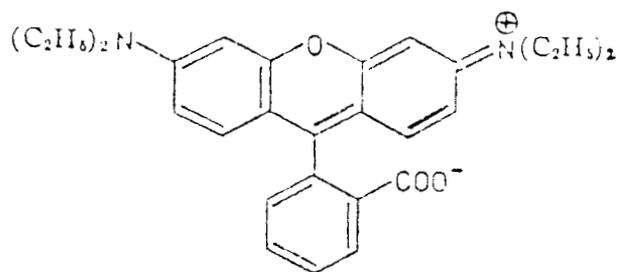
$$K = \frac{2x^2C}{(1-x)} \quad (1.6)$$

Donde $K = 6.8 \times 10^{-4}$ M, x es la fracción molar del monómero y C la concentración. Por consiguiente la razón monómero/dímero puede ser calculada en función de la concentración.

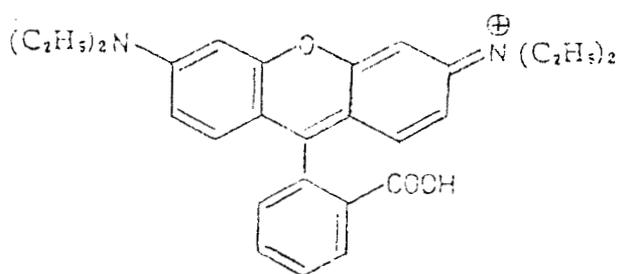
El posible cambio de formas moleculares de RhB (fig. 1.4), ha sido explicado por Ramette y Sanders [25] de la siguiente manera: en solventes no polares, los electrones π del cromóforo del pigmento pierden su actividad óptica, debido a la formación de la estructura molecular lactona (RhB^0), lo cual se manifiesta en el espectro Uv-Vis, con una disminución en la intensidad de las bandas de absorción. Sin embargo, en solventes polares tales como agua, acetona o alcohol, el anillo adicional que se forma en la estructura RhB, tiende a abrirse, formando de esta manera la estructura molecular conocida como Zwitterión (RhB^\pm). En vista de las posibilidades de resonancia un intenso color violeta es observado en soluciones acuosas. La estabilidad asociada con resonancia explica la ausencia de la estructura lactona en agua. El anión carboxilato de RhB puede atraer un protón cuando el pH es reducido a aproximadamente 3. La estructura resultante es la catiónica (RhB^+). En ésta forma molecular, el grupo carboxilo se encuentra protonado. Sin embargo, si la acidez de la solución disminuye, otros protones pueden asociarse al pigmento, probablemente sobre los nitrógenos del grupo amino, formando estructuras moleculares del tipo RhB^{++} (dicación) ó RhB^{+++} (tricación), con fuerte tendencia a interaccionar con los aniones presentes en la solución. La fig. 1.5 nos muestra las características espectroscópicas de las diversas formas moleculares de RhB.



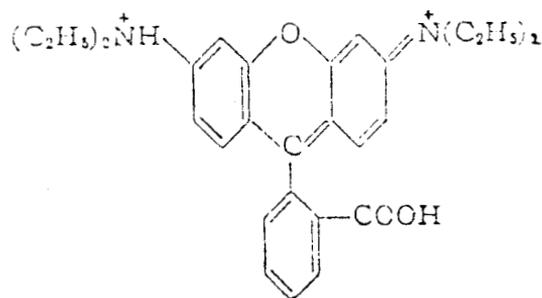
A



B



C



D

FIG. 1.4. ESTRUCTURAS MOLECULARES DE RHB EN SOLUCIÓN:

- A) FORMA LACTONA. RHB^0
- B) FORMA NEUTRA O ZWITTERIÓN. RHB^{\pm}
- C) FORMA CATIONICA. RHB^+
- D) FORMA DICATIÓN. RHB^{++}

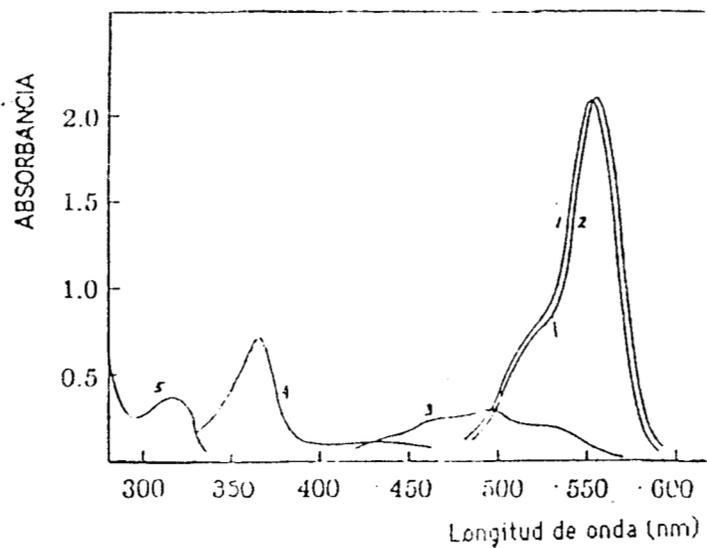


FIG. 1.5. ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE SOLUCIONES DILUIDAS DE RHB: 1) FORMA MOLECULAR ZWITTERION (RHB^{\pm}). 2) FORMA MOLECULAR CATIONICA (RHB^{+}). 3) FORMA MOLECULAR DICATIÓN (RHB^{++}). 4) FORMA MOLECULAR TRICATIÓN (RHB^{+++}). 5) FORMA MOLECULAR LACTONA (RHB^0).

La figura 1.6, nos muestra la dependencia del espectro de absorción con respecto a la concentración de protones en soluciones diluidas de RhB.

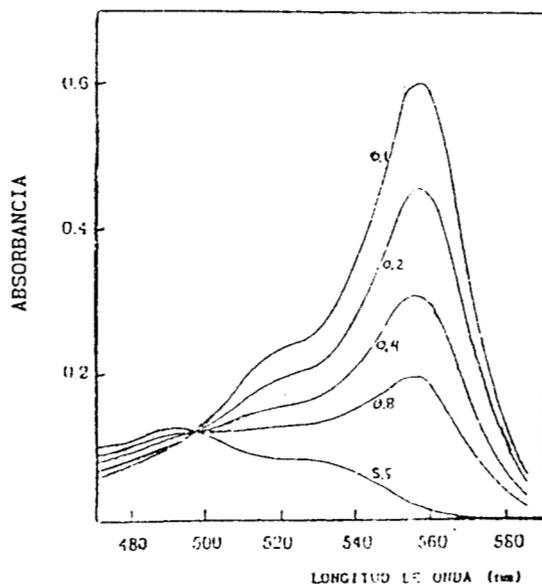


FIG. 1.6 DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE ABSORCIÓN DE RHB EN SOLUCIONES ACUOSAS DE HCL-KCL. LOS NÚMEROS SE REFIEREN A LA MOLARIDAD DE HCL. LA CONCENTRACIÓN DE RHB ES DE 8.32×10^{-6} M.

Por otra parte, se ha demostrado [26], que la presencia de cationes metálicos en soluciones acuosas diluidas de RhB a alta concentración de LiCl \approx 2.4 M, produce un ensanchamiento muy grande de las bandas de absorción así como una disminución de la intensidad (fig.1.7). Las características observadas, se han atribuido a dos factores: a) formación de dímeros de pigmento del tipo $[\text{RhB}^+]_2$, promovidos por la disminución de agua para solvatación de la molécula y b) formación de estructuras lactonas, debido a que los iones en solución coordinan moléculas de agua y por lo tanto disminuye la polaridad del solvente.

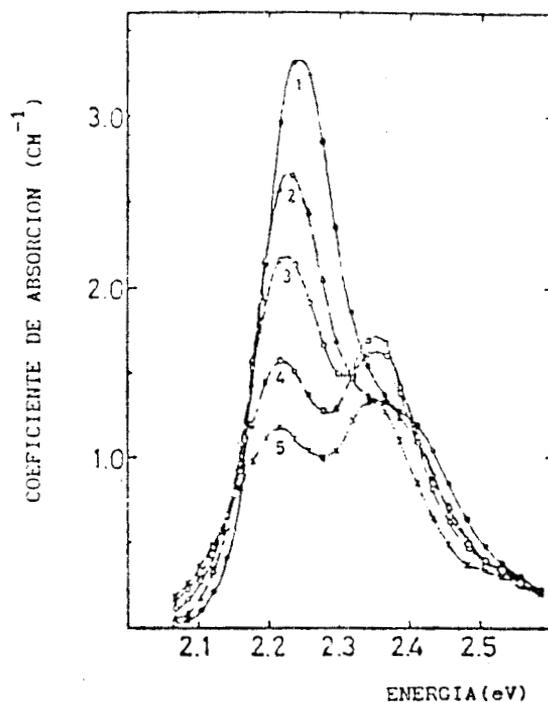


FIG. 1.7. EFECTO DEL INCREMENTO DE LiCl EN SOLUCIONES ACUOSAS DE RhB A LA CONCENTRACIÓN DE 1.3×10^{-5} M. LOS NÚMEROS DE LAS CURVAS IDENTIFICAN LA CONCENTRACIÓN DE LiCl EMPLEADO. 1) 1M, 2) 4M, 3) 7.5 M, 4) 10.2 M), 5) 11.9 M.

Sin embargo, recientemente se ha reportado [27], que la estructura molecular lactona de RhB en solución, se favorece en solventes apróticos (solventes que no son capaces de formar puentes de hidrógeno), y que no depende de la polaridad del solvente.

También se ha propuesto [28], que la agregación de RhB ocurre simultáneamente con cambios moleculares¹ (fig.1.8), y de esta manera se forma un sistema de cuatro especies en solución: La forma neutra RhB^{\pm} y su dímero $[RhB^{\pm}]_2$ y la forma protonada RhB^+ y su dímero $[RhB^+]_2$.

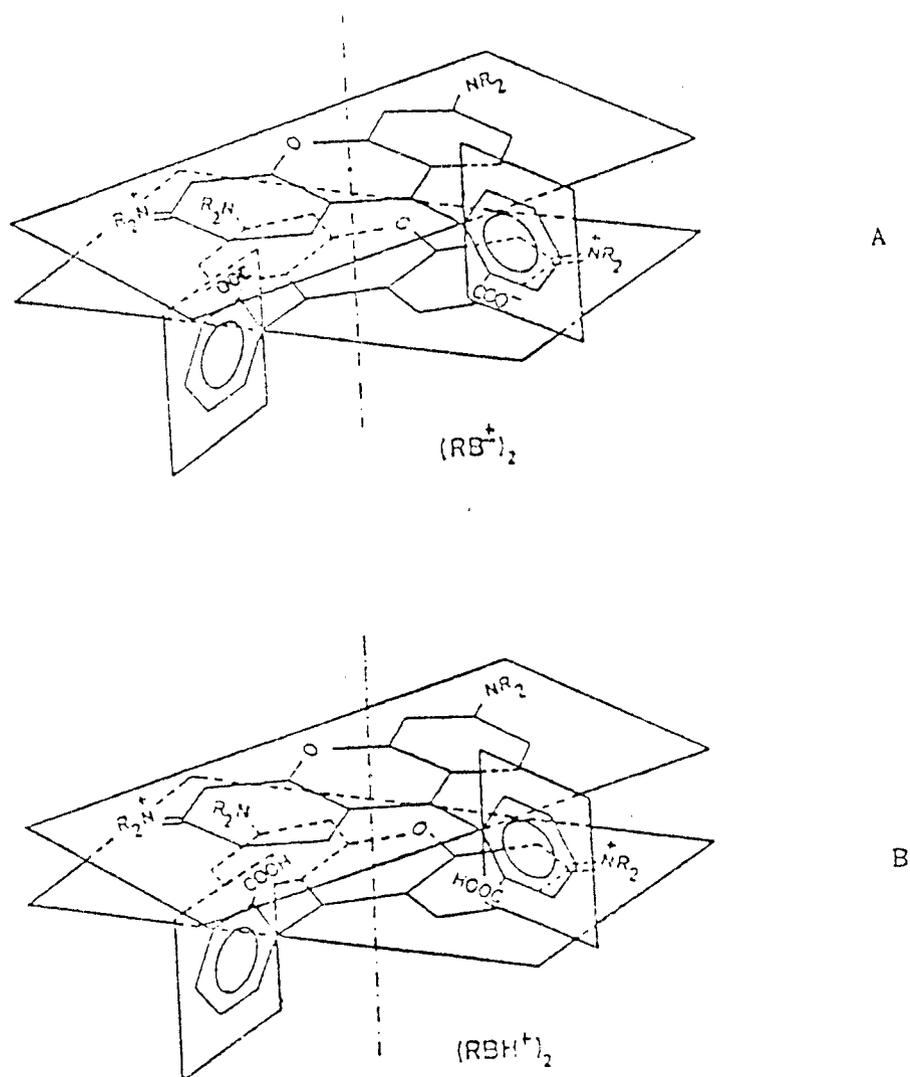
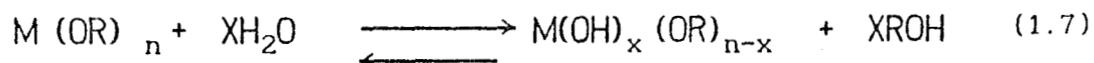


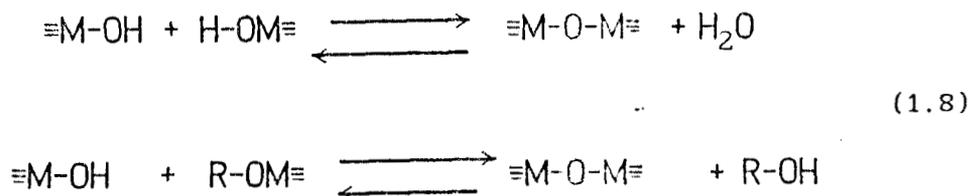
FIG. 1.8. RHB COMO UN SISTEMA DE CUATRO ESPECIES EN SOLUCI6N. A) LA FORMA NEUTRA Y SU DÍMERO. B) LA FORMA PROTONADA Y SU DÍMERO.

1.4. SINTESIS DE MATERIALES SOL-GEL.

El más común de los procesos sol-gel para hacer vidrios o cerámicas, consiste en utilizar alcóxidos precursores [2], 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(OC₂H₅)₄. Los alcóxidos son precursores frecuentemente usados porque reaccionan con agua fácilmente. La reacción es llamada hidrólisis:



Donde 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 para construir moléculas largas conteniendo silicio, hasta la formación de un gel. Este, es un sólido formado por soles (partículas de dimensiones coloidales) cuando las fuerzas atractivas las acomodan en forma de una red porosa llena 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, y diferentes "racimos" se unen simultáneamente (teoría de percolación).

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.

Además, el gel puede ser secado por elevación de la temperatura, eliminando la fase líquida entre los poros. Cuando un gel "húmedo" es secado, una secuencia de eventos se presenta:

- a.- Progresivo encogimiento y endurecimiento.
- b.- Fragmentación.

El gel ya secado se le conoce como xerogel, el cual presenta un volumen de $1/5$ a $1/10$ del gel original. Muchos xerogeles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan cuando son calentados. Si el objetivo del procesamiento es la producción de una cerámica libre de poros, es necesario calentar un gel a una temperatura bastante elevada.

Las propiedades del gel y su comportamiento durante procesos subsecuentes son afectadas notablemente por el proceso de "envejecimiento". El término se aplica para los procesos de cambio en estructura y propiedades después de gelación. La variedad de cambios químicos que pueden ocurrir durante este proceso aún cuando la evaporación se evita, pueden ser: polimerización (incremento en la conectividad de la red del gel), sinéresis (encogimiento espontáneo de el gel con expulsión del solvente), y segregación (separación de fase o cristalización).

El conocimiento termodinámico y cinético de las ecuaciones 1.7-1.8 podría dar información respecto a sus mecanismos y a partir de aquí de las propiedades estructurales de geles. Desafortunadamente, los procesos sol-gel están influenciados por muchas variables como son: solventes, concentración de reactivos, cantidad de agua, temperatura, catalizador, y aún el diseño del recipiente donde se lleva a cabo la reacción [29].

Entonces, debido a la complejidad de los mecanismos de reacción del procedimiento sol-gel, existen también serias desventajas para síntesis de materiales obtenidos por esta técnica:

- a.- gran encogimiento asociado con los procesos de gelación y de evaporación de solventes durante el secado.
- b.- gran concentración de poros así como de grupos orgánicos residuales y de hidroxilos.
- c.- largos tiempos de procesamiento.

Por otra parte, geles monolíticos derivados de coloides tienen una tendencia a fracturarse cuando son secados inclusive a temperatura ambiente, a menos que se tomen precauciones especiales [30].

Una investigación teórica del proceso de fractura de xerogeles ha sido desarrollada por Zarzycki y sus colaboradores [31]. A fin de evitar fractura, la presión capilar debe ser mínima de acuerdo a la expresión:

$$\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r \quad (1.9)$$

donde r es el radio del poro, γ la tensión superficial de el líquido que llena los poros, y θ es el ángulo del líquido y la matriz del gel. La aparición de fractura resulta del exceso de las fuerzas de capilaridad sobre los poros del gel. Entonces son posibles dos estrategias para formar bloques: disminuir las fuerzas de capilaridad o incrementar la cohesión de los geles durante el secado.

Después de elegir la composición óptima de H_2O , $TEOS$, C_2H_5OH , la incorporación de un aditivo químico para control de secado (DCCA), tal como N-N Dimetil formamida, formamida, etilenglicol o ácido oxálico a soluciones de alcóxidos, permite producir monolitos con una gran uniformidad de poros [32].

Estos compuestos químicos en pH ácido o básico pueden minimizar las posibilidades de fractura durante el secado por minimización de las velocidades de evaporación de solventes y asegurar de esta manera un sólido polimérico de una sola pieza con buenas propiedades mecánicas y de transmisión óptica.

El mecanismo mediante el cual los aditivos químicos permiten la formación de un monolito no está totalmente aclarado, aunque sí se conoce que afectan las reacciones sol-gel fuertemente y por lo tanto la estructura del material obtenido. Por ejemplo, se ha reportado [33] que formamida en medio ácido, favorece las reacciones de condensación, resultando polímeros ramificados, incrementa el diámetro, volumen y distribución de poro, y por consiguiente la presión de vapor de solventes durante secado disminuye.

En resumen, la capacidad para producir formas monolíticas, depende de la velocidad de calentamiento, cantidad de solvente, concentración de alcóxido, la razón de H₂O/alcóxido, geometría y tamaño del bloque, además del envejecimiento del gel [34].

A pesar de los inconvenientes mencionados del proceso sol-gel, se han efectuado esfuerzos considerables en la preparación de xerogeles monolíticos. Estos materiales son potencialmente interesantes, porque se pueden sintetizar formas complejas a temperatura ambiente sin fusión y la incorporación de una impureza (dopante), permite que el sólido, pueda presentar propiedades físicas con cierta aplicación tecnológica. Por ejemplo, la tabla 1.2, resume algunos tipos de dopante que pueden introducirse en un sólido monolítico obtenido por el procedimiento sol-gel, y el tipo de investigación que puede efectuarse.

Tipo de dopante	Tema de investigación	Ref.
Cristal líquido	Electroóptica	35
Rhodamina 640	Láseres de estado sólido	36
Europio	Memorias ópticas	-
Neodimio	Protección de la vista a altas frecuencias de luz	-
Oxazina-170	Detectores ópticos de pH	10
Espiropirano	Convertidor óptico	37
β -Caroteno	Conjugación óptica de fase	38
Lumogen F	Concentradores solares	39

TABLA 1.2. SE RESUMEN ALGUNOS DE LOS POSIBLES ESTUDIOS QUE PODRÍAN EFECTUARSE EN XEROGELES MONOLÍTICOS DOPADOS CON DIVERSAS IMPUREZAS.

CAPITULO II.

PARTE EXPERIMENTAL.

En esta sección, se describe la preparación de soluciones, soles y xerogeles, preparados en diversas condiciones. En todos los casos donde se determinó el pH, se utilizó un instrumento marca Conductronic, ajustándolo con soluciones buffer apropiadas. Los espectros fluorescentes de los xerogeles se determinaron mediante un fluorímetro Perkin Elmer Lambda S-60, utilizando como blanco de referencia aire. Los aparatos donde se efectuaron las mediciones espectroscópicas Uv-Vis fueron los siguientes:

- a) Soluciones. Se utilizó un espectrómetro marca Shimadzu J-160 y las referencias fueron solventes sin pigmento.
- b) Soles. Se utilizó un espectrómetro modelo Cary, tomando como referencia etanol absoluto.
- c) Xerogeles. Se utilizó un espectrómetro marca Perkin-Elmer Lambda 5, contra un blanco aire como referencia.

En este trabajo, a menos que se indique otra cosa, generalmente la relación molar de reactivos empleados en la preparación de los soles es: [Teos:H₂O:EtOH = 1:4:6] y el dopante se agregó en la fase sol, mediante cantidades adecuadas de una solución concentrada de RhB del orden de 10^{-3} M en etanol, hasta tener la concentración de pigmento deseada en esta fase. Se eligió la previamente mencionada composición de los soles, porque ésta permite obtener muestras homogéneas. En algunas preparaciones de soluciones y soles se agregó HCl en cantidades catalíticas (una gota de HCl 0.1 M, a menos que se especifique otra cosa). Los desplazamientos batocrómicos (hacia el rojo del espectro uv-vis) e hipsocrómicos (hacia el azul del espectro uv-vis) que se mencionan, están referidos a la posición de la banda de absorción de RhB en Teos (556 nm).

2.1 REACTIVOS

Tetraetoxisilano (Teos), etanol absoluto (EtOH), formamida (form), rhodamina B (RhB), agua destilada (H₂O), 2-propanol (isop), N-N-Dimetilformamida (DMF), etilenglicol (Etgl), y los siguientes ácidos concentrados: fluorhídrico (49%), sulfúrico (97.3%), nítrico (55%), y clorhídrico (37%).

2.2. PREPARACION DE SOLUCIONES.

Cantidades apropiadas del pigmento RhB se disolvieron en diversos solventes con características próticas y apróticas para obtener la concentración requerida.

Todas las soluciones se denotan con la letra S, seguida de un número de identificación de la solución correspondiente.

Las tablas 3.1-3.4 del capítulo siguiente, resumen diversos aspectos de las soluciones preparadas, como son el tipo de solvente empleado, posición de la longitud de onda λ de absorción de la banda principal y absorbancia A, constante dieléctrica k, momento dipolar μ , concentración de RhB, y si se agregó ácido o no.

2.3. PREPARACION DE SOLES.

Los soles se han identificado con la palabra Sol y las preparaciones se han agrupado en dos grupos:

a).- Soles preparados sin catalizador

Para la preparación de las muestras SOL1-SOL6, se mezclaron 11.72 ml de EtOH, 2.4 de agua, y 7.4 ml de Teos en ese orden. Se alcanzó una fase sol transparente y homogénea en pocos minutos. Después de aproximadamente 10 minutos adicionales de agitación mecánica, se midió el pH de la mezcla y fué de 4.70. Posteriormente, se colocaron 2 ml. de la solución en diversos tubos de ensaye, todos de iguales dimensiones. Se pesaron diferentes masas de RhB y se agregaron directamente a los tubos de ensaye, agitando manualmente y dejándolos en una gradilla a temperatura ambiente cubiertos con papel parafilm. El tiempo transcurrido en la preparación de la primera hasta la última muestra fué de 1 hr. Arbitrariamente se considera el tiempo de gelación (T_g), como áquel en el cual ya no se observa flujo de la fase líquida del tubo, cuando éste se inclina un poco. La tabla 3.5 resume estos resultados.

SOL 7. Se mezclaron los reactivos correspondientes y la concentración de RhB es de 1.8×10^{-5} M. Posteriormente se dió un tratamiento térmico a 60 C° , desde la fase sol y hasta alcanzar la fase gel.

b). Soles preparados con catalizador.

La preparación de las muestras SOL8-SOL9, se llevó a cabo mezclando 11.72 ml de EtOH, 2.4ml de H₂O, 7.4ml de Teos, y 0.2 ml de HCl 0.1M. Mediante una pipeta se virvió 7.2 ml del sol en sendos vasos de precipitado de iguales dimensiones. A la muestra SOL9, se le agregó 0.15 ml de una solución de RhB en etanol 1.36×10^{-3} M. Finalmente, se cubrieron los vasos con papel parafilm, al cual se le hizo un pequeño orificio para evaporación de solventes, y se midió el tiempo de gelación T_g, a temperatura ambiente. La tabla 3.6 resume características físicas de éstos soles.

SOL10. La muestra se preparó agregando HCl en cantidades catalíticas y se agregó RhB desde el inició de la reacción. La concentración de pigmento es de 1.8×10^{-5} M en el sol. En ésta fase, se da un tratamiento térmico a 60°C hasta alcanzar la fase gel.

SOL11. La muestra se prepara catalizando con 0.14 ml de HCl concentrado (pH = 0.14). El volumen total de la mezcla es de 5.34 ml. Desde el inicio de la hidrólisis se da un tratamiento térmico a 60°C, hasta alcanzar la fase gel. La concentración de pigmento en el sol es de 1.8×10^{-5} M.

2.4 PREPARACION DE XEROGELES.

Esta sección describe la preparación de xerogeles en los cuales se incorporó el pigmento RhB. A menos que se indique otra cosa, la adición de HCl es en cantidades catalíticas y la relación molar de los reactivos empleados en su preparación es : [Teos:H₂O:EtOH = 1:4: 6]. El tiempo de gelación Tg, está medido de acuerdo a la definición de la sección 2.3.

Enseguida, se resumen algunas claves (válidas consistentemente para toda la tesis), que se utilizan para explicar la preparación de 4 tipos de xerogeles.

XS = Xerogel fracturado, preparado sin catalizador.

XC = Xerogel fracturado, preparado con catalizador.

MC = Xerogel monolítico, preparado con catalizador.

TG = Tiempo de gelación a temperatura ambiente.

TG(60⁰C) = Tiempo de gelación, con tratamiento térmico de la muestra a 60⁰C.

TS = Tiempo de secado a temperatura ambiente.

TS(60⁰C) = Tiempo de secado, con tratamiento térmico de la muestra a 60⁰C.

pH = Es el potencial hidrógeno del sol dopado, medido después de una agitación mecánica de aproximadamente 10 min.

[RhB] = Concentración molar del pigmento Rhodamina B en la fase sol.

Muestras tipo I.

MUESTRA	pH	TG dias	TS dias	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	OBSERVACIONES
XS1*	5.05	25	8(60 C ⁰)	0.9	[Teos:H ₂ O:Isop] = [1:9:10]
XC1	2.97	21	0.79	9.0	Se agregó 0.1 ml de Etgl
XS2	5.12	18	28(60 ⁰ C)	0.9	Se dopa después de 16 días de hidró- lisis.
XC2	2.96	27	1(60 ⁰ C)	1.8	Se dopa después de 25 días de hidró- lisis.

TABLA 2.1. XEROGELES PREPARADOS CON Y SIN CATALIZADOR ÁCIDO.

* Se dopa mediante una solución acuosa de RhB en agua a la concentración de 1×10^{-4} M.

Muestras tipo II. La preparación de estas cinco muestras (XC3-XC7), se llevó a cabo manteniendo constante la relación molar de reactivos, concentración de dopante (1.7×10^{-5} M), así como la de los diversos cationes (9.43×10^{-4} M) empleados como catalizador (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, y LiCl). El procedimiento de síntesis se describe a continuación: Para cada muestra se mezclaron 2.8 ml de EtOH, 1.8 ml de Teos, 0.55 de H₂O, y 0.1 ml de una solución en etanol de RhB a la concentración del orden de 9.27×10^{-4} M. El catalizador se agregó, mediante soluciones 0.1 M en agua. El intervalo de preparación de la primera muestra hasta la última fué de 1 hora y media. Después de este tiempo las muestras se colocaron en tubos de ensaye de iguales dimensiones y se les dió un tratamiento térmico de 60°C.

Muestras tipo III. La preparación de estas muestras se llevó a cabo en idénticas condiciones, excepto que el dopado se efectuó de tres maneras diferentes. Por tal razón, especificamos las preparaciones con detalle: Se mezclaron 11.72 ml de EtOH, 2.4 ml de H₂O y 7.4 ml de Teos. Se agregó HCl en cantidades catalíticas. El pH de este sol sin dopante fué 2.27. Luego, se dividieron 3 volúmenes depositados en vasos de precipitado de 50 ml, y cubiertos con papel parafilm con un pequeño orificio para evaporación de solventes. La tabla 2.2 nos muestra algunas características más de la preparación.

MUESTRA	pH	TG dias	TS dias	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	OBSERVACIONES
XC8	2.02	27	1.5(60 ⁰ C)	1.8	Se dopa en las fases iniciales de la hidrólisis.
XC9	-	17	1.5(60 ⁰ C)	-	El dopado se efectua por impregnación del gel con una solución de RhB 1.8×10^{-5} M en etanol.
XC10	2.72	38	1.5(60 ⁰ C)	1.8	El dopado se efectua después de 22 días de hidrólisis.

TABLA 2.2. XEROGELES PREPARADOS EN IDÉNTICAS CONDICIONES, EXCEPTO QUE SE HA VARIADO LA FORMA EN QUE SE INCORPORA EL PIGMENTO.

Muestras tipo IV. Este tipo de muestras se caracterizan porque se utilizaron aditivos químicos de la familia de las aminas. La tabla 2.3 especifica algunas condiciones de preparación de estas muestras.

MUESTRA	pH	TG días	TS días	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	RELACIONES MOLARES Y OBSERVACIONES
MC1 *	0.67	-	14(60°C)	1.5	[Teos:H ₂ O:EtOH] = [1:4:6]. Se agregó DMF y el sol se vierte en un molde cúbico.
XC11 *	-	-	-	21	[Teos:H ₂ O:EtOH] = [1:16.8:3.9]. Se agrega DMF al sol y se le da un tratamiento térmico a 60°C.
MC2	-	0.08(60°C)	13(60°C)	-	[Teos:H ₂ O:EtOH] = [1:6:3.5]. Se agrega Formamida y se dopa por impregnación después del tratamiento térmico, con una solución de RhB del orden de 1.7×10^{-4} M

TABLA 2.3. XEROGELAS PREPARADOS CON AMINAS.

* Se agregó 0.1 ml de HCl concentrado al sol.

CAPITULO III.

DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se hace un estudio espectroscópico del pigmento RhB en soluciones, soles y xerogeles de sílice. La investigación desarrollada esta conformada de la siguiente manera: En la sección 3.1 se hace un estudio acerca del comportamiento espectroscópico del xanteno a bajas y a altas concentraciones en solventes diversos con características tales como capacidad para donar y aceptar protones, capacidad de solvatación, pares de electrones no compartidos, etc. Esta información, proporcionará explicaciones de las diversas formas moleculares de RhB en estado líquido, y por consiguiente permitirá comprender algunos cambios espectroscópicos en soles y xerogeles. En la sección 3.2, se discute acerca de la influencia del pigmento sobre las reacciones sol-gel y de qué manera los diversos reactivos utilizados en la preparación de un sol afectan las propiedades ópticas de RhB. En la sección 3.3 se estudian espectros Uv-Vis y de emisión de xerogeles dopados, bajo distintas condiciones de pH, concentración de pigmento, relaciones molares de los reactivos etc. De estos resultados discutiremos cambios estructurales durante la transición sol-gel-xerogel e intentaremos asociar las características de la incorporación del pigmento en el gel con las propiedades ópticas de los materiales obtenidos. Finalmente, en la sección 3.4 se describen brevemente las pruebas iniciales de bombeo para excitación de xerogeles monolíticos y se dan sugerencias para optimizar este tipo de materiales.

3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE RhB EN SOLUCION.

Varios autores [40,41], consideran que la constante dieléctrica del solvente es un factor de mucha importancia en las propiedades ópticas de los pigmentos. Algunos otros [27], han demostrado que el caracter aprótico del solvente favorece la disminución de la intensidad de la banda de absorción de RhB. También se ha discutido diversas formas moleculares de este pigmento en solución [22,25]. Entonces, para aclarar mejor esta situación, efectuamos algunas pruebas espectroscópicas del xanteno en solución.

3.1.1 SOLVATACION DEL PIGMENTO.

En la tabla 3.1 se resumen las posiciones de la banda principal, así como la constante dieléctrica K del solvente (a 25°C), utilizado en la preparación de soluciones diluidas de xanteno. En este caso el espectro de absorción depende de la concentración de iones H⁺ [42] y del solvente [27].

En soluciones diluidas, RhB se encuentra en la forma Zwitterión o neutra RhB[±] [27]. Esta especie se favorece, porque debe presentarse un equilibrio de RhB del tipo siguiente:



MUESTRA	SOLVENTE	λ (nm)	$[\text{RhB}] \times 10^{-5}$ M	K^*
S1	H ₂ O	553.5	0.048	80.10
S2	EtOH	547.5	0.049	24.30
S3	CH ₃ OH	545.0	< 0.2	33.62
S4	NH ₄ OH(0.1M)	554.5	0.047	-
S5	FORM	554.0	0.648	109.0
S6	TEOS	556.0	0.980	-

TABLA 3.1. LONGITUD DE ONDA DE ABSORCIÓN DE RHB EN SOLUCIONES DILUIDAS.

* REF. [43]

Como puede observarse de la tabla 3.1, RhB disuelta en los alcoholes, presenta el mayor desplazamiento hipsocrómico de la banda principal, el cual se atribuye a las interacciones del solvente con el grupo -N(Et)₂ del xanteno [27], y en particular cuando éste grupo tiene restricciones de movimiento torsional, se incrementa la eficiencia cuántica [16].

Para los otros solventes, la posición de la banda principal prácticamente está a la misma longitud de onda, a pesar de que en algunos casos la constante dieléctrica del solvente es mayor que la del agua. En este sentido, se ha discutido [27], que, en efecto, la constante dieléctrica del solvente no tiene una dependencia sistemática y clara con la posición de la longitud de onda de absorción de RhB, por lo menos en la serie de alcoholes etanol, propanol y butanol. Este resultado, está en contradicción con el de la referencia [40], pero se ha argumentado que la pureza de los alcoholes es un factor predominante en la posición de las bandas de absorción.

3.1.2. PROTONACION DEL GRUPO CARBOXILO DE RhB.

Si en realidad existe un equilibrio ácido-base de RhB en solución, éste debe manifestarse mediante cambios en el espectro Uv-Vis. En la tabla 3.2 se reportan las posiciones de la longitud de onda (λ) de absorción de la banda principal y el momento dipolar μ del solvente, de algunas soluciones consideradas en la tabla 3.1, excepto que se les ha agregado catalizador ácido.

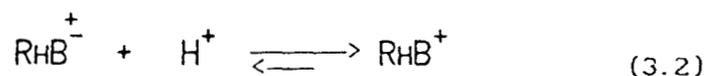
MUESTRA	SOLVENTE	λ (nm)	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	μ^* (Debyes)
S1	H ₂ O	557.0	0.048	1.84
S2	EtOH	553.0	0.049	1.61
S5	Form	560.0	0.648	3.70
S6	Teos	556.0	0.980	1.63

TABLA 3.2. LONGITUD DE ONDA DE RHB EN DIFERENTES SOLVENTES, CON ADICIÓN DE HCL EN CANTIDADES CATALÍTICAS.

* REF [2]

Como puede observarse en la fig. 3.1, en general, notamos movimientos hacia el rojo de la longitud de onda de la banda principal con la adición de HCl (excepto en Teos), independientemente del valor del momento dipolar.

Ya que la forma molecular catiónica es favorecida por adición de un ácido como HCl a la solución [22], los desplazamientos en λ observados en la fig. 3.1, deben estar asociados a la formación de ésta estructura del pigmento de acuerdo con la ecuación de equilibrio siguiente:



Sin embargo, para la solución de RhB en Teos, no hay un desplazamiento batocrómico adicional por la presencia de iones H^{+} . Este resultado significa, que los cambios espectroscópicos que se han asociado a la protonación del grupo carboxilo de RhB, dependen entre otros factores, del tipo de solvente, y de su mecanismo de solvatación. En consecuencia, debido a que el espectro de absorción no fue alterado en la región visible, implica que la interacción del solvente con la molécula no afecta al estado base [44].

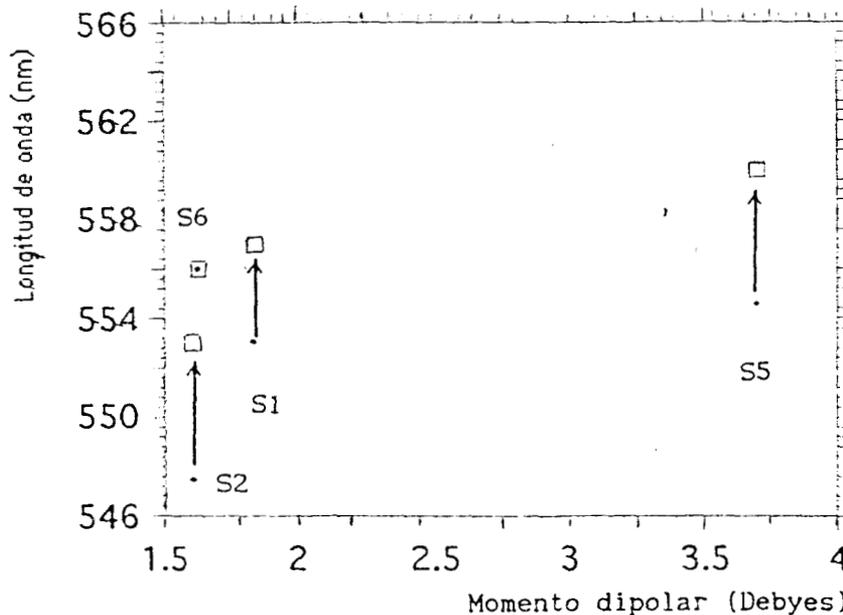


FIG. 3.1. LAS FLECHAS INDICAN DESPLAZAMIENTOS BATOCRÓMICOS DE LA LONGITUD DE ONDA DE ABSORCIÓN DE LA BANDA PRINCIPAL EN SOLUCIONES DILUIDAS DE RHB. • SOLUCIÓN SIN CATALIZADOR. □ SOLUCIÓN CON CATALIZADOR. EN TEOS, NO HAY ESTE MOVIMIENTO BATOCRÓMICO.

Por otra parte, la fig. 3.2, muestra el efecto que hay en una solución de RhB en HCl 0.3M, antes y después de un tratamiento térmico a 60°C por 24 hr. Como puede observarse, la temperatura produce otro desplazamiento batocrómico adicional de las bandas de absorción y una ligera disminución de la intensidad. Estos resultados, posiblemente se deben al favorecimiento de una mayor cantidad de moléculas del tipo RhB⁺.

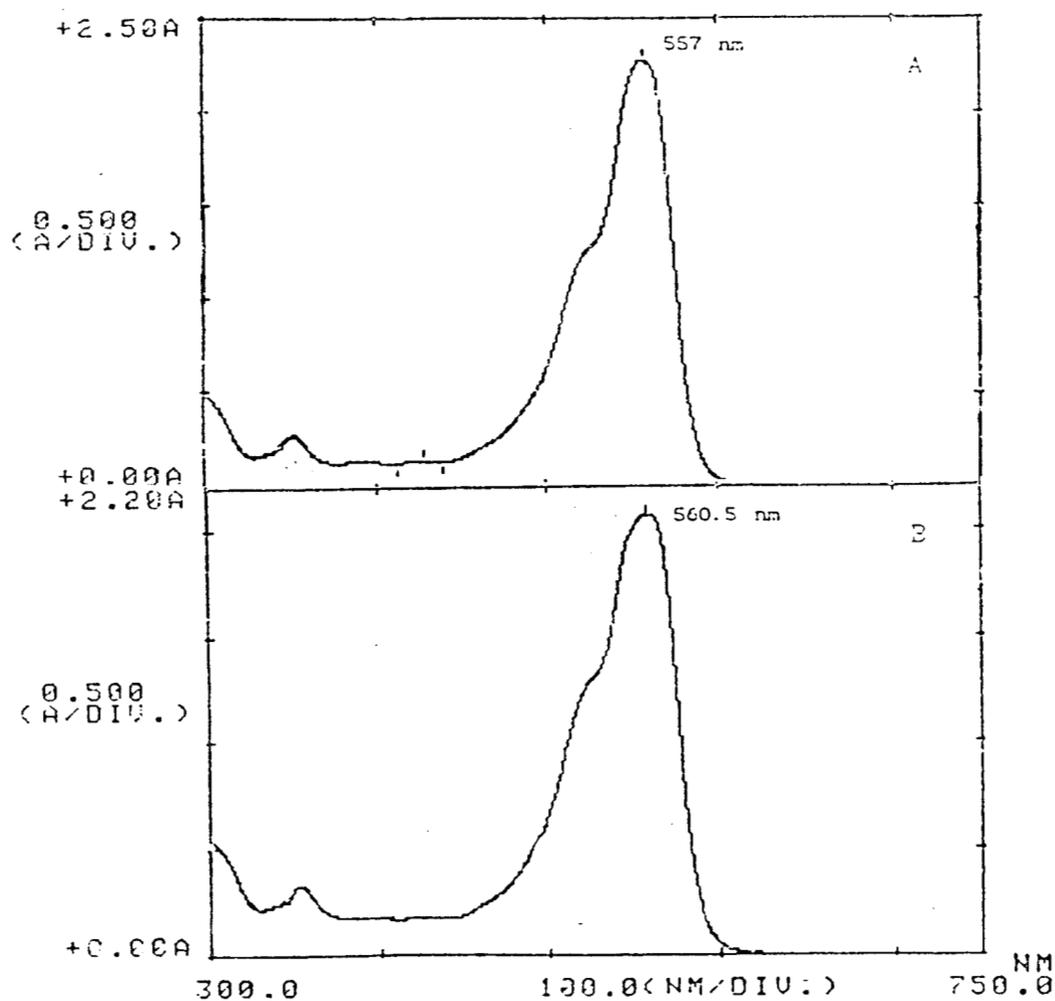


FIG. 3.2. DESPLAZAMIENTO BATOCRÓMICO DE LA BANDA DE ABSORCIÓN POR INCREMENTO DE LA TEMPERATURA. LA CONCENTRACIÓN DE RHB EN SOLUCIÓN ES DE 4.27×10^{-5} M. A) T = 25°C. B) T = 60°C.

3.1.3. DIMERIZACION DE RHB.

La tabla 3.3, contiene la posición de la longitud de onda λ , determinada a la mitad del ancho de la banda trazada a media altura del máximo, así como la concentración empleada de RhB en diversos solventes.

MUESTRA	SOLVENTE	λ (nm)	[RhB] $\times 10^{-5}$ M
S7	H ₂ O	527	20.0
S8	EtOH	540	9.0
S9	Etgl	540	9.0

TABLA 3.3. LONGITUD DE ONDA DE ABSORCIÓN DE RHB EN SOLUCIONES CONCENTRADAS DE RHB.

Generalmente, al preparar soluciones concentradas de pigmento, en los espectros de absorción se notaron ensanchamientos muy pronunciados de las bandas (fig. 3.3).

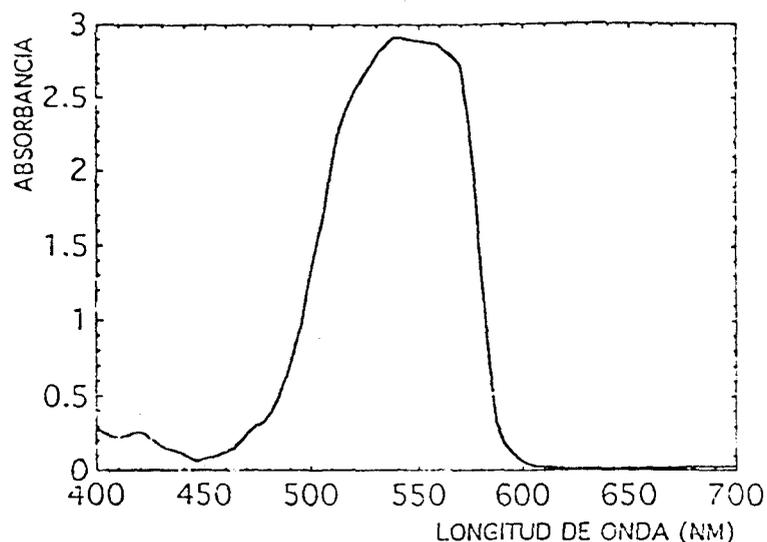
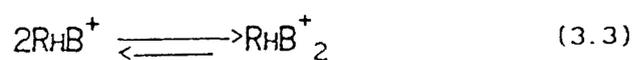


FIG. 3.3. ENSANCHAMIENTO DE LA BANDA DE ABSORCIÓN DE RHB EN ETANOL POR INCREMENTO DE LA CONCENTRACIÓN

Al incrementar la concentración de pigmento, las interacciones entre las moléculas del xanteno vecinas, son importantes contribuyendo a la dimerización y el espectro de absorción no obedece la ley de Beer [45]. De modo que en el espectro, se observa un ensanchamiento muy pronunciado de la banda de absorción. Proponemos que en estas condiciones, el equilibrio monómero dímero substituye el equilibrio ácido-base y entonces las especies del tipo $[Rhb^+]_2$, son predominantes, de acuerdo con la ecuación de equilibrio siguiente:



3.1.4 LACTONIZACION DE RHB.

La estructura lactona de RhB se ha descrito como aquella que produce una disminución de la intensidad de las bandas de absorción del espectro Uv-Vis [25]. En esta sección analizamos y discutimos la formación de estructuras de este tipo. Se ha reportado que la estructura lactona se favorece en solventes apróticos [27]. Sin embargo, el favorecimiento de la estructura lactona, también se ha explicado dependiendo de la baja polaridad del solvente [26]. Debido a estas controversias, analizamos la formación de la estructura lactona de RhB.

En la tabla 3.4 se indica la longitud de onda λ de absorción, la absorbancia A de la banda principal, así como la concentración de xanteno disuelto en DMF, en diversas condiciones.

Muestra	λ (nm)	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	A
S10	-	0.33	0.0
S10*	560	0.33	0.35
S11	560	13.70	1.42
S11**	553	13.70	0.29

TABLA 3.4. SOLUCIONES DE RHB EN DMF.

* Muestra S10 con adición de catalizador ácido HCl.

** Muestra S11, después de 24 h.

Para la muestra S10, la banda de absorción en el visible es de muy baja intensidad (fig 3.4a). La característica estructural de DMF más sobresaliente, es su carácter aprótico. Su constante dieléctrica es 36.71 (a 20⁰C), muy similar a la de metanol (33.62 a 25⁰C). Si la polaridad local del entorno de este pigmento en solución, es de importancia secundaria con respecto a los cambios espectroscópicos observados en diversas soluciones, entonces, el carácter aprótico de DMF, realmente afecta las propiedades ópticas de RhB en solución, favoreciendo estructuras lactonas, indeseables para emisión láser. Por otra parte, cuando un solvente prótico (HCl), es añadido a la solución (muestra S10), un color rojo intenso se manifiesta, debido a la solvatación del protón y del grupo COO⁻ por ligadura de hidrógeno y la banda de absorción del espectro Uv-Vis aparece (fig 3.4b). Bajo estas circunstancias, se abre la estructura lactona y ocurre una protonación [27].

Pruebas espectroscópicas adicionales de soluciones de RhB en DMF (muestra S11), muestran que este solvente, produce un efecto muy pronunciado en la disminución de la intensidad de la banda de absorción del pigmento, después de aproximadamente 24 hr (fig 3.5). Estas experiencias nos indican, que aparentemente es adverso el uso de aditivos químicos apróticos (DMF), en síntesis de monolitos de sílice dopados con pigmento orgánico.

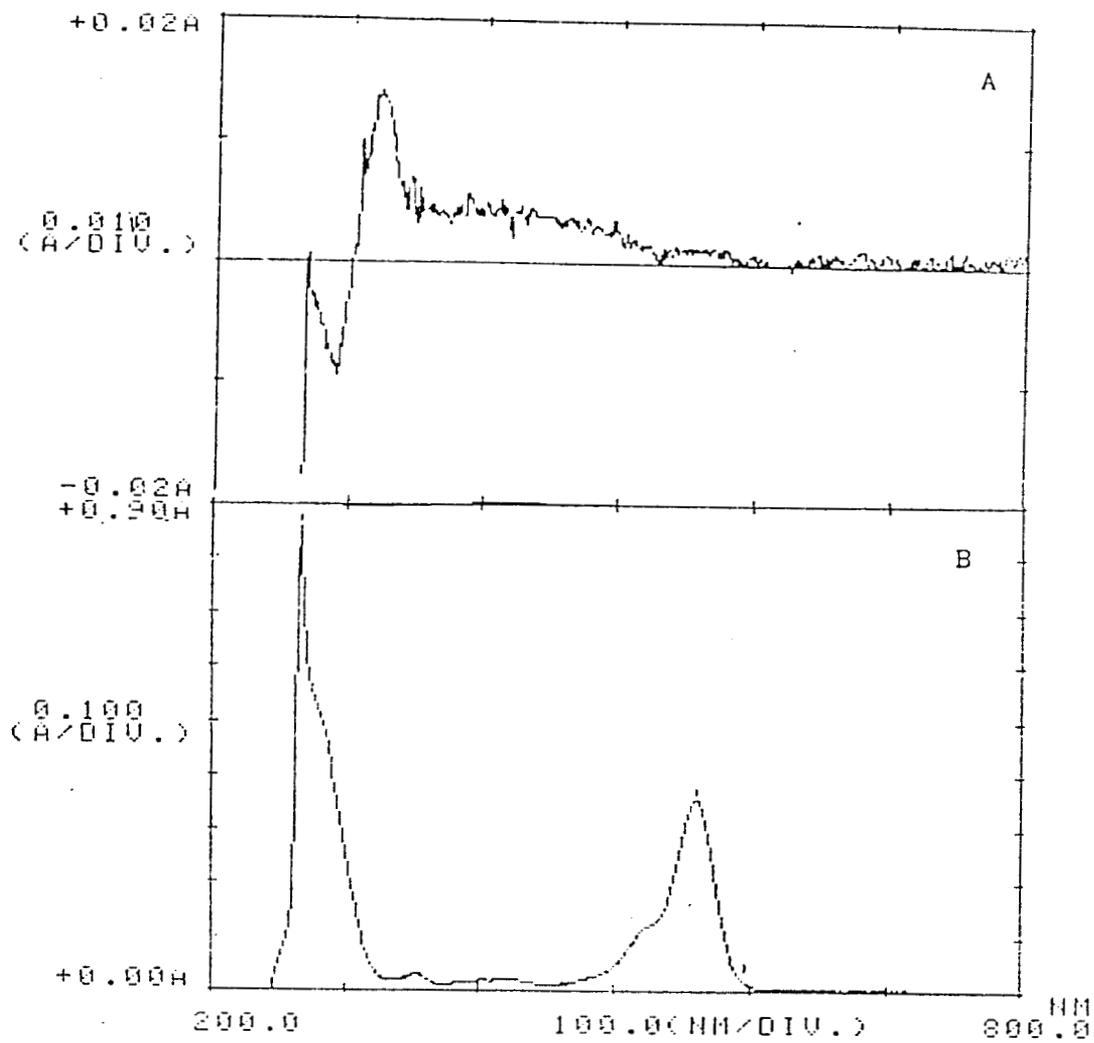


FIG. 3.4. PROTONACIÓN DEL GRUPO CARBOXILO DE RHB EN DMF. A) LAS BANDAS DE ABSORCIÓN EN EL VISIBLE SON DE MUY BAJA INTENSIDAD, YA QUE LA TOTALIDAD DE LAS MOLÉCULAS SE ENCUENTRAN LACTONADAS. B) POR ADICIÓN DE HCL SE ABRE LA ESTRUCTURA LACTONA Y APARECE LA BANDA DE ABSORCIÓN DE LA FORMA MOLECULAR RHB⁺.

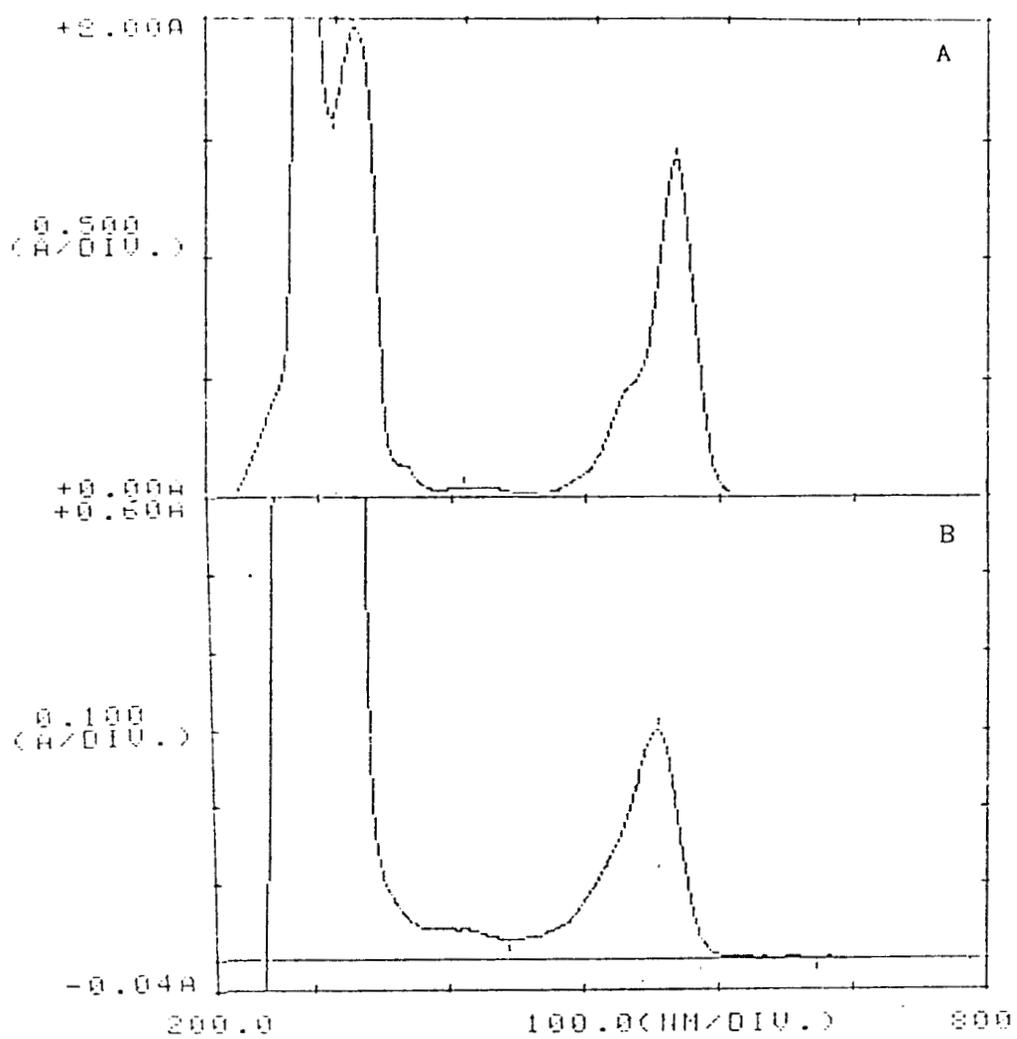
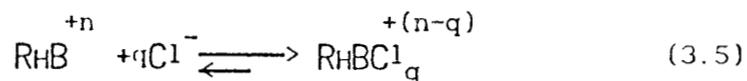


FIG. 3.5 A) ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE RHB EN DMF.
 B) LA MISMA MUESTRA, DESPUÉS DE 24 HR.

3.1.5. FORMAS MOLECULARES DICATION Y TRICATION DE RHB.

Ahora discutimos la formación de estructuras moleculares fuertemente ácidas de RHB. La fig. 3.6 muestra el espectro Uv-Vis de una solución 1×10^{-5} M de RHB en HCl concentrado. La forma del espectro se debe a la elevada concentración de iones H^+ , los cuales pueden ser atraídos por los nitrógenos del grupo amonio cuaternario de RHB, para formar, dicaciones (RHB^{+2}) y tricationes (RHB^{+3}) moleculares. Los cationes moleculares tienen fuerte tendencia a interactuar con aniones presentes en solución para formar pares y tripletes iónicos (tales como RHB^+Cl^- , $RHB^{++}Cl^-$ y $(Cl^-RHB^{++}Cl^-)$) [25]. Las ecuaciones de equilibrio correspondientes a la formación de estas estructuras moleculares son:



donde $n = 1, 2$ ó 3 y $q = 1$ ó 2 . ($n \geq q$)

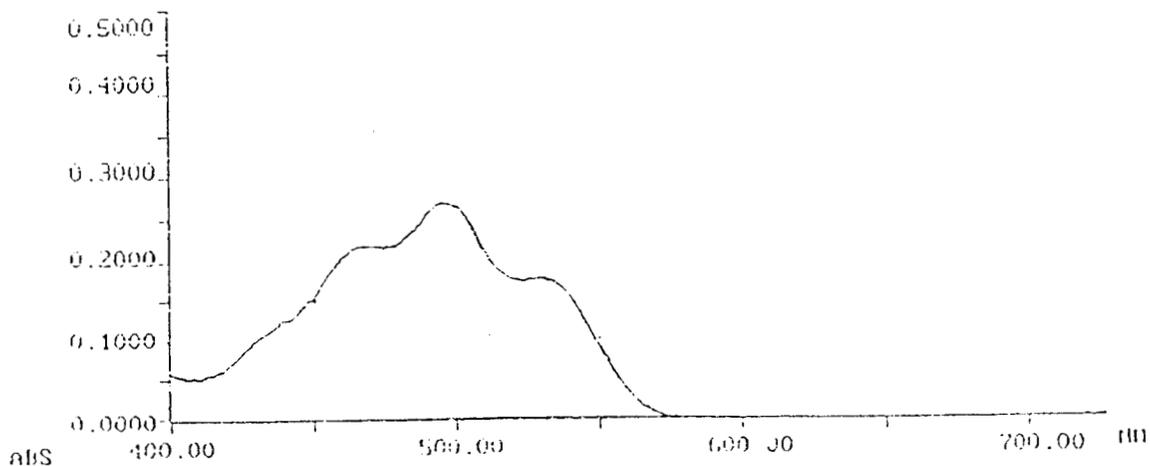


FIG. 3.6. DISMINUCIÓN EN LA INTENSIDAD DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE RHB EN HCL, POR EXCESO DE IONES HIDRÓGENO EN SOLUCIÓN.

3.2 ESPECTROSCOPIA UV-VIS DE RHB EN SOLES.

La existencia de un equilibrio ácido-base, así como la formación de dímeros de RhB, debe manifestarse en soles dopados. Por lo tanto, en esta parte de la investigación estudiamos los posibles cambios espectroscópicos Uv-Vis, asociados a la transición sol-gel, y explicamos si el pigmento afecta las reacciones sol-gel.

3.2.1 EQUILIBRIO ACIDO-BASE DE RHB.

En la tabla 3.5, se muestran los tiempos de gelación de soles en función de la concentración de RhB, y en la fig. 3.7 se ha propuesto un posible comportamiento gráfico de la concentración del xanteno, contra el tiempo de gelación. De esta gráfica, se observa que la cantidad de pigmento tiene una influencia sobre el tiempo de gelación de los soles, para las mismas condiciones experimentales, tal como temperatura, y relación molar de reactivos.

MUESTRA	[RhB] $\times 10^{-5}$ M	Tg(días)
SOL1	0.0	12.70
SOL2	4.0	12.35
SOL3	5.0	12.43
SOL4	11.0	12.35
SOL5	33.0	12.43
SOL6	90.0	17.0

TABLA 3.5. SOLES PREPARADOS CON DIVERSAS CONCENTRACIONES DE PIGMENTO.

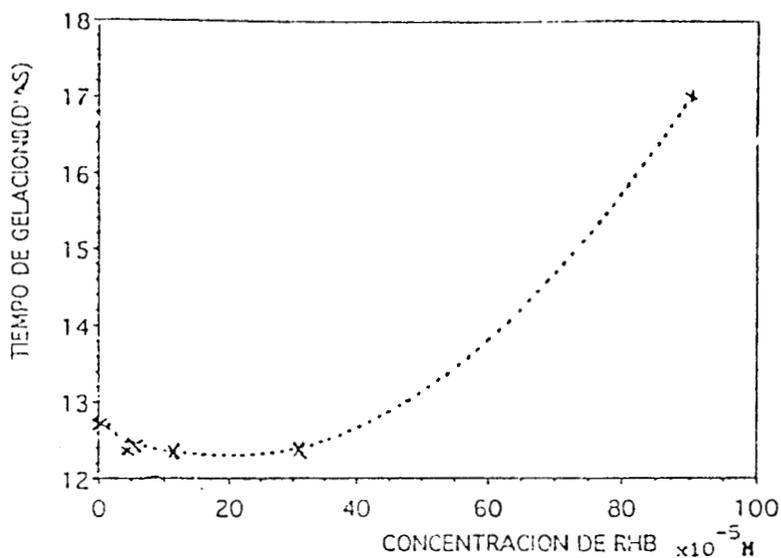


FIG. 3.7. TIEMPOS DE GELACION DE SOLES DE SÍLICE PREPARADOS A DIVERSAS CONCENTRACIONES DE PIGMENTO.

En esta gráfica hay dos zonas representativas:

1.- A la concentración de RhB en el intervalo de $4-33 \times 10^{-5}$ M, se encuentra que el tiempo de gelación es casi constante, pero difiere del de la muestra SOL1 (8hr en promedio). Esta diferencia indica, que es posible una disociación del grupo carboxilo del xanteno, de acuerdo con la ecuación de equilibrio 3.1.

La determinación del pH de la muestra SOL4 antes del dopado fué de 4.70 y al agregar el pigmento se redujo a 4.53, indicando una disociación del xanteno.

Una posible evidencia espectroscópica de este equilibrio, son los desplazamientos hipsocrómicos de la banda principal observados en la muestra SOL7, preparada con un tratamiento térmico a 60°C (fig. 3.8). Un desplazamiento hipsocrómico similar a éste, es reportado en xerogeles preparados con TMOS y dopados con oxazina-170 [46]. El efecto óptico observado, se atribuye a que el pigmento ha proporcionado un protón para la catálisis de las reacciones sol-gel. Sin embargo, pensamos que en el desplazamiento hacia el azul observado con RhB durante la transición sol-gel, debe considerarse el mecanismo de solvatación, tipo de entorno de la molécula y quizás hasta el incremento en la viscosidad del sol. En un lapso de aproximadamente 5.5 hr, la intensidad de la banda de absorción oscila de un valor máximo a uno mínimo, y en la fase gel nuevamente se incrementa la intensidad. Consideramos que estas oscilaciones se deben a inestabilidades en el tamaño de la partícula debido al carácter autocatalítico de las reacciones sol-gel [47]. Estas observaciones nos conducen al importante resultado que la cinética del crecimiento de soles de sílice afectan las propiedades ópticas del xanteno.

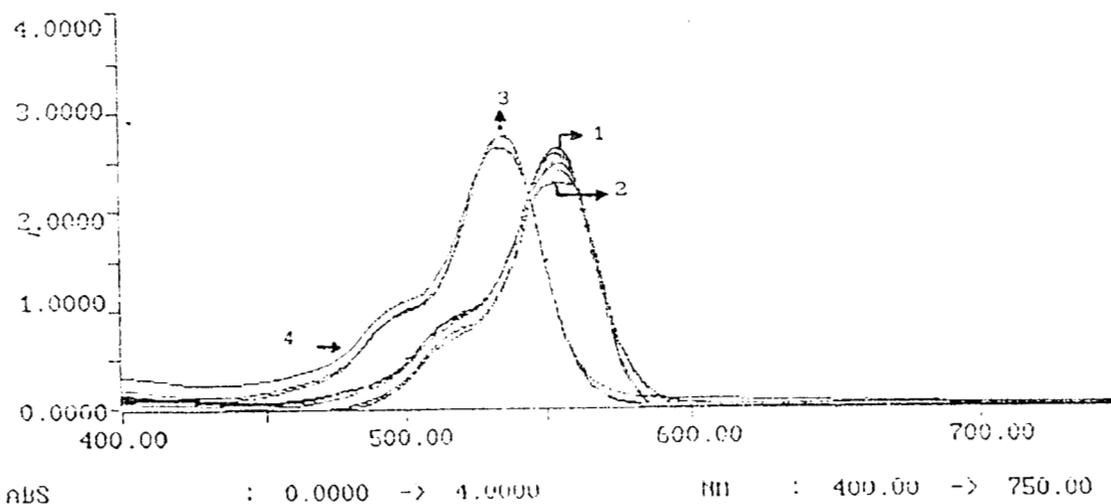


FIG. 3.8. DESPLAZAMIENTO HIPSOCRÓMICO DE LA BANDA DE ABSORCIÓN DE RhB, DURANTE LA TRANSICIÓN SOL-GEL. 1) $t = 0$ HR, 2) $t = 5.5$ HR, 3) $t = 26$ HR (FASE GEL), 4) $t = 31$ HR.

2.- A alta concentración de RhB $\approx 5-9 \times 10^{-4}$ M, el tiempo de gelación aumenta. Aquí el pigmento posiblemente se encuentra formando dímeros del tipo $[\text{RhB}]_2^+$ y por lo tanto se retarda la transición sol-gel. Es decir, por la alta concentración de xanteno, se inhiben las reacciones hidrólisis-condensación evitando la formación de agregados de sílice de alto orden (oligómeros y luego polímeros).

En la tabla 3.6 se resumen algunas características de dos muestras preparadas en medio ácido, con relaciones molares de reactivos idénticas. La muestra SOL8, fué preparada sin adición de pigmento y geló en corto tiempo comparado con el tiempo de gelación de la muestra SOL9, a la cual sí se le agregó el xanteno. Las diferencias observadas en el Tg, se deben al intervalo de pH [48], a la alta cantidad de etanol [49], a la formación de la estructura RhB^+ , y al tamaño de la molécula.

MUESTRA	pH	$[\text{RhB}] \times 10^{-5}$ M	Tg(días)
SOL8	2.27	0.0	17
SOL9	2.02	1.86	38

TABLA 3.6. COMPARACION DE ALGUNAS CARACTERISTICAS FISICAS DE XEROGELES PREPARADOS CON RELACION MOLAR DE REACTIVOS IDENTICAS.

Por otra parte, en la muestra SOL10, observamos la posición de las bandas de absorción en la transición sol-gel y en este caso hay un pequeño desplazamiento espectroscópico (6 nm) asociado con esta transición (fig. 3.9). Este resultado indica que es poco probable algún tipo de ligadura química entre el pigmento y el polímero inorgánico [50]. Sin embargo, se observa una disminución en la intensidad de la banda de absorción. Este efecto espectroscópico se discute en la siguiente sección.

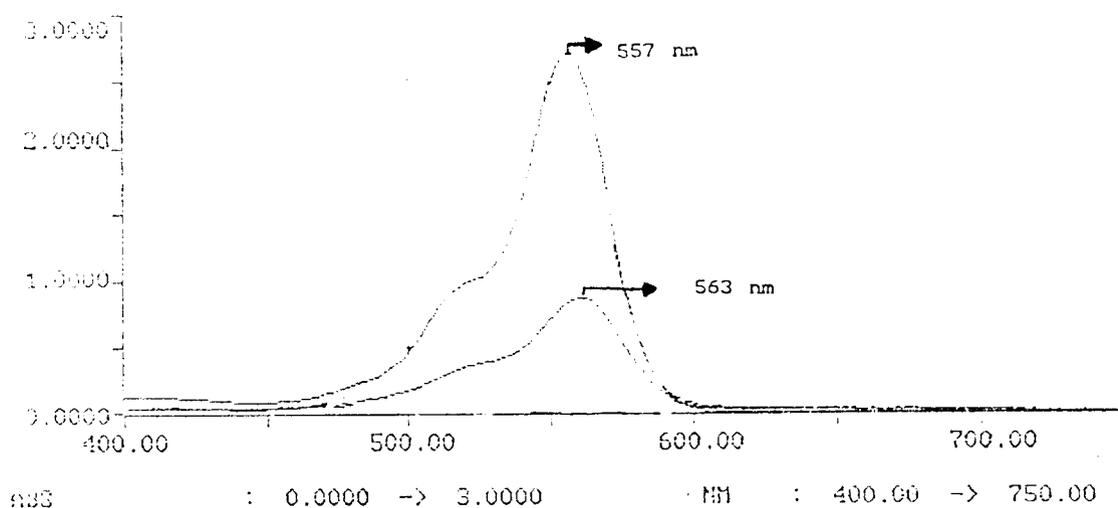


FIG. 3.9. A) ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA SOL10 DOPADA CON CATALIZADOR ÁCIDO HCL. B). ESPECTRO UV-VIS DE LA MISMA MUESTRA EN LA FASE GEL.

3.2.2. FORMAS CATIONICAS DE RHB DURANTE LA TRANSICION SOL-GEL.

Se discute la formación de estructuras catiónicas de RhB, durante la transición sol-gel, en un sol preparado con catalizador ácido en exceso. La evolución del sol se siguió espectroscópicamente.

MUESTRA SOL11.

- En la fig. 3.10, se observa una disminución muy pronunciada de la intensidad de absorción del espectro Uv-Vis de la muestra SOL11 durante la transición sol-gel. Este fenómeno es parecido al encontrado por Ramette y Sanders [25], en soluciones acuosas de RhB fuertemente ácidas (fig. 1.6). Sin embargo, en nuestros sistemas, la concentración de HCl utilizada es constante (0.3M en el sol).

Una explicación que proponemos del efecto espectroscópico observado es la siguiente: Debido a que se requiere agua para solvatar iones H^+ y Cl^- , y a además se necesita para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis, conforme avanzan hay menos cantidad de agua [50] y entonces el pigmento comienza a atraer protones para formar cationes moleculares del tipo RhB^{+n} .

Por otra parte, si suponemos que la polaridad local del pigmento en la fase sol es alta (proporcionada por grupos Si-OH), entonces esta propiedad no es el factor principal que favorece la formación de estructuras lactonas (RhB^O), tal y como se ha reportado recientemente [27].

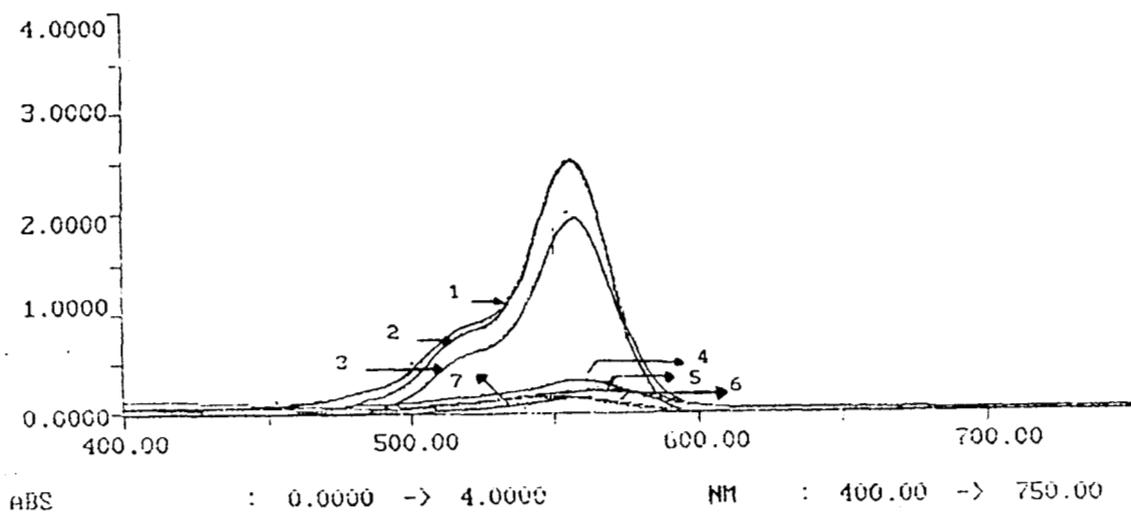


FIG. 3.10. DISMINUCIÓN DE LAS INTENSIDAD DE LA BANDA DE ABSORCIÓN DURANTE LA TRANSICION SOL-GEL. 1) t= 0 hr, 2) t= 2 hr, 3) t= 4 hr, 4) t = 5.5 hr, 5) t= 26 hr, 6)t= 46 hr (fase gel), 7) t= 48 hr.

En base a los resultados espectroscópicos obtenidos en soluciones y soles, concluimos que:

1). En soluciones diluídas, el espectro de absorción depende de la concentración de protones y del solvente.

2). En soluciones diluídas, RhB participa en un equilibrio ácido-base y dependiendo del tipo de solvatación, puede encontrarse en alguna de las formas moleculares siguientes:

a). La estructura neutra o Zwitterión (RhB^{\pm}). Formada por disociación del grupo carboxilo.

b). Las estructuras catiónicas del tipo RhB^{+n} . Cuando $n = 1$, el grupo carboxilo de RhB se encuentra protonado. Si $n = 2$ ó 3 se tienen las estructuras dicatión y tricatión respectivamente, y posiblemente son formadas, por asociación de iones de tipo M^+ ($M^+ = H^+$ ó Li^+), sobre los grupos amino de la molécula y favorecida por disminución de agua para la solvatación de iones M^+ . Estas estructuras tienen fuerte tendencia a interaccionar con aniones presentes en la solución.

c). La estructura lactona (RhB^0). Formada por la creación de un anillo adicional en la molécula de RhB, y favorecida en solventes apróticos.

3). En soluciones concentradas de RhB, el espectro de absorción depende de la concentración de soluto y pensamos que el equilibrio ácido-base es reemplazado por un equilibrio de tipo monómero-dímero.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE XEROGELES DOPADOS CON RHB.

En este punto, se discuten posibles relaciones entre la estructura del sólido huésped asociada con propiedades ópticas del xanteno.

Enseguida se proporcionan algunas claves, que indican características físicas observadas en los xerogeles, durante su preparación y caracterización.

L = Indica si el xerogel dopado al sumergirse en etanol coloreó la solución o no. Si el signo es (+) indica que sí. En caso contrario se asocia el signo (-).

F = Representa la condición de si el xerogel dopado y a la temperatura del nitrógeno líquido, fosforesce cuando es excitado con una lámpara de emisión de luz ultravioleta. Si el signo es (+), indica que sí. En caso contrario se asocia el signo (-).

λ_a = Es la longitud de onda de la banda principal en nm, del espectro Uv-Vis, determinada en la fase xerogel.

[RhB] = Es la concentración del pigmento Rhodamina B $\times 10^{-5}$ M en la fase sol.

λ_e = Longitud de onda de emisión del espectro fluorescente, en nm.

R = Razón de las intensidades de máxima absorción de la banda de mayor energía a la banda de menor energía.

3.3.1. FAVORECIMIENTO DE MONOMEROS EN XEROGELES.

Se ha reportado que RhB en etanol forma dímeros a muy bajas concentraciones (1×10^{-4} M), mientras que Rhodamina 6G (Rh6G), forma agregados a la concentración de 1×10^{-2} M. Sin embargo, en una matriz sol-gel dopada aún con una alta concentración de pigmento, evita la agregación (dimerización del pigmento orgánico) y por consiguiente la extinción fluorescente [3].

Las muestras S8 y XC1 tienen concentración de pigmento idéntica en solución. La primera es una solución de pigmento en etanol. La segunda es un sol de sílice dopado, que al alcanzar la gelación se secó a 60°C para formar un xerogel. El pigmento se incorporó al sólido apropiadamente (L-), dando como resultado una muestra transparente y homogénea. Como se observa en la figura 3.11, la introducción del pigmento en xerogeles realmente evita la agregación, ya que las moléculas se encuentran aisladas entre poros del orden de nanómetros [50].

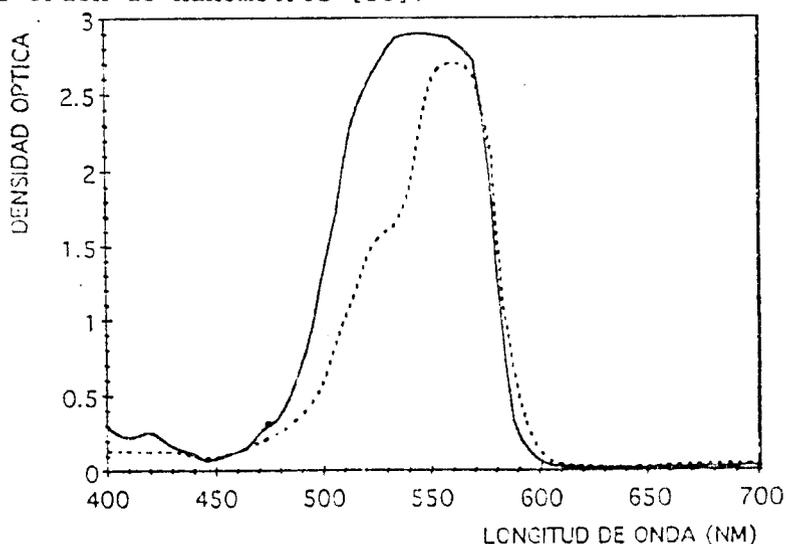


FIG. 3.11. (—). ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA MUESTRA S8. (RhB EN UNA SOLUCIÓN DE ETANOL A LA CONCENTRACIÓN DE 9×10^{-5} M). (---). ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA MUESTRA XC1. (RhB EN UN XEROGEL A UNA CONCENTRACIÓN $> 9 \times 10^{-5}$ M, POR DISMINUCIÓN DEL VOLUMEN DEL GEL DURANTE EL SECADO).

A continuación, se discuten las propiedades ópticas de absorción y emisión de la muestra XC1 (fig. 3.12), dopada con una concentración relativamente alta de pigmento.

MUESTRA XC1

Ya hemos establecido que RhB presenta un equilibrio ácido-base en soluciones diluidas y que es sustituido por un equilibrio de tipo monómero-dímero a alta concentración de pigmento. En un xerogel, todavía hay solventes entre los poros, los cuales se evaporan continuamente y las reacciones de condensación siguen avanzando, permitiendo el encogimiento del sólido y por lo tanto una interacción mayor entre las moléculas atrapadas en las redes de sílice. Por lo tanto, la concentración efectiva del pigmento determina la forma del espectro [51], y en consecuencia, es poco probable que dependa de un equilibrio ácido-base. Entonces, el espectro Uv-Vis, depende de un equilibrio fundamentalmente de tipo monómero-dímero [52].

-En el espectro de absorción del xerogel XC1 se observa que se presentan dos bandas fig (3.12a). La banda a la longitud de onda larga (560 nm) se atribuye a especies monoméricas y la banda a corta longitud de onda (528 nm) se considera que es debida a la formación de dímeros, los cuales disminuyen la emisión fluorescente [3].

-La razón R es igual a 1.75 e indica una proporción relativamente grande de dímeros, pero mucho menor que la que se observa en etanol.

-Debido a que el volumen del poro donde se encuentra atrapado el pigmento se hace menor durante el secado, la concentración efectiva de pigmento aumenta y está determinada por la expresión siguiente [52]:

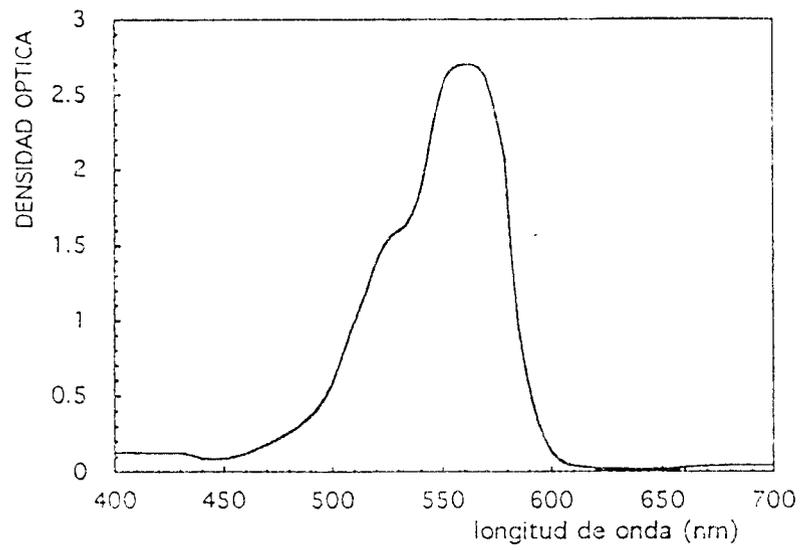
$$C_e = \frac{\text{Número de moléculas en la muestra}}{\text{Volumen de la muestra}} \quad (3.5)$$

La concentración efectiva determina las reacciones intermoleculares, tales como la dimerización [52]. Otros muchos parámetros afectan las propiedades ópticas de pigmentos al incorporarse en xerogeles, principalmente la polaridad proporcionada por grupos Si-OH [53].

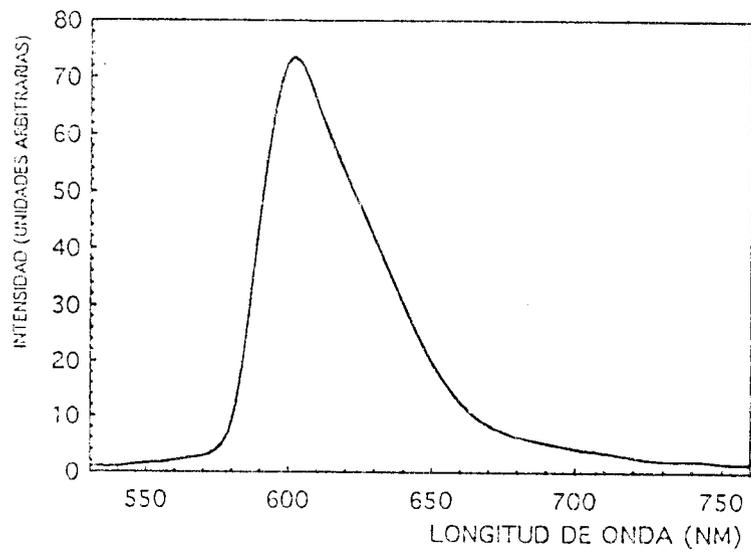
-Se puede favorecer la formación de monómeros en xerogeles, adicionando en la fase sol, el solvente comercial Triton X-100, el cual se ha usado para estabilizar soluciones monoméricas, al evitar la formación de agregados [54].

-Debido a que la concentración de pigmento en la fase sol es tal, que la fracción molar de monómeros es mucho mayor que la de dímeros, se deduce que el favorecimiento de agregados se presenta durante el secado, ya que el volumen efectivo por molécula se reduce de tal manera que la distancia intermolecular se hace más pequeña, produciendo interacciones importantes entre ellas, manifestándose en el espectro de absorción con un incremento en el ensanchamiento de las bandas.

-La magnitud del desplazamiento batocrómico en la fluorescencia, es inversamente proporcional al cubo del radio de la cavidad. Si disminuye en relación al encogimiento del gel durante el secado, un gran desplazamiento espectroscópico puede ocurrir [7], tal y como se observa en el espectro de emisión del xerogel XC1 (fig. 3.12b), el cual es semejante al espectro de RhB en solución (fig. 1.3), excepto que ocurre un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de máxima intensidad (600 nm), con respecto al máximo fluorescente del pigmento disuelto en etanol.



A)



B)

FIG. 3.12.A). ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL XEROGEL XC1. . B) ESPECTRO DE EMISIÓN DE LA MISMA MUESTRA.

3.3.2. FACTORES QUE FACILITAN LA INCORPORACION DEL PIGMENTO.

En esta sección, reportamos la importancia del uso de un catalizador ácido, para una relación molar determinada de reactivos, ya que reduce el pH del sol favoreciendo polímeros flexibles y lineales con bajo entrecruzamiento [48], capaces de incorporar apropiadamente el pigmento durante el secado del gel.

Resumimos en la tabla 3.7, algunas características observadas de dos xerogeles preparados con y sin catalizador. A continuación, analizamos estos casos.

Muestra	pH	L	[RhB]	R	λ_a
XS2	5.12	+	0.92	2.31	553.6
XC2	2.72	-	1.86	3.15	560.0

TABLA 3.7. CARACTERISTICAS FISICAS DE XEROGELES DOPADOS.

MUESTRA XS2.

- Geles preparados sin catalizador y secados a temperatura ambiente presentan una elevada porosidad y baja densidad [48]. A pesar de ésto, no se observa ensanchamiento de la banda de absorción de la muestra XS2 para la concentración de pigmento usada (fig. 3.13). Este resultado indica, que la estructura polimérica que se forma no favorece la agregación.

-La reducción del pH de en la fase sol (de 5.57 a 4.83), por la disociación del grupo carboxilo del pigmento, no fué suficiente para favorecer la formación de cadenas poliméricas flexibles, capaces de encapsular a la molécula [55], ni aún secando a 60°C por muchos días. Es decir, que la concentración de protones para facilitar la incorporación apropiada del xanteno debe ser mayor a 1×10^{-5} M.

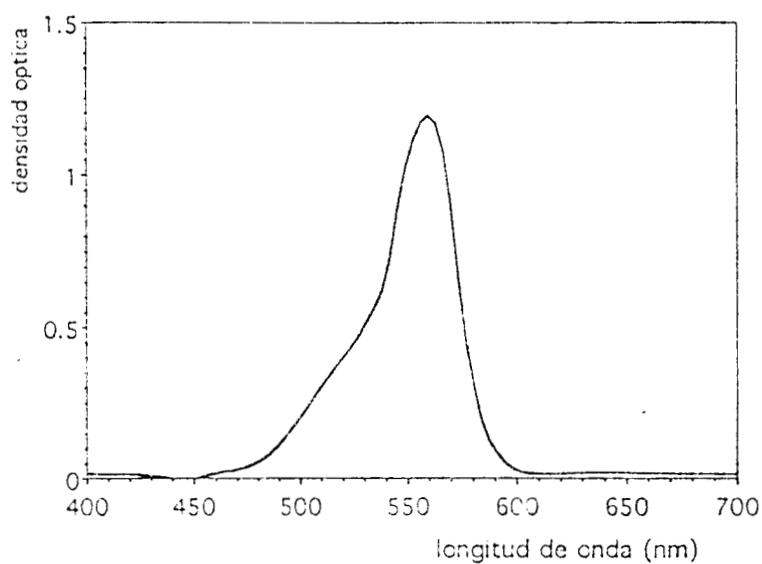


Fig. 3.13. ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA XS2.

MUESTRA XC2.

-En este caso, se utilizó catalizador ácido y el pigmento se incorporó apropiadamente en el xerogel. Esto implica que las moléculas de RhB fueron encapsuladas en "cavidades" de sílice, que permiten observar el hecho experimental de que el pigmento no es posible sacarlo fuera del sólido, cuando éste último es sumergido en etanol. En una catálisis ácida, las reacciones de hidrólisis son favorecidas y redes poliméricas con una mayor cantidad de grupos silanol (Si-OH) predominan. Durante el secado, estas cadenas pueden tener gran flexibilidad para rotar y deformarse plásticamente como resultado de las fuerzas de capilaridad [48]. Entonces, durante este proceso, la red polimérica inorgánica atrapa el pigmento.

-En el espectro Uv-Vis, (fig 3.14), aparece la banda de menor energía correspondiente al dímero. Sin embargo, de acuerdo a la razón R, hay mayor cantidad de monómeros que de dímeros. También, se presenta un desplazamiento batocrómico de la banda principal (a 560 nm), en comparación con los xerogeles en los cuales no se utilizó catalizador ácido (553.6 nm). Este movimiento al rojo, proporciona información respecto a la polaridad de la cavidad que contiene al pigmento: Durante la evaporación de solventes del gel hay un incremento de la polaridad efectiva y este proceso produce un fuerte desplazamiento batocrómico [7], indicando que en la muestra preparada con catalizador, el pigmento está rodeado de un entorno más polar.

En la fig. 3.15a y 3.15b, se han dibujado dos modelos hipotéticos que representan las cavidades de sílice cuando no se incorpora apropiadamente el pigmento y cuando sí lo hace. En ambos casos, pensamos que no hay una unión química del xanteno con la red polimérica.

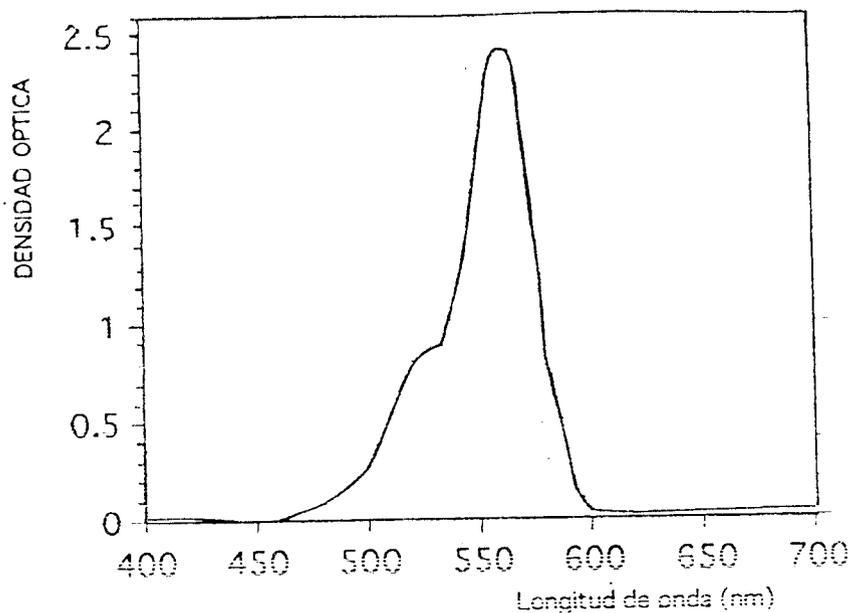


FIG. 3.14. ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA XC2.

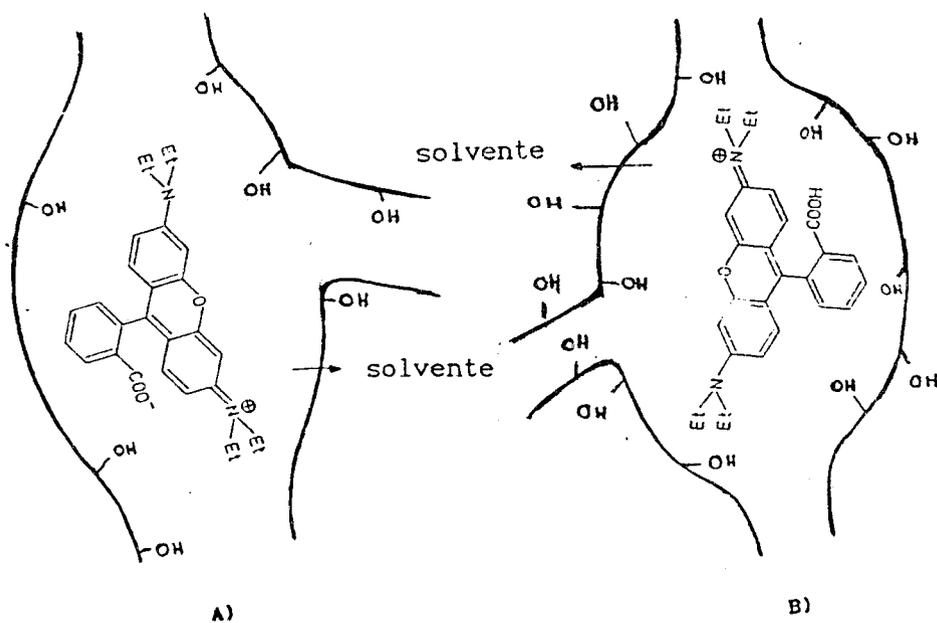


FIG. 3.15. A) CAVIDAD DE SÍLICE CON RELATIVAMENTE POCOS GRUPOS SILANOL (SI-OH). ES POSIBLE SACAR LA MOLÉCULA DE LA CAVIDAD CON UN SOLVENTE COMO ETANOL. B) CAVIDAD DE SÍLICE CON RELATIVAMENTE ELEVADA CANTIDAD DE GRUPOS SILANOL. NO ES POSIBLE SACAR LA MOLÉCULA FUERA DE LA CAVIDAD.

El catalizador ácido HCl, no es un reactivo exclusivo en lo que se refiere a la incorporación de RhB. La tabla 3.8 resume algunas características físicas observadas de xerogeles preparados a 60°C, con idéntica relación molar de reactivos y con diversos catalizadores.

Muestra	Catalizador	L	Observaciones
XC3	HCl	-	Xerogel transparente de tono rosa. F(+).
XC4	HF	+	Xerogel opaco de tono rosa. F(+).
XC5	HNO ₃	-	Xerogel transparente de tono violeta. F(+).
XC6	H ₂ SO ₄	-	Xerogel transparente de tono violeta. F(+).
XC7	LiCl	?	Xerogel trasluciente sin coloración. F(-).

TABLA 3.8. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE XEROGELES PREPARADOS CON DIVERSOS CATALIZADORES.

De la tabla 3.8, se observa que las muestras preparadas con los catalizadores HNO₃ y H₂SO₄, también permiten la incorporación de RhB. Sin embargo, se necesitó de un tratamiento térmico adicional de 28 hr en promedio, para que ésto sucediera. Esto implica que un anión mayor que el ión cloruro participa en la formación de redes poliméricas más rígidas, aunque lo bastante flexibles para encapsular al pigmento durante el secado.

De los resultados obtenidos para las muestras XC3 a XC6, se comprueba que los aniones participan notablemente en la formación de "cajas" de sílice hechas a la "medida" de la molécula. El volumen de tales estructuras, debe ser del orden del tamaño del pigmento [3].

Para la concentración de protones usada en el sol catalizado con HCl, no se observó visualmente un proceso de blanqueado total en el xerogel. Sin embargo, esto sí ocurrió en el caso de soles catalizados con el catión de litio. Debido a que en ambos casos las condiciones de preparación son idénticas, significa que el catión también afecta las propiedades ópticas de RhB y la catálisis sol-gel. Ya que la adición de cationes metálicos a muy baja concentración ($\approx 10^{-3}$ M), produjo un blanqueado total en el gel seco, implica que el grado de pureza de reactivos empleados (por ejemplo agua) en la preparación de xerogeles dopados, es muy importante para evitar estructuras catiónicas.

Este resultado y la experiencia observada en la muestra SOL11, muestran que los procesos de blanqueado en geles producidos a relativamente baja concentración de ión M^+ (H^+ ó Li^+), están relacionados con una disminución de agua para solvatación principalmente de aniones y de cationes, los cuales posiblemente se incorporen gradualmente en la molécula durante la transición sol-gel.

Sin embargo, la concentración de protones del ácido, también influye sobre las reacciones hidrólisis-condensación para favorecer las estructuras poliméricas mencionadas. De hecho, se sabe que la competencia entre éstas reacciones (las cuales ocurren inclusive después de la fase gel), en síntesis de películas sol-gel, facilita el atrapamiento del xanteno [56].

De acuerdo con nuestra experiencia, el atrapamiento del pigmento ocurre durante el tratamiento térmico del gel. Por ejemplo, se sumergió la muestra XC2 en etanol antes y después del secado del gel. En pocos minutos, la solución de etanol en la fase gel se coloreó y en la fase xerogel no. En la referencia [5], también se reporta que la incorporación de la molécula de Piranina ocurre en la transición gel-xerogel. Durante el secado, posiblemente las reacciones de condensación son responsables de la contracción del gel, pero estas reacciones se favorecen debido a la flexibilidad de las cadenas poliméricas [55].

Un posible mecanismo de incorporación del pigmento y un dibujo esquemático de las transiciones de fase de un sol se da en la fig. 3.16.

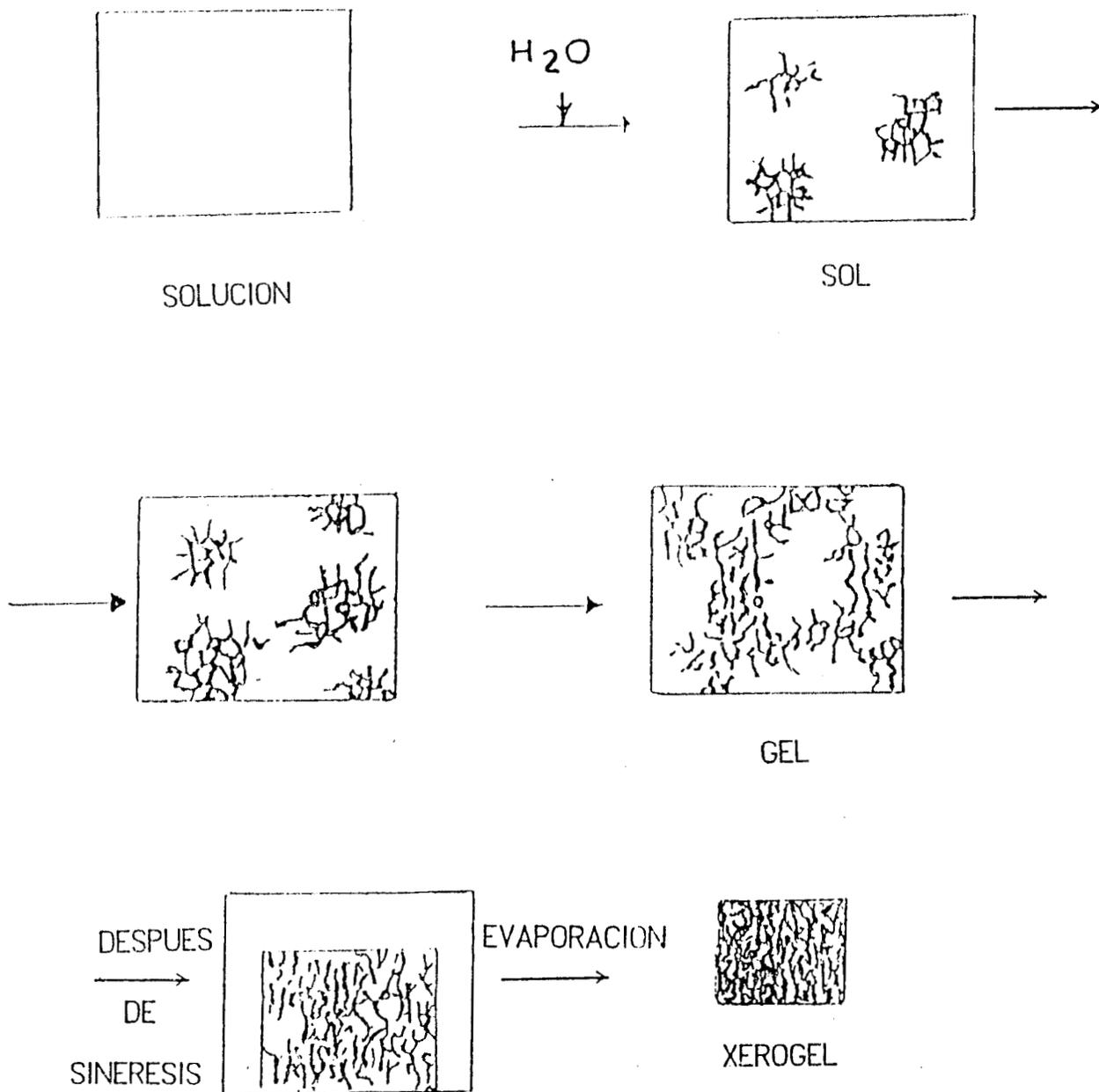


FIG. 3.16. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS TRANSICIONES DE FASE DE UN SOL DOPADO CON PIGMENTO.

Resumiendo esta información, la incorporación apropiada de un pigmento depende de varios factores:

1).- Un catalizador ácido con protones lábiles y cuyos aniones sean más grandes que el hidroxilo, y por lo tanto menos efectivos para favorecer las reacciones de polimerización por ataque nucleofílico [48].

2).- Una relación molar específica de reactivos.

3).- Incremento de la temperatura del gel para la evaporación de solventes y por consiguiente disminución del poro del sólido amorfo.

3.3.3. TECNICAS DE DOPADO.

En esta sección, se describen cambios espectroscópicos que observamos cuando se modifica la forma del dopado de matrices sol-gel.

La tabla 3.9 agrupa las muestras XC8-XC10, preparadas con idénticas condiciones, excepto que el dopado se efectuó de tres maneras diferentes (tabla 2.2). Como se observa en la figura 3.17, el simple hecho de variar la manera como se agrega el dopante produce cambios espectroscópicos interesantes, los cuales son discutidos enseguida.

MUESTRA	L	$\lambda_a(\text{nm})$	$\lambda_e(\text{nm})$	R	OBSERVACIONES
XC8	-	562	-	2.22	Xerogel de color violeta
XC9	-	560	599	1.61	Xerogel de color rosa
XC10	-	558	598	2.78	Xerogel de color rosa

TABLA 3.9. CARACTERISTICAS FISICAS DE XEROGEL DE DOPADOS DE TRES MANERAS DIFERENTES.

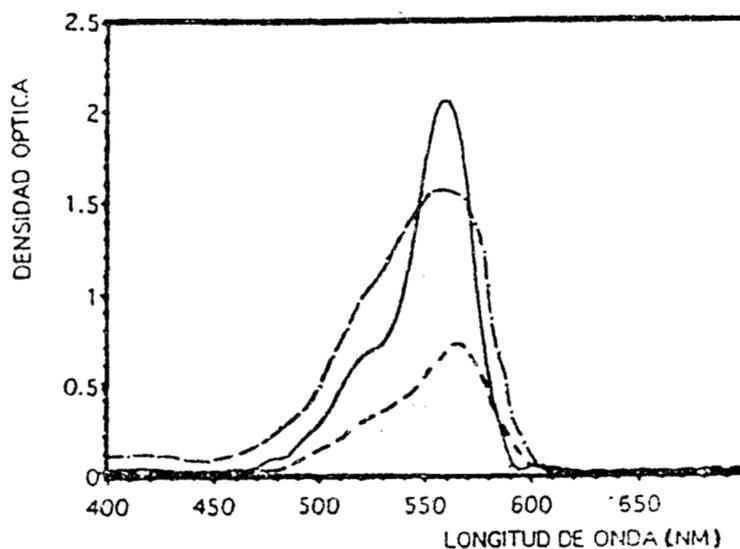


FIG. 3.17. ESPECTROS UV-VIS DE XEROGELES DOPADOS DE TRES MANERAS DIFERENTES. (--) MUESTRA XC8. DOPADO DURANTE LAS FASES INICIALES DE LA HIDRÓLISIS. (- • -) MUESTRA XC9. DOPADO DURANTE HIDRÓLISIS AVANZADA. (-) MUESTRA XC10. DOPADA POR IMPREGNACIÓN.

MUESTRA XC8.

-La característica principal de este espectro es la reducción de la intensidad de la banda de absorción, la cual se debe a formas moleculares catiónicas. De manera que dopar desde el inicio de la reacción sol-gel, produce efectos adversos que conducen a una disminución de las densidades ópticas, porque para el largo tiempo de procesamiento del xerogel, se permite que el pigmento interactúe fuertemente con el catalizador principalmente en la fase sol.

MUESTRA XC9.

En esta muestra, el dopado se efectuó cuando la hidrólisis estaba avanzada (pH = 2.78) y antes de gelación. Como se observa en la tabla 3.9, el pigmento puede estar incorporado sin ningún problema.

-De acuerdo con la razón R reportada en la tabla 3.9, un dopado durante hidrólisis avanzada, aparentemente favorece la agregación, aunque esta afirmación debe investigarse con más detalle, debido a que el área bajo la curva del espectro de fluorescencia (eficiencia cuántica) es significativa (fig. 3.18a).

- No hay una disminución importante de la intensidad de absorción del espectro Uv-Vis. Pensamos que cuando se adiciona el xanteno, los iones H^+ , se han unido químicamente al polímero y por consiguiente, dopar el sol durante una reacción de hidrólisis por largo tiempo, evita la formación de estructuras catiónicas.

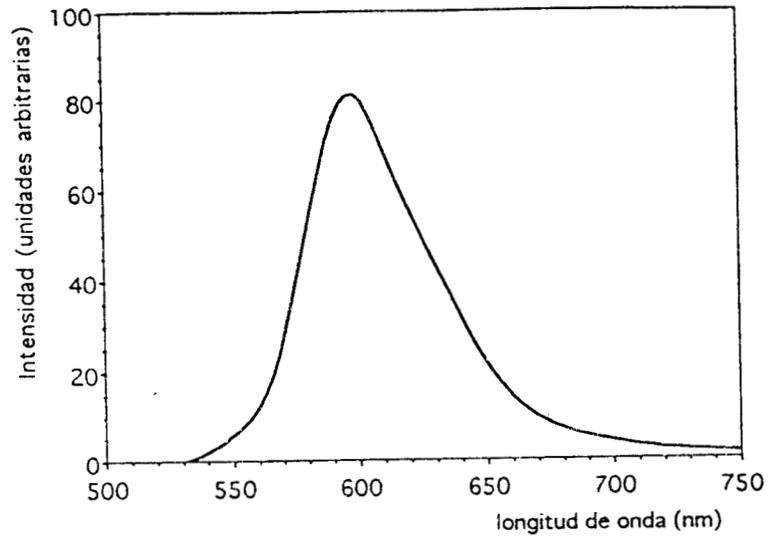
MUESTRA XC10.

-Esta experiencia muestra que el xanteno puede ser atrapado adecuadamente en el xerogel, si el dopado se efectúa por impregnación del gel con una solución de RhB en etanol y permitiendo el secado a $60^{\circ}C$ por 36 horas. Las "cajas" de sílice que envuelven a la molécula se forman durante la hidrólisis, y hasta alcanzar la fase gel [55,57]. Las cadenas poliméricas en ésta fase son estructuras muy abiertas, las cuales permiten la incorporación del xanteno. El atrapamiento del pigmento en estas condiciones, no es solamente en la superficie del gel, sino en todo el volumen de la muestra, ya que no se observó coloración de una solución de etanol cuando el xerogel se sumergió en ella L(-).

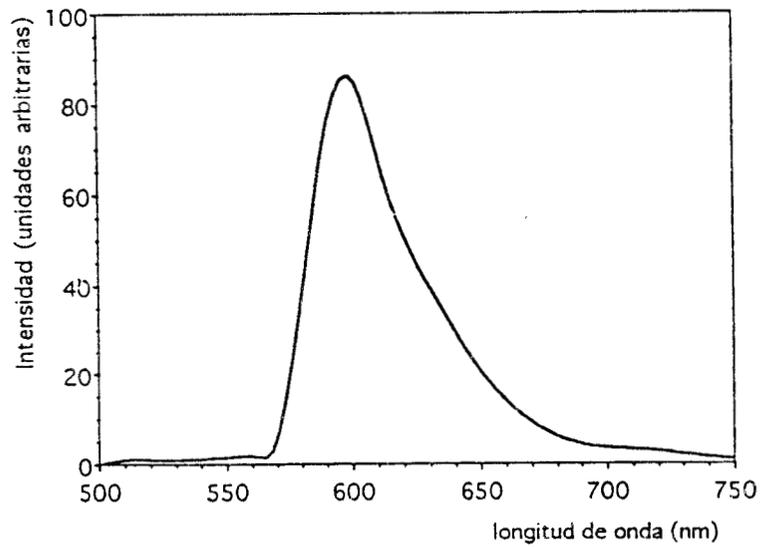
-El espectro Uv-Vis nos muestra que la intensidad de la banda principal es de mayor magnitud que la del espectro de la muestra XC8. La posición de esta banda es a 558 nm, es decir 4 nm recorrida hacia el azul con respecto a la muestra mencionada. Posiblemente, esta diferencia se debe a una disminución de la polaridad local del pigmento, por sustitución de protones del grupo silanol por grupos alquilo del alcohol.

- La banda secundaria se encuentra localizada a 530 nm y de acuerdo a la razón R, no hay agregación importante del pigmento. Por consiguiente, la intensidad del espectro de emisión es relativamente alta (fig. 3.18b).

- El dopado por inmersión no favorece la formación de estructuras catiónicas del tipo RhB^{+n} .



A)



B)

FIG. 3.18 ESPECTRO DE EMISIÓN DE XEROGELES. A). MUESTRA XC9. B). MUESTRA XC10.

3.3.4. XEROGELES PREPARADOS CON DCCA.

En esta sección, reportamos propiedades ópticas observadas en xerogeles preparados con aditivos químicos de la familia de las aminas. En particular, es factible el uso de monolitos de sílice dopados con xanteno y preparados en medios fuertemente ácidos con aminas, para la generación de luz monocromática [58].

MUESTRA MC1.

Es deseable sintetizar medios activos en forma de paralelepípedo de sección transversal cuadrada para estudios de emisión láser [55]. Esta muestra fué preparada con DMF y catalizado con HCl (pH de 0.67) y el resultado fué un material monolítico con las características mencionadas. El monolito obtenido tuvo las dimensiones 0.8cm x0.3cm x0.4 cm.

- El espectro Uv-Vis nos muestra una disminución de la intensidad de las bandas muy pronunciado (fig. 3.19). Consideramos que este efecto se debe a la protonación de los grupos amino del pigmento. Sin embargo, es posible que el aditivo también afecte las propiedades ópticas del pigmento, ya que es un solvente aprótico.

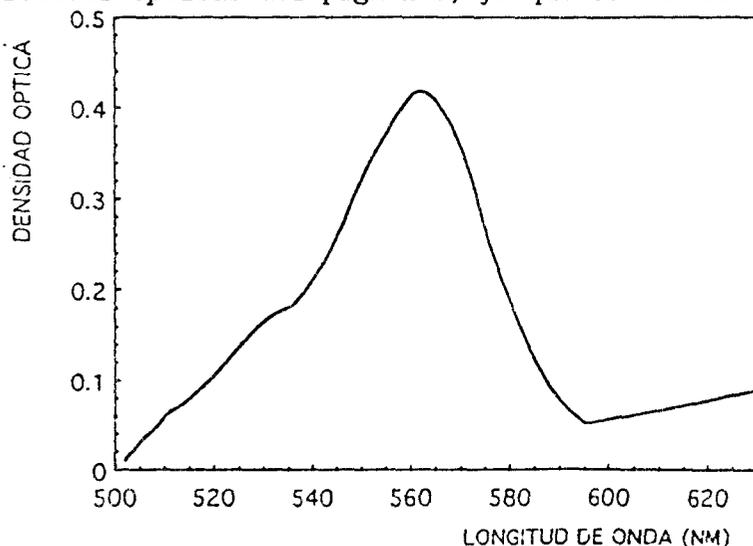


FIG. 3.19. ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA MC1.

-El pigmento se incorporó adecuadamente en la matriz de sílice y ésta presenta excelente calidad mecánica. Sin embargo un trozo de este xerogel se dejó sumergido en un tubo de ensayo conteniendo una solución de etanol y a los 20 días se observó coloración de ésta. Este resultado indica que la mezcla DMF-EtOH, favorece un cambio rápido en la composición (pérdida de grupos OH en el polímero) y por lo tanto en la estructura del sólido [59]. Análogamente, la muestra XC2 se sumergió también en un tubo de ensayo conteniendo etanol y hasta en 4 meses no se observó ninguna coloración de la solución. Esto significa que en los xerogeles sintetizados con catalizador y sin aditivo de la familia de las aminas, el proceso de envejecimiento es más lento, en comparación con el de la muestra MC1.

MUESRA XC11.

-Esta muestra fué procesada con mayor cantidad de agua ($H_2O/TEOS = 16.8/1$) y exceso de pigmento (21×10^{-5} M). Después del secado, el xerogel presenta un color rojo intenso, pero en este caso no se atrapo apropiadamente el pigmento en la matriz L(+). Consideramos dos posibles hipótesis para explicar esto:

1.- No hay suficiente número de poros para la alta concentración de xanteno usada, es decir no hay suficientes "cajas" para poder encapsular a todas las moléculas.

2.- Las condiciones de preparación influyen en el favorecimiento o impedimento de cadenas silanol flexibles, capaces de atrapar el pigmento durante el secado. En este sentido, el alto contenido de agua con respecto al etanol, favorece una alta concentración de grupos OH sobre la superficie de las partículas de sílice y entonces, las reacciones de condensación proceden rápidamente [2].

-El espectro Uv-Vis (fig. 3.20), nos muestra que a pesar de que se utilizó catalizador HCl en exceso y DCCA aprótico, el alto contenido de agua y pigmento, evita lactonización y formas catiónicas de tipo RhB^{+n} ($n \geq 1$), aunque la agregación es inevitable. Entonces, este experimento nos demuestra que se pueden tener intensidades relativamente grandes de la banda de absorción en el espectro Uv-Vis de estos tipos de xerogeles. Desafortunadamente no se obtuvieron formas monolíticas. La opción es determinar el contenido óptimo de agua para tener bloques y así evitar lactonización por el uso del aditivo y del catalizador.

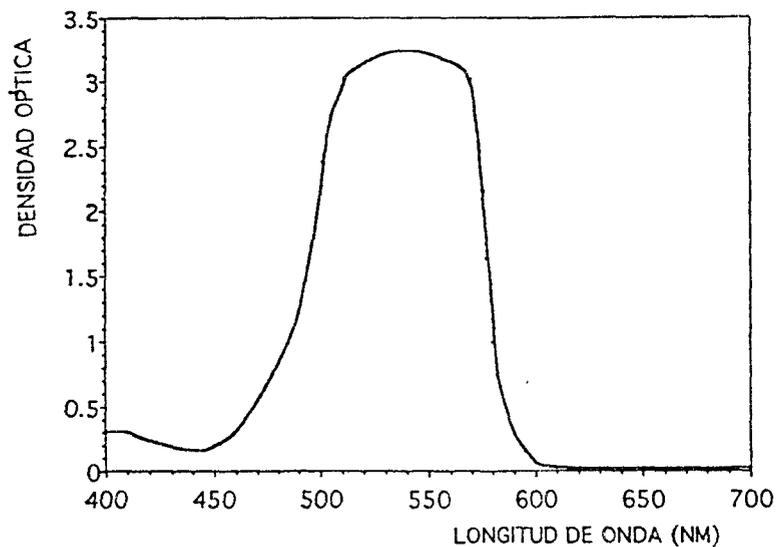


FIG. 3.20. ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA XC11

MUESTRA MC2.

-Este xerogel monolítico fué preparado utilizando formamida como DCCA. Observamos que este aditivo, en pocas horas permite la gelación y en consecuencia en relativamente corto tiempo, secando a 60°C se pueden obtener formas monolíticas de alta transparencia (absorciones a < 300 nm sin dopante). Después del secado se impregnó el material con una solución de RhB en etanol. El espectro Uv-Vis del monolito dopado se muestra en la fig. 3.21.

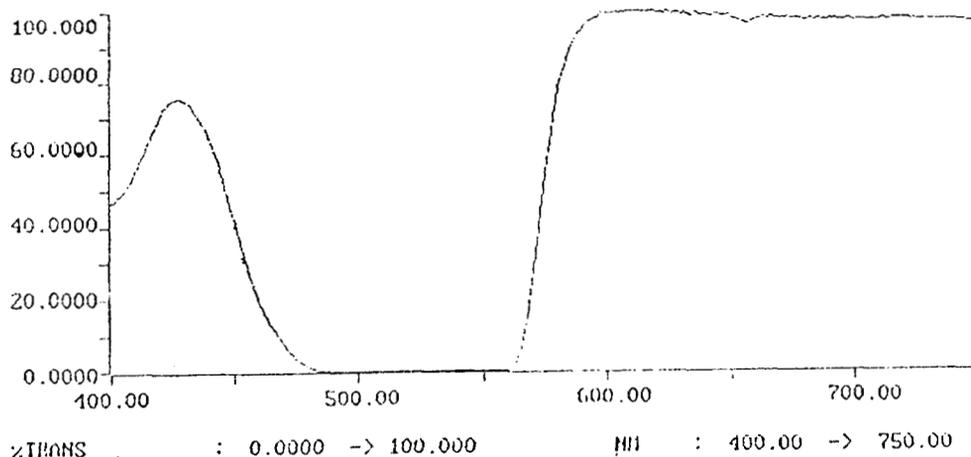


FIG. 3.21. ESPECTRO UV-VIS DE LA MUESTRA MC2.

- Formamida en medio ácido favorece las reacciones de condensación [60], y en consecuencia no fué posible atrapar el pigmento en el xerogel. Por lo tanto se confirma que las reacciones de condensación (pocos grupos OH unidos a la estructura polimérica), no permiten una incorporación adecuada del xanteno. De manera que el carácter prótico del gel, proporcionado por grupos silanol es de fundamental importancia para encapsular al pigmento, durante el secado.

3.3.5. ENVEJECIMIENTO DE LOS GELES.

Un gel sigue evolucionando químicamente en el tiempo. El proceso se le conoce como "envejecimiento". Durante este período lento de reactividad química, los grupos silanoles unidos a las cadenas ramificadas condensan internamente. Otros silanoles unidos a la periferia de las unidades poliméricas existentes, resultan en ligaduras siloxano el cual contribuye a la intensidad de bandas Raman [61]. Aquí analizamos, cómo estas características del material dopado afectan las propiedades ópticas de RhB y qué información estructural de las matrices sol-gel podemos inferir.

MUESTRA XS1.

En este experimento, el espectro de absorción de la muestra XS1 se determinó a un tiempo $t_1 = 0$ y se volvió a obtener después de aproximadamente a un tiempo $t_2 = 7$ meses. La comparación de estos espectros se dan en la figura 3.22.

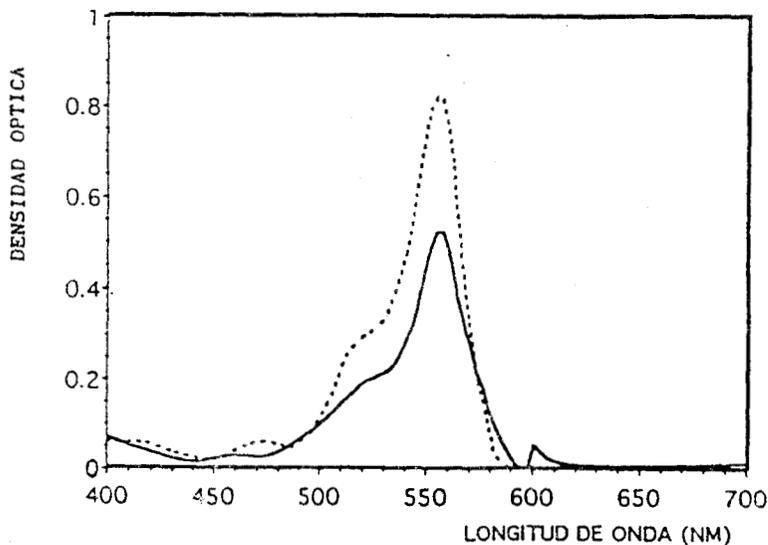


FIG. 3.22. DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE ABSORCIÓN DE RhB EN UN XEROGEL PREPARADO SIN HCL. (—) $t=0$; (---) $t=7$ MESES.

En el espectro a $t = 7$ meses, se observa un proceso de "lactonización" muy similar al que encontramos en soluciones de RhB con DMF (fig.3.5). Por lo tanto, en geles envejecidos se favorecen estructuras lactonas (RhB^0), pero los factores de su formación no son claros. Proponemos dos hipótesis: 1) Disminución de la polaridad del pigmento. 2) Pérdida de agua intramolecular [62].

MUESTRA XC1.

Observamos que el proceso de disminución de la intensidad de absorción en el tiempo, no es exclusivo de xerogeles no catalizados con HCl, ya que a la muestra XC1 preparada con catalizador ácido, también se le determinó su espectro UV-Vis después de aproximadamente 4 meses y observamos un efecto similar al de la muestra XS1. (fig 3.23).

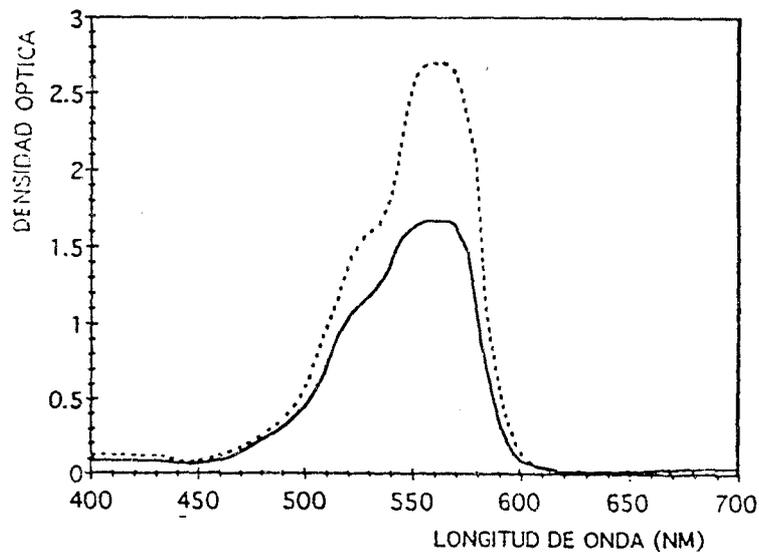
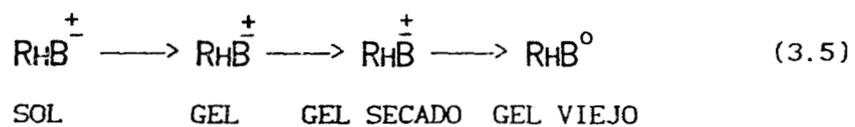


FIG. 3.23. MUESTRA XC7. DISMINUCION DE LA INTENSIDAD DE ABSORCION DE RHB INCORPORADA EN EL XEROGEL PREPARADO CON CATALIZADOR ACIDO.

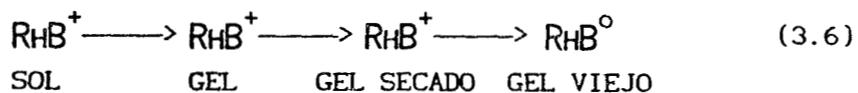
(--) $t = 0$. (—) $t = 4$ meses.

Por consiguiente, independientemente de las condiciones de preparación de los xerogeles, proponemos que el pigmento presenta cambios estructurales acompañados en la transición sol-gel-xerogel, según la siguiente representación:

1.- Sin catalizador



2.- Con catalizador (cantidades catalíticas):



3.4. XEROGELES COMO MEDIOS ACTIVOS DE EMISION LASER.

Hemos iniciado preparaciones análogas al de la muestra MC2 y los materiales obtenidos son monolíticos, parcialmente densificados (densidad 1.8 gr/ml), buena resistencia mecánica y buena transparencia en la región Uv-Vis (absorciones a menos de 300 nm). Estos monolitos han sido dopados con pigmentos como Rhodamina B, Fluoresceína, y Eosina G. Ya que puede ser factible generar matrices con secciones transversales cuadradas y en base al estudio espectroscópico desarrollado en esta tesis, consideramos que puede ser posible sintetizar medios activos para generación de luz monocromática sintonizable. Desafortunadamente, en las primeras pruebas de bombeo para excitación de los xerogeles monolíticos, se ha observado un proceso de blanqueado muy rápido, tanto en materiales donde se incorporó el pigmento, como en otros donde no se incorporó apropiadamente. Sin embargo, las últimas experiencias con filtros de atenuación, nos indican que las condiciones que determinan el tiempo de vida de la muestra, deben ser cuidadosamente especificados. Estas condiciones pueden ser [63]: frecuencia de repetición del pulso, tipo de láser de bombeo, energía por pulso, longitud de onda de excitación, bombeo transversal o longitudinal, tamaño de la muestra, etc.

Por otra parte, son deseables xerogeles monolíticos con altas eficiencias cuánticas y buena fotoestabilidad, para emisiones láser. En base a la información reportada en la literatura así como de nuestra experiencia, sugerimos que xerogeles transparentes, alta resistencia mecánica, bajo esparcimiento de luz y buenas propiedades de emisión, pueden ser obtenidos considerando los siguientes puntos:

- 1.- Favorecer la forma molecular neutra o zwitterion del pigmento.
- 2.- En la preparación de xerogeles, incluir alto contenido de agua ($H_2O:TEOS >4$). Esto evitaría estructuras lactonas, así como grupos orgánicos residuales [49].
- 3.- Efectuar un dopado por impregnación del gel. Esta técnica se ha empleado en xerogeles parcialmente densificados para generación de luz monocromática en el visible [8]. En este trabajo, se concluye que el pigmento es adsorbido dentro de la matriz porosa en un tiempo determinado y después de un tratamiento térmico. También, se reporta una fotoestabilidad de 20,000 pulsos en éstas muestras, dopadas con Rhodamina 590.
- 4.- Una vez fabricados los medios activos láser, usarlos casi inmediatamente para evitar lactonización con el transcurso del tiempo. En este sentido, se ha reportado [64]. que la estabilidad del pigmento es muy sensible a la naturaleza de la matriz. Es más estable en matrices inorgánicas de Zr, Al, y Si. Por el contrario, una degradación muy rápida de Rhodamina 640 ha sido observada en geles de titanio, pero este proceso se atribuye a propiedades redox de la matriz. A pesar de los resultados reportados, se ha tratado de estabilizar este tipo de sistemas, impregnando un gel con un sol, y después de varios meses el xerogel dopado con Sulforhodamina 640, presento suficiente calidad óptica para emisión láser [63].
5. Otros factores que se consideran fundamentales en la síntesis de láseres de pigmento de estado sólido son, el tamaño y número de poros [8], los cuales pueden ser fácilmente controlados durante la síntesis de un xerogel, para una relación molar constante de reactivos

CONCLUSIONES.

En este trabajo se ha desarrollado una investigación inicial respecto al mecanismo de incorporación de pigmentos orgánicos en matrices sol-gel de sílice, en base a un estudio espectroscópico. Sin embargo, existen controversias y preguntas sin resolver totalmente. Por ejemplo es importante comprobar y por lo tanto establecer las diferentes formas moleculares de RhB en solución. También es fundamental aclarar si la polaridad local del pigmento encapsulado en xerogeles es el factor principal que afecta sus propiedades ópticas.

Conclusiones que consideramos de cierta importancia, pero que en algunos puntos se requiere de una investigación más completa son las siguientes:

1. Existe un equilibrio ácido-base de RhB en soluciones diluídas, el cual es reemplazado por un equilibrio monómero-dímero a altas concentraciones de pigmento.
2. En soluciones diluídas, la disminución de la intensidad de absorción de RhB, no depende principalmente de la polaridad local del pigmento, sino del tipo de solvente y del mecanismo de solvatación de la molécula.
3. En xerogeles, no hay una fuerte agregación de pigmento, aún a altas concentraciones, el cual es deseable para tener buenas propiedades de emisión.
4. Se requiere de una relación molar específica de reactivos para incorporar un pigmento, siendo básico el uso de un catalizador ácido inorgánico para tal fin, ya que favorece las reacciones de hidrólisis y durante el secado las redes de sílice tienen gran flexibilidad para encapsular al xanteno.

5. Las mayores intensidades y áreas bajo las curvas del espectro de emisión (eficiencia cuántica), pueden lograrse efectuando un dopado por impregnación, o también, durante una hidrólisis avanzada.

6. La capacidad de absorción y de emisión de un xerogel dopado, depende muy sensiblemente del sólido anfitrión y de un carácter aprótico del pigmento.

7. Existen diversos parámetros que afectan las propiedades ópticas de RhB durante la síntesis de un xerogel, entre ellos están los siguientes y que son poco conocidos:

- a). La concentración y tipo de iones de un catalizador ácido.
- b). La cinética del crecimiento de soles de sílice.
- c). El envejecimiento del gel.

8. La pureza de los reactivos empleados en la preparación de xerogeles, es de fundamental importancia para evitar procesos de blanqueado del pigmento durante la síntesis sol-gel.

9.- Ya que durante la síntesis de xerogeles monolíticos pueden incorporarse muy diversos tipos de dopantes, los estudios que pueden efectuarse en éstos materiales son ilimitados.

BIBLIOGRAFIA.

1. J. Rubio, *Ciencia* (1986), 37, 169-184.
2. C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry Of Sol Gel Processing*, 1990, Academic Press, Inc.
3. D. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88(1984), 5956-5959.
4. D. Avnir, D. Kaufman, V.R. Reisfeld, R., *J. Of Non Crystalline Solids*, 1985, 74, 395.
5. J. C. Pouxviel, B. Dunn, and J. I. Zinc, *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 2134-2139.
6. *Molecular Dynamics in Restricted Geometries*, Ed. J. Kafer, T.M. Drake, John Wiley & Sons.
7. K. Matsui, T. Matsuzuka, and H. Fujita, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4991-4994.
8. A. Charlton, I. T. Mckinnie, M. A. Meneses-Nava and T. A. King, *J. Of Modern Optics*, Vol. 39 No. 7 (1992), 1517.
9. V.R. Kaufman and D. Avnir, *Langmuir*, 2(1986), 717-722.
10. R. Reisfeld, *J. Of Non Crystalline Solids*, 121(1990), 254-256.
11. J.N. Murrel, in "The Theory Of The Electronic Spectra Of Organic Molecules", Ed. Chapman and Hall Ltd., Pag. 1.
12. A. Yariv, in "Quantum Electronics", Ed. John Wiley & Sons inc., N.York.
13. *Physics Of Quantum Electronics. Vol 2.* Edited by Stephen F. Jacobs, Addison Wesley Publishing Company Inc.
14. R. Rangel y M. Fernández. Reporte interno. Generación De Segundo Armónico Sintonizable. UAMI.
15. Lakowicz, Joseph R, *Principles Of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, N.Y. and London, pag.47-48.
16. K.H. Drexhage, *Topics in Applied Physics, Vol 1 Dye Laser*, Ed. F.P. Schafer (Springer, Berlín, 1977).
17. George G. Guilbault. *Practical Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, N.Y. and London, Pag 47-48.

18. M. Fernández G. y Raúl Rangel R, Diseño y Construcción de Láseres De Pigmento. Revista Mexicana De Física 36 No. 1 (1990), 111-130.
19. M. A. Ali. J. Moghaddasi, and S.A. Ahmed, J. Opt. Soc. Am. B., Vol8, No. 9, Sep. 1991.
20. J. E. Selwyn and J.I. Steinfeld, J. Phys. Chem. 76(1972), 762.
21. J. Fergurson and A.W.H. Mau, Chem. Phys. Letters, 17(1972), 543.
22. P. J. Sadkowski and G. R. Fleming, Chem. Phys. Letters, 57(1978), 526.
23. M. Faraggi, P. Peretz, I. Rosenthal and D. Weinraub., Chem. Phys. Letters 103(84), 310-314.
24. A.L. Smirl, J. B. Clark, E.W.Van Stryland, and B.R. Russel., J. Chem. Phys., Vol 77, No.2, 15 July 1982.
25. R. W. Ramette and E. B. Sandell, J. Am. Chem. Soc. 78(1956),4872.
26. J. Muto and Kei Kurosawa, Chemical Physics Letters, 45(1977),586-588.
27. I. Lopez Arbeloa, K.K. Rohatgi-Mukherjee, Chem Phys. Letters, 128(1986),474-479.
28. I. Lopez Arbeloa and P. Ruiz ojeda, Chem Phys. Letters, 87(1982), 356-560.
29. J.D. Mackenzie in: Science Of Ceramic Chemical Proccesing, Ed. L.L. Hench and D.R. Ulrich(wiley, New York, 1986) ch. 12.
30. M. Yamane, S. Aso, T. Sakaino. J. Of Materials Science 13(1978),865-870.
31. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou. J. Of Materials Science, 17(1982), 3371-3379.
32. G. Orcel and L.L. Hench, J. Of Non Cryst.Solids 79(1986)177.
33. G. Orcel, L.L. Hench, I. Artaki, J. Jonas, T.W. Zerda, J. Of Non Cryst. Solids, 105(1988), 223-231.
34. D. Segal, Chemical Synthesis Of Advanced Ceramics Materials, Cambridge University Press, 1989.
35. D. Levy, J. Of Non Cryst. Solids, 147&148(1992), 508-517.

36. E.T. Knobbe, B. Dunn, P.D. Fuqua, and F. Nishida, *App. Optics* 29, 2729(1990).
37. D. Levy, S. Einhorn and D. Avnir, *J. Of Non Crystalline Solids*, 113(1989), 137-145.
38. *Rep. Prog. Phys.* Vol. 43, 1980. Printed in Great Britain. DS. Chemla, *Non-linear Optical Properties Of Condensed Matter*, Pag. 1237.
39. A. Hinsch. *J Of Non Crystalline Solids*, 147&148(1992), 478-482.
40. E.L. Wehry in "Modern Fluorescence Spectroscopy", Pag. 115-116. Plenum Press, New York and London.
41. W.I. White in: *The Porphyrins*, Vol. 5, Part c, Ed. Dolphin(Academic Press, NY, 1978).
42. I. López Arbeloa and P. Ruiz Ojeda, *Chemical Physics Letters*, 79(1981), 347-350.
43. Lange's Handbook Of Chemistry.
44. N. Mataga and T. Kubota, in "Molecular Interactions and Electronic Spectra", Ed. Marcel Dekker, Inc., N. York 1970.
45. Y.Lu. and A. Penzkofer, *Chemical Physics Letters*, 79(1981), 347-350.
46. R. Gvishi and R. Reisfeld, *J. Of Non Crystalline Solids*, 128(1991), 69-76.
47. R. Rodríguez, R. Arroyo and P. Salinas, *J. Of Non-Crystalline Solids* 159(1993) 73-79.
48. E. J. A Pope, and J. D. Mackenzie, *J. Of Non Crystalline Solids*, 87(1986),185-198.
49. B.S. Shukla and G.P. Johari, *J.Of Non Crystalline Solids*, 101(1988),263-270.
50. D. L'Esperance and E. L.Chronister, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 9, No. 11(1992).
51. M. Canva, P. Georges, G. Lesaux, A. Brun, D. Larrue, J. Zarzycki, *J. Of Materials Science Letters*, 10(1991), 615-618.
52. Y. Kobayashi, Y. Kurosawa and Y. Imai., *J. Of Non Crystalline Solids*, 105(1988), 198-200.

53. K. Matsui, M. Tominaga, Y. Arai, H. Satoh, M. Kyoto, J. Of. Non Crystalline Solids, 169(1994), 295-300.
54. K. Matsui, T. Matsuzuka, and H. Fujita, J. Phys. Chem. 1989,93,4991-4994.
55. B. Dunn, E. Knobbe, J.M. Mckiernan, J.C. Pouxviel, and J. I. Zink, manuscript in preparation.
56. M.M. E. Severin-Vantilt and E.W.J.L. Oomen, J. Of non Crystalline Solids, 159(1993), 38-48.
57. A. Makishima, T. Tani, J. Am. Soc. Ceram.,69(4) C-72 C-74 (1986).
58. F. Salin, G. Lesaux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall, and J. Zarzycki, Optics Letters, 14,785(1989).
59. T. Katagiri and Takashi Maekawa, J. Of Non Crystalline Solids 134(1991), 183-190.
60. L.L. Hench and M.J.R. Wilson, J. Of Non Crystalline Solids 121(1990), 234-243.
61. T. W. Zerda, I. Artaki and J. Jonas, J. Of Non Crystalline Solids, 81(1986)365-379.
62. C. D. Gutsche, D. J. Pasto, Fundamentals Of Organic Chemistry, Prentice- Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, Pag 409-410.
63. M. Canva, P. Georges and A. Brun, D. Larrue, J. Zarzycki, J. Of Non Crystalline Solids, 147-148(1992), 636-640.
64. J. Fitremann, S. Doeuff et C. Sánchez, Ann. Chim. Fr. 1990,15,pp 421-432.