

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS DE POROSIDAD DE MATERIALES MESOPOROSOS MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN DE GAS CON LA TÉCNICA GASMAS.

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

MICHELLE ALEJANDRA MORENO ARMIJOS

michelle.moreno@epn.edu.ec

Director: DR. CÉSAR COSTA VERA

cesar.costa@epn.edu.ec

QUITO, DICIEMBRE 2017

DECLARACIÓN

Yo MICHELLE ALEJANDRA MORENO ARMIJOS, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.



Michelle Alejandra Moreno Armijos

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por MICHELLE ALEJANDRA MORENO ARMIJOS, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized 'C' followed by a smaller 'V' and a long, sweeping underline.

Dr. César Costa Vera
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

A la Escuela Politécnica Nacional, por darme la formación necesaria para convertirme en profesional. A mis profesores durante estos largos años de estudio, a mis compañeros de clase y de laboratorio con quienes tuve la oportunidad de compartir interminables experiencias dentro y fuera de las aulas. De manera muy especial quiero agradecer a mi director de tesis el Dr. César Costa Vera y al Fís. Camilo Díaz quienes hicieron posible mi participación en este proyecto de investigación, por su amistad, consejos y por el tiempo dedicado a la revisión y supervisión de este trabajo.

Un agradecimiento especial al Instituto Néel, en especial a Xavier Cattoën, por proporcionarnos los materiales mesoporosos y por su ayuda en el análisis y en la caracterización de los mismos. Además por sus recomendaciones en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

*A mis padres, por ayudarme a concluir una etapa más en mi vida,
a mis hermanas por su amor, cariño y continuos consejos.*

A Andrés, gracias por ser mi constante apoyo y amor incondicional.

A mi amigo Cristian, gracias por tu ánimo que me ayudó a cumplir este reto emprendido.

Índice general

Resumen	XI
Abstract	XIII
1. Introducción	1
2. Fundamento teórico	4
2.1. Propagación de la luz en la materia	4
2.1.1. Reflexión y refracción	4
2.1.2. Dispersión o esparcimiento	5
2.1.3. Absorción	5
2.2. Espectroscopía de absorción	6
2.2.1. Estructura molecular	7
2.2.2. Líneas espectrales	10
2.2.3. Introducción a la espectroscopía de absorción de diodo láser sintonizable	14
2.2.4. Espectroscopía de modulación de longitud de onda	15
2.2.5. GASMAS	15
2.3. Porosidad y su caracterización	17
2.3.1. Propiedades de los materiales mesoporosos utilizados en este estudio	18
2.3.2. Técnicas convencionales de caracterización de la porosimetría	19
2.3.3. Estimación de tamaño de poros	22
2.3.4. Porosidad y propiedades ópticas	25

3. Metodología	28
3.1. Equipamiento e insumos	28
3.2. Preparación de las muestras	29
3.3. Procedimiento para la calibración del equipo GASMAS	31
3.4. Procedimiento para la estimación de tamaños de poro	35
3.5. Procedimiento para la estimación de porosidad	36
3.6. Estudio de la dinámica de entrada y salida de gas en las muestras. . .	38
4. Resultados y discusión	39
4.1. Análisis de la estimación de tamaños de poros	39
4.2. Análisis de la estimación de porosidad	41
4.2.1. Resultado de la medición de la longitud equivalente	41
4.2.2. Resultado de la medición de la longitud de camino medio a través del material	42
4.2.3. Resultado de la estimación de porosidad	45
4.3. Estudio de la dinámica de entrada y salida de gas	45
4.4. Comparación de resultados con otras técnicas	51
5. Conclusiones	54
Anexos	62
A. Código del ajuste de pseudo-Voigt en Mathematica	62
B. Ajustes de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar las mues- tras.	67

Índice de figuras

2.1. Atenuación de la intensidad de la luz gobernada por la ley de Beer-Lambert-Bouguer	7
2.2. Espectro de absorción de la luz solar	10
2.3. Esquema de los fundamentos de la instrumentación WMS-TDLAS. . .	16
2.4. Montaje óptico empleado para GASMAS	17
2.5. Esquema de medición GASMAS en geometría de transmisión	18
2.6. Propagación de la luz en un medio poroso	26
3.1. Representación de la síntesis de materiales mesoporosos bidimensionales.	30
3.2. Diseño del contenedor para análisis de las muestras.	31
3.3. Muestras compactadas en forma de pastillas y contenedor hermético.	31
3.4. Equipo GASMAS del departamento de Física de la EPN.	32
3.5. Señal de absorción directa obtenida mediante GASMAS con diferentes voltajes de detección.	33
3.6. Señal de absorción directa para las cuatro muestras manteniendo todos los parámetros fijos.	33
3.7. Señal directa y señal de absorción WMS para diferentes valores de frecuencia de modulación.	34
3.8. Representación de la señal de absorción directa y señal WMS que se obtienen con GASMAS.	36
3.9. Representación de una adición estándar de un gas medido con GASMAS.	37
3.10. Esquema del montaje empleado para la medición de la longitud de camino a través del material.	37

4.1. Ajustes de pseudo-Voigt de los perfiles de absorción de las cuatro muestras para el cálculo de HWHM.	40
4.2. Mediciones de la longitud equivalente en las muestras.	42
4.3. Análisis de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar la muestra.	44
4.4. Variación de la señal de absorción de oxígeno molecular al llenar el contenedor con gas de nitrógeno.	46
4.5. Variación de la señal de absorción de vapor de agua al llenar el contenedor con gas de nitrógeno.	48
4.6. Ajuste exponencial del decaimiento de la señal de absorción de oxígeno al ingresar gas de nitrógeno.	50
4.7. Distribución de tamaños de poro con SAXS.	51
4.8. Imágenes de la estructura de las muestras obtenidas con microscopía electrónica de barrido.	53
B.1. Anexo II A.	68
B.2. Anexo II B.	69

Índice de tablas

3.1. Configuración de GASMAS para análisis de ensanchamiento del perfil de absorción.	35
4.1. Resultados de las mediciones de anchos a mitad de altura y tamaños de poro calculados.	41
4.2. Resultados de las mediciones de longitud equivalente y señal de absorción	43
4.3. Resultados de las mediciones de longitud de camino recorrido a través de las muestras	45
4.4. Resultados de las mediciones de longitud de camino recorrido a través de las muestras, índices de refracción efectivo y porosidad.	45
4.5. Diámetros de poros calculados con otras técnicas de porosimetría.	52
4.6. Comparación de resultados de porosidad obtenidos con BET.	52

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio realizado en el Laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional. El objetivo general fue explorar en las características de porosidad y tamaños de poro de materiales mesoporosos (de tipo MCM 41 y SBA 15), empleando la técnica de espectroscopía de absorción de gas en medios dispersivos (GASMAS, por sus siglas en inglés). Para esto se estudió la forma del perfil espectral de absorción del oxígeno molecular que se encuentra confinado en los poros del material, y se desarrolló el fundamento teórico necesario para relacionar las características del perfil de absorción con sus propiedades de porosidad y tamaño de poro.

En este estudio se desarrollaron tres partes principales, cada una con su fundamento teórico y su metodología. La primera parte consistió en un análisis, con GASMAS, del ensanchamiento del perfil de absorción, dado que se han reportado estudios en donde se describe que es posible relacionar este ensanchamiento con el tamaño promedio del poro para obtener un valor estimado. La segunda parte consistió en estudiar la porosidad mediante la medición de las longitudes de camino que recorre la luz al atravesar la muestra, tanto en las cavidades porosas como en la parte sólida del material. Esto se llevó a cabo mediante el estudio con GASMAS de la variación de la intensidad del perfil de absorción y se complementó con un análisis de la marca que deja la luz láser al atravesar la muestra. Ésta se relacionó con la función de distribución de probabilidad del modelo de camino aleatorio para obtener un valor promedio de estas longitudes de camino relacionadas con la porosidad del material.

Complementariamente, en la tercera parte se exploró la dinámica de entrada y salida de gas de nitrógeno en las muestras dentro de un contenedor hermético. Se configuró GASMAS para obtener los perfiles de absorción de oxígeno molecular y de vapor de agua y así observar la variación de la señal de absorción cuando el gas

de nitrógeno atraviesa las muestras con un flujo constante. La variación de esta señal de absorción permite indagar en su estructura mostrando, por ejemplo, si son poros cerrados o si están conectados entre sí. Para esto se realizó un modelo sencillo basado en la teoría de difusión de gas y en la ley de difusión de Fick adaptada al caso de medios porosos.

Los resultados obtenidos se compararon utilizando las de dispersión de rayos X en ángulos pequeños, microscopía electrónica de barrido y adsorción de gas, mostrando que el método y la teoría presentados resultan factibles mejorarlos y desarrollarlos para la implementación un nuevo método de porosimetría.

Abstract

This paper shows a study carried out at Laboratorio de Espectroscopía of Escuela Politécnica Nacional. The general objective is to explore the porosity and pore size characteristics of mesoporous materials using the Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy technique (GASMAS). We studied the shape of the spectral absorption profile of molecular oxygen that is confined in the pores of the material. Then developed the theoretical basis necessary to relate the characteristics of the absorption profile with its porosity and pore size properties.

In this study, three main parts were developed. Each one with its own theoretical basis and methodology. The first part consists of an analysis, with GASMAS, of the widening of the absorption profile due to the collisions of the oxygen molecules with the walls of the pores; since some studies have been reported describing that it is possible to directly relate this widening to the average pore size and thus obtain an estimated value. The second part consists in studying the porosity by measuring the path lengths of light that travels through the sample, both in the porous cavities and in the solid part of the material. This is carried out through a study with GASMAS of the variation of the absorption profile intensity and was complemented with an analysis of the mark left by laser light through the sample. We relate this analysis with the probability distribution function of the Random Walk model to obtain an average value of these path lengths related to the porosity of the material.

Additionally, in the third part we explored the dynamics of nitrogen gas inlet and outlet through the samples. GASMAS were configured to obtain the molecular oxygen and water vapor absorption profiles. Thus we observe the variation of the absorption signal when the nitrogen gas passes through the samples with a constant flow. The variation of this absorption signal allows to investigate in its structure showing, for example, if they are closed pores or if they are connected to each other. For this, a simple model was developed based on the gas diffusion theory and the Fick

diffusion law adapted to the case of porous media.

The results obtained were compared using BET techniques, X-ray scattering at small angles and scanning electron microscopy, showing that the method and theory presented are feasible to be improved and developed for the implementation of a new porosimetry method.

Capítulo 1

Introducción

En el presente trabajo se investigan las posibilidades de la utilización de la espectroscopía de absorción de gas en medios dispersivos (en adelante, GASMAS, por sus siglas en inglés, *Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy*) en el análisis de porosidad y tamaño de poro en materiales inorgánicos mesoporosos¹.

En 2001, se desarrolló GASMAS como una variedad de la técnica de espectroscopía de absorción de diodo láser sintonizable (TDLAS, por sus siglas en inglés), para estudiar los gases (principalmente O₂ y H₂O) incrustados en poros de medios dispersivos, por ejemplo, en materiales de madera [1], frutos [2], paquetes de alimentos [3,4], el seno nasal humano o las cavidades mastoideas [5] y en cerámica [6]. Desde el año 2005 la técnica GASMAS también está disponible en el Laboratorio de Espectroscopía del Departamento de Física de la EPN [7,8].

El estudio de la porosidad ha sido de gran interés por sus diversas aplicaciones, las mismas que van desde la catálisis, adsorción, detección y separación, hasta la biotecnología [9]. Algunos ejemplos de métodos de estimación de las características de porosidad son la porosimetría de intrusión de mercurio, absorción de gas, microscopía electrónica y tomografía de rayos X. Sin embargo, no existe un método específico que provea un valor absoluto de parámetros tales como porosidad o tamaño de poros, y resulta importante analizar la información específica y complementaria que cada método de porosimetría ofrece [10]. Por ello es deseable explorar

¹Un material mesoporoso es un material que contiene poros con diámetros entre 2 y 50 nm. De acuerdo a la notación de IUPAC, los materiales porosos se clasifican en microporosos con diámetros de poros menores a 2 nm, los macroporosos tienen diámetros de poro mayores a 50 nm y los materiales mesoporosos se encuentran en medio.

un método que ofrezca una manera relativamente rápida y no destructiva de determinar la porosidad y tamaño de poros de diferentes materiales. En este trabajo se presenta un estudio inicial de la posibilidad de determinar las características porosas de materiales mesoporosos usando la espectroscopía de absorción de gas.

Para realizar este estudio, se analizará la forma y ensanchamiento del perfil de línea espectral de absorción del gas que se encuentra confinado en las cavidades porosas. El ensanchamiento del perfil de línea se debe a las colisiones intermoleculares del gas y a las colisiones de las moléculas con las paredes del material; por ello, cuando el gas está confinado en poros muy pequeños, las colisiones con las paredes son muy importantes en la forma del perfil de línea. Mediante un modelo teórico basado en el análisis del perfil de Voigt y en la dinámica de carga y descarga de gas en el material, es posible relacionar este ensanchamiento con la porosidad y tamaño promedio del diámetro de poros [11].

Para la ejecución de este estudio se utilizó GASMAS. Esta técnica utiliza un diodo láser que emite luz en la longitud de onda de absorción del gas confinado; en este caso se trabajó con el oxígeno molecular. La luz, al viajar por el medio poroso, experimenta procesos de dispersión y absorción, de manera que la señal recogida por el detector contiene la información de la absorción de luz por el gas y de sus colisiones con las paredes del sólido en el perfil de línea espectral que se va a analizar [12]. Una vez realizado el estudio teórico se procederá en la aplicación experimental para la caracterización de materiales mesoporosos conocidos como MCM 41, SBA 15 [13], entre otros. Los resultados se validaron con el uso de técnicas ampliamente utilizadas como la adsorción de gas, dispersión de rayos X en ángulos pequeños y microscopía electrónica de barrido [14].

El estrecho confinamiento de gases y las grandes superficies específicas que poseen los materiales mesoporosos dan lugar a numerosos fenómenos muy interesantes y útiles en la industria [15]. Algunos temas importantes en este campo incluyen: el almacenamiento de dióxido de carbono e hidrógeno [16], tamizado molecular, catálisis, intercambio iónico, fusión y congelación bajo confinamiento, luminiscencia de silicio poroso y detección química [17]. Las interacciones entre los gases y los materiales porosos son a menudo de particular interés; sin embargo, debido a la falta de metodologías, muchos de los procesos que ocurren dentro de las estructuras nanoporosas no se han podido entender completamente.

En esta investigación se analizarán los materiales mesoporosos hechos de dióxido de silicio, de tipo MCM 41 y SBA 15, cuyas características porosas han sido previamente determinadas con análisis de adsorción de gas y microscopía de barrido. Estos análisis sirvieron para comprobar y validar los resultados que se obtuvieron al final de este estudio. El estudio de las características porosas de este tipo de materiales es de gran interés por la demanda que surge en procesos que involucran moléculas grandes, por ejemplo, en biología y en la petroquímica [18]. Zeolitas o materiales microporosos, cuyo tamaño de poro es inferior a 1.2 nm, están muy lejos de estas demandas. Esto motiva la fabricación de materiales mesoporosos y por lo tanto resulta muy importante poder caracterizar su porosidad y tamaño de poro.

Se han dedicado amplios esfuerzos para desarrollar técnicas de análisis de porosimetría. Sin embargo, cada técnica presenta ciertas desventajas como la destrucción del material, el extenso tiempo de análisis y costo elevado. Este trabajo de investigación se basó en un enfoque general del método propuesto por Svensson *et al.* [11] y en estudios relacionados [19,20] para obtener las características de porosidad y tamaño de poros de materiales mesoporosos. Lo que se obtuvo como resultado fue un método no destructivo, de experimentación altamente reproducible y de bajo costo que puede mejorarse y desarrollarse con un estudio mucho más profundo.

Capítulo 2

Fundamento teórico

Para realizar y comprender el estudio de las características porosas de ciertos materiales empleando la metodología que se propone, es necesario estudiar los procesos de interacción de la luz cuando atraviesa la materia, la estructura molecular y las formas de ensanchamiento del perfil de absorción para entender los fundamentos de la espectroscopía de absorción de gas y en particular el principio de funcionamiento de la técnica GASMAS.

2.1. Propagación de la luz en la materia

En general, cuando la radiación electromagnética que incide sobre la materia es de baja intensidad, de tal forma que efectos no lineales puedan ser despreciables, y cuya longitud de onda no cause ionización, se puede tener reflexión, absorción y/o dispersión. La presencia de los tres fenómenos simultáneamente es normal, dependiendo del material con el que interactúen, una o dos de estas interacciones pueden dominar sobre las otras. [21].

2.1.1. Reflexión y refracción

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre la frontera que separa dos medios con diferente índice de refracción puede ser reflejada o refractada. La reflexión está caracterizada por la reemisión de radiación desde la frontera de dos medios hacia el medio de la luz incidente, con la misma longitud de onda y fundamentalmente, bajo un ángulo de reflexión igual al de incidencia, ambos medidos desde la normal a la superficie de la interfaz [22]. La refracción se define como el

cambio de inclinación del haz luminoso, el cual ocurre cuando la luz penetra en un medio transparente con un índice de refracción diferente al del medio del cual proviene la luz. Este cambio de inclinación se explica fácilmente por la diferencia en las velocidades de la luz en los diferentes medios [22].

2.1.2. Dispersión o esparcimiento

La dispersión ocurre cuando un haz incidente interactúa con la materia y la re-emisión de energía, o parte de ella, se realiza en varias direcciones. En la teoría clásica de la dispersión de luz, un campo electromagnético incidente polariza el medio ejerciendo una fuerza sobre las cargas del volumen dispersor. Luego, estas cargas aceleradas oscilan a cierta frecuencia e irradian luz. Cuando incide luz visible sobre el medio, los átomos de la subregión del volumen iluminado, pequeños comparados con la longitud de onda de la luz incidente, ven esencialmente el mismo campo eléctrico incidente. Si se consideran algunas subregiones de igual tamaño, el campo eléctrico dispersado es la superposición de los campos dispersados de cada subregión. Si las subregiones son ópticamente idénticas, es decir, tienen la misma constante dieléctrica, no habrá luz dispersada en otra dirección que no sea la incidente [22].

Hay diferentes procesos de dispersión y cada uno depende del material y de la longitud de onda de la luz incidente. Si las partículas dispersoras son pequeñas comparadas con la longitud de onda, se conoce como dispersión de Rayleigh o Raman. Si las partículas son grandes comparadas con la longitud de onda del haz, se conoce como dispersión de Mie. La dispersión de Rayleigh y de Mie son procesos elásticos; la dispersión Raman es inelástica, lo que significa que, al existir un cambio de energía, se producirá un corrimiento en la longitud de onda.

2.1.3. Absorción

La absorción depende de la estructura cuántica de los niveles energéticos del material. Se sabe que todos los electrones vibran en algunas frecuencias específicas, lo que comúnmente se conoce como su frecuencia natural. Cuando la luz interactúa con un átomo con la misma frecuencia natural, los electrones de ese átomo se excitan y se presenta un movimiento vibratorio natural. Durante esta vibración, los electrones del átomo interactúan con átomos vecinos de tal manera que, convierten

esta energía vibratoria en energía térmica. Posteriormente, la energía luminosa no se vuelve a ver, siendo esta la diferencia de la absorción con la reflexión y la transmisión. Y como diferentes átomos y moléculas tienen diferentes frecuencias naturales de vibración, absorben selectivamente diferentes frecuencias de luz visible [21].

Ley de Beer-Lambert-Bouguer

Un gas que contiene diferentes tipos de moléculas absorberá luz a diferentes longitudes de onda, de acuerdo a los niveles de energía de las moléculas y a las reglas de transición entre los niveles. Si se envía luz con una longitud de onda de resonancia de cierta molécula a través de un gas que contiene estas moléculas, la luz será absorbida. La ley de Beer-Lambert-Bouguer es una ley semiclásica que indica la atenuación de la intensidad de la luz cuando pasa a través del gas (Fig. 2.1) [7].

$$I = I_0 e^{-\sigma(\nu)CL} \quad (2.1)$$

donde I e I_0 [W] son las intensidades transmitida e incidente respectivamente, $\sigma(\nu)$ [$\text{cm}^2/\text{molécula}$] es la sección eficaz de absorción del gas de interés, ν [Hz] es la frecuencia de la luz, C [$\text{moléculas}/\text{cm}^3$] es la concentración de moléculas en el gas y L [cm] es la longitud que la luz recorre a través del gas. La transmisión, $T(\nu)$, está dada por la razón entre la intensidad incidente y transmitida

$$T(\nu) = \frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(\nu)CL} \quad (2.2)$$

y la fracción de absorción sería entonces $A = 1 - T$.

Esta ley también se aplica para líquidos y sólidos. La sección eficaz tiene valores máximos cuando las frecuencias corresponden a transiciones permitidas.

2.2. Espectroscopía de absorción

Átomos y moléculas absorben luz de una manera única debido a su naturaleza mecano-cuántica, proporcionando un método útil para identificarlos. Analizando la intensidad de la luz en una longitud de onda específica, se puede obtener información de la presencia de ciertas especies o sustancias así como de su concentración. Su presión y temperatura se pueden obtener con alta sensibilidad y especificidad [23].

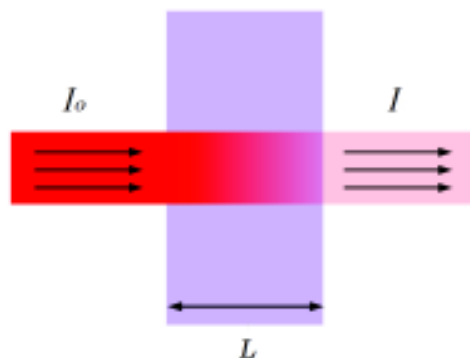


Figura 2.1: Atenuación de la intensidad de la luz gobernada por la ley de Beer-Lambert. Un haz de luz incidente atraviesa un medio absorbente de longitud L , la intensidad de la luz decae exponencialmente en función de la concentración de moléculas absorbentes, la sección eficaz de absorción y la longitud del material.

En esta sección se describen los fundamentos de la espectroscopía de absorción y se hará una descripción de la estructura atómica y molecular, es decir, los niveles de energía estudiados con espectroscopía de absorción; además, las transiciones espectrales que son el origen en el cambio de configuración energética de un átomo o una molécula.

2.2.1. Estructura molecular

Los niveles de energía de un átomo dependen, en una mayor contribución, de su configuración electrónica. Para hallar los niveles de energía de una molécula se deben considerar las configuraciones electrónicas y además los movimientos de rotación y vibración de la molécula.

Cada átomo tiene una única configuración de niveles electrónicos de energía, debido a la fuerza electromagnética que actúa sobre los electrones. De acuerdo con la mecánica cuántica los niveles de energía son discretizados, como resultado de la naturaleza ondulatoria del electrón. Solo ciertos estados de ondas estacionarias descritas por la función de onda, ψ , son permitidos y constituyen estados de energía estacionarios. El estado de un electrón en un átomo está descrito por un conjunto de números cuánticos¹ y la configuración atómica con todos sus electrones se simboliza

¹Números cuánticos atómicos

Principal: n , $n \geq 1$

Azimutal: l , $0 \leq l \leq n - 1$ (momento angular)

Magnético: m_l , $-l \leq m_l \leq l$ (proyección de l)

Espín: m_s , $m_s = \pm 1/2$ (proyección de s)

con el término espectroscópico ² usando letras mayúsculas. La ocupación electrónica de los estados está gobernada por el principio de exclusión de Pauli, estableciendo que dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos.

La división de niveles de energía para moléculas resulta más complejo que para átomos. La configuración electrónica en moléculas puede tener como referencia, por ejemplo el eje internuclear para una molécula diatómica. Esto resulta en el uso de otros números cuánticos electrónicos³ a diferencia del caso atómico, y el uso de letras griegas mayúsculas en el término espectroscópico⁴. Las moléculas exhiben niveles de energía adicionales cuantizados debido a la vibración y rotación internuclear, con dos números cuánticos individuales. Estos estados no existen en los átomos debido a su simetría. La vibración y rotación de la molécula resulta en la división de los niveles de energía originando un estado electrónico (E_{elec}) y un conjunto de estados de energía vibracionales (E_{vib}) con una estructura interna de estados de energía rotacionales (E_{rot}). La aproximación de Born-Oppenheimer establece que cada uno de estos factores energéticos pueden tratarse independientemente, esto significa, con funciones de onda individuales [7].

$$\psi = \psi_{elec} \psi_{vib} \psi_{rot}, \quad (2.3a)$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.3b)$$

La curva potencial en una molécula es a menudo descrita por el potencial de Morse, una función que depende de la distancia internuclear, r , la cual crece infinitamente mientras r se aproxima a cero, por la repulsión de Coulomb y por el espín; y toma el valor de la energía de disociación, D_e , cuando r aumenta.

$$E(r_{eq} - r) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r_{eq} - r)}\right)^2, \quad (2.4)$$

donde r_{eq} es la distancia internuclear en el equilibrio, es decir, el mínimo del potencial, y β es una constante molecular de unidades m^{-1} .

Alrededor de r_{eq} el potencial de Morse se puede aproximar por un oscilador

²**Término espectroscópico**
 $^{2S+1}L_J$ donde $L = \sum_i l_i$, $S = \sum_i s_i$, $J = \sum_i j_i$.

³**Números cuánticos moleculares**
 Electrónico: n, l, m_l, m_s
 Vibracional: $v, v \geq 0$
 Rotacional: $J, J \geq 0$

⁴**Término espectroscópico**
 $^{2\Sigma+1}\Lambda_{\Omega,paridad}^{simetra}$ donde $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$, $\Lambda = |\sum_i m_{li}|$, $\Sigma = |\sum_i m_{si}|$.

armónico (OA), produciendo una división de niveles de energía vibracionales equidistantes:

$$E_{vib}^{OA} = hv_e(v + 1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad [\text{SI}] \quad (2.5a)$$

$$\epsilon_{vib}^{OA} = \tilde{\nu}(v + 1/2), \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.5b)$$

donde h es la constante de Planck, ν y $\tilde{\nu}_e$ son las frecuencias de oscilación en Hz y en cm^{-1} , respectivamente; $E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} = h\omega/2\pi$, y $\epsilon = E/hc$.

Mientras cada nivel electrónico se divide en niveles vibracionales, cada uno de estos estados presenta una estructura más fina debido a la rotación. De manera similar a los niveles vibracionales, la energía rotacional usualmente se calcula en base a un modelo más simple, que en este caso corresponde al modelo del rotor rígido (RR) para una molécula diatómica, que luego se mejora adicionando términos de deformación.

$$E_{rot}^{RR} = \frac{\hbar^2}{2I}J(J + 1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad [\text{SI}] \quad (2.6a)$$

$$\epsilon_{rot}^{RR} = \frac{h}{8\pi^2Ic}J(J + 1) = BJ(J + 1), \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (2.6b)$$

B es la constante rotacional. El modelo del rotor no rígido (NR) de la rotación incluye un factor de distorsión, la constante de distorsión centrífuga D :

$$\epsilon_{rot}^{NR} = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (2.7)$$

La constante de distorsión se relaciona con la vibración de la molécula de la forma $D = 4B^3/\tilde{\nu}^2$. Para el sistema combinado, llamado roto-vibrador cuántico, los valores de energía están dados por la expresión.

$$E_{nl} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) + \frac{4}{2I_e}\hbar^2l(l + 1) + g\hbar\omega\frac{\hbar^2}{2I_e}(n + \frac{1}{2})l(l + 1) \quad (2.8)$$

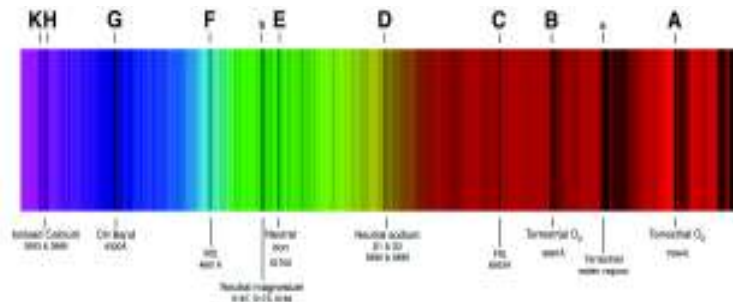
Donde I_e es el momento de inercia que corresponde a la separación de equilibrio x_e : $I_e = \mu x_e^2$, siendo μ la masa reducida. Una descripción más detallada de la estructura molecular se puede encontrar en [24].

2.2.2. Líneas espectrales

En 1802, el químico inglés William Hyde Wollaston fue la primera persona en notar la aparición de una serie de rasgos oscuros en el espectro solar. En 1814, Joseph von Fraunhofer redescubrió de manera independiente estas líneas y comenzó un estudio sistemático y una medición cuidadosa de las longitudes de onda. En total, encontró más de 570 líneas y las designó con las letras desde la A hasta K, y las líneas más débiles las nombró con otras letras [22]. En la Fig. 2.2 se puede observar un espectro de absorción del cielo en un día claro. Una línea de absorción del oxígeno molecular se encuentra en 760 nm designado con la letra A.



(a)



(b)

Figura 2.2: Espectro de absorción de la luz solar. (a) Espectro del cielo en un día claro, alrededor de las 3 a 4 pm, apuntando hacia el Este. (b) Espectro solar con las líneas de Fraunhofer en el rango desde 380 nm a 810 nm. (Modificado de *Chemical Sciences: A Manual for CSIR-UGC National Eligibility Test for Lectureship and JRF.*)

Una línea espectral surge de una transición entre un estado inicial $|1\rangle$ a un estado final $|2\rangle$, por la interacción con la radiación electromagnética (información más detallada se puede encontrar en [25]). La luz induce momentos dipolares que alteran

la función de onda de los estados y causan una transición. La mayor contribución del momento dipolar proviene del campo eléctrico,⁵ $\mathbf{E}(t)$ de la luz:

$$\mathbf{E}(t) = E_0 \cos(2\pi\nu t) \hat{\mathbf{e}}, \quad (2.9)$$

donde E_0 es la amplitud del campo y $\hat{\mathbf{e}}$ es la dirección del campo oscilante. El Hamiltoniano puede escribirse como $H' = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(t)$, dando una tasa de transición o probabilidad de transición por unidad de tiempo dado por

$$T_{1 \rightarrow 2} \propto |\langle 2 | \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{e}} | 1 \rangle|^2 \quad (2.10)$$

Cuando la frecuencia de la luz está en resonancia con la energía de separación entre los niveles, puede ocurrir una transición. Para los gases, esta transición está claramente definida, mientras que en los sólidos y líquidos la perturbación causa la formación de bandas de energía en lugar de niveles claros de energía, resultando perfiles de absorción más anchos [26].

Intensidad de línea

La intensidad de las líneas espectrales depende tanto de la probabilidad de transición, como de la población del estado. En equilibrio térmico los estados están ocupados de acuerdo con la función de distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E/kT}, \quad (2.11)$$

donde N_i es la población en el nivel de energía i , ΔE es la energía entre estados, T es la temperatura termodinámica en K, y k es la constante de Boltzmann. Para niveles de energía rotacionales la Ec. (2.11) se modifica incluyendo la degeneración:

$$N_J \propto (2J + 1)e^{\Delta E/kT} = (2J + 1)e^{-BJ(J+1)/kT}. \quad (2.12)$$

La degeneración $J(J + 1)$ de los estados rotacionales resultan en una ocupación de estados, donde los estados de energía más bajos no tienen la mayor ocupación [?].

⁵Las contribuciones de dipolos magnéticos y momentos dipolares eléctricos de mayor orden son generalmente mucho más débiles

Formas de línea espectral

Una línea de absorción siempre tiene un ancho definido, la mitad del ancho a mitad de altura (HWHM, por su abreviatura en inglés). Qué tan ancho sea esta y su forma de perfil dependen de la temperatura de la muestra, de la presión, de su estructura y de la materia a su alrededor [7].

Ensamamiento natural

Cada línea de absorción presenta un ensanchamiento natural, $\Delta\nu_N$, relacionado al tiempo de vida del estado superior. Como lo indica el principio de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.13)$$

los estados tienen una incertidumbre en tiempo, en energía y así en frecuencia.

Como una consecuencia de la distribución de Poisson, el ancho de línea natural está dado por

$$2\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.14)$$

teniendo una variación Δt siendo la misma que el tiempo de vida τ .

El ensanchamiento natural da lugar a una forma de línea Lorentziana y tiene un ancho que, bajo condiciones estándar, es del orden de 0.1 a 100 MHz.

Ensamamiento Doppler

El ensanchamiento debido al movimiento térmico de los átomos o moléculas, o ensanchamiento Doppler, usualmente domina sobre el ensanchamiento natural. En la región visible, el ensanchamiento Doppler es de alrededor de 0.5 GHz [27]. El ensanchamiento Doppler $\Delta\nu_D$, depende de la temperatura T y de la masa molecular m del gas estudiado:

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2 \ln 2 kT}{m}}. \quad (2.15)$$

El ensanchamiento tiene un perfil Gaussiano, el cual se puede derivar de la teoría cinética del gas clásico, a través de la distribución de velocidades de Maxwell de las moléculas

$$f(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (2.16)$$

El corrimiento Doppler es $\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \nu_0 v/c$, donde ν es el corrimiento Doppler en frecuencia que experimentan las partículas y ν_0 la frecuencia para un sistema en reposo. El corrimiento Doppler es directamente proporcional a la velocidad y el perfil presenta una forma de línea Gaussiana.

El ensanchamiento Doppler es no homogéneo, esto significa que cada molécula individualmente afecta a la forma de línea. La función de la forma de línea Doppler es:

$$f_D(\nu) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} e^{-\ln 2(\nu/\Delta\nu_D)^2} \quad (2.17)$$

Ensanchamiento debido a la presión

Este ensanchamiento se origina debido a las perturbaciones aleatorias dependientes del tiempo causadas por colisiones intermoleculares. La perturbación induce una probabilidad de corrimiento de fase y de transición, resultando en una alteración del tiempo de vida y por lo tanto de su ensanchamiento:

$$\Delta\nu_P(P, T) = \Delta\nu_P^0 \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.18a)$$

$$\Delta\nu_P^0 = 4\sigma_{coll}^2 \sqrt{\frac{\pi}{RmT_0}} P_0 \quad (2.18b)$$

El índice 0 indica condiciones estándar y σ_{coll} es la sección eficaz de colisión.

De manera similar al ensanchamiento natural, el ensanchamiento debido a la presión también presenta una forma de línea Lorentziana. Esto se puede obtener al estudiar el decaimiento exponencial de un estado excitado debido a colisiones intermoleculares. La función del ensanchamiento de la forma de línea debido a la

presión $f_P(\nu)$ es:

$$f_P(\nu) = \frac{\Delta\nu_P}{\pi((\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_P^2)}. \quad (2.19)$$

Perfil de línea de Voigt

A presión atmosférica (760 Torr), el ensanchamiento debido a colisiones intermoleculares domina sobre el ensanchamiento natural y Doppler [28]. A presiones en el rango de 10 - 500 Torr, el perfil de línea resultante es una convolución de un perfil gaussiano y un lorentziano, llamado perfil de Voigt:

$$f_V(\nu) = f_P(\nu) * f_D(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f_P(\nu') f_D(\nu - \nu') d\nu' \quad (2.20)$$

Insertando las Ecs. (2.17) y (2.19) en Ec. (2.20) se obtiene

$$f_V(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\nu_P}{\pi((\nu' - \nu_0)^2 + \Delta\nu_P^2)} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} e^{-\ln 2((\nu - \nu')/\Delta\nu_D)^2} d\nu'. \quad (2.21)$$

2.2.3. Introducción a la espectroscopía de absorción de diodo láser sintonizable

La espectroscopía de alta resolución es de gran valor debido a su capacidad de estimar la forma espectral o “huellas digitales” que exhiben los gases libres. La disponibilidad de fuentes de luz sintonizables y con un ancho de línea estrecho permite realizar experimentos sin la necesidad de una selectiva detección espectral. Una forma particularmente simple de lograr esto es mediante el uso de diodos láser; simplemente ajustando la corriente de operación, la frecuencia del láser se puede sintonizar en la línea de absorción de interés. Un espectro de absorción se puede obtener enviando la luz láser a través de la muestra de interés. Esta técnica es conocida como espectroscopía de absorción de diodo láser sintonizable (TDLAS, por su abreviatura en inglés, *Tuneable Diode Laser Absorption Spectroscopy*). Una lectura más completa y detallada sobre este tema se puede encontrar en [29].

Las huellas digitales mencionadas anteriormente se deben principalmente a las líneas de absorción vibracionales de los gases libres, y se encuentran en la región de cercano y mediano infrarrojo; otros tipos de transiciones se usan por ejemplo, en experimentos que involucran oxígeno molecular e hidrógeno [30] [31]. Ya que es-

tas huellas digitales constituyen una característica única de cada especie diferente de gas, esta técnica se puede utilizar en el análisis cuantitativo de concentraciones de gas. Debido a que las líneas de absorción de diferentes gases aparecen en diferentes ubicaciones espectrales, la disponibilidad de fuentes de luz sintonizables a longitudes de onda apropiadas resulta ser de gran importancia en la industria de los semiconductores [32].

2.2.4. Espectroscopía de modulación de longitud de onda

Las técnicas para la modulación de láser, tal como la espectroscopía de modulación de longitud de onda (WMS, por su abreviatura en inglés, *Wavelength Modulation Spectroscopy*), son ampliamente usadas para mejorar el funcionamiento de los sistemas TDLAS. Una simple modulación sinusoidal de la corriente de operación del diodo láser resulta en una modulación sinusoidal de la longitud de onda (y de amplitud) de la salida del láser. Una transmisión dependiente de la longitud de onda y no lineal (en este caso, la forma de línea de absorción) da como resultado una señal de transmisión periódica, pero no sinusoidal, que consiste en la propia frecuencia de modulación así como sus armónicos. Esto se puede emplear para cambiar la frecuencia de detección a una región de alta frecuencia menos afectada por ruido de baja frecuencia, y así mejorar la sensibilidad del sistema. Típicamente, esto se logra haciendo que un amplificador de lock-in mida la amplitud de los componentes armónicos (más comúnmente, el segundo) a medida que el láser se sintoniza sobre una línea de absorción de interés. Un esquema típico del montaje de WMS se muestra en la figura 2.3.

WMS se emplea en el caso en que la frecuencia de modulación es mucho más pequeña que el ancho de línea de absorción, típicamente la frecuencia de modulación está en el rango de 10 a 100 kHz. La magnitud de la señal de absorción depende de la amplitud de modulación [33].

2.2.5. GASMAS

El principio fundamental de GASMAS se encuentra en la diferencia en la absorción de luz entre átomos y moléculas libres y perturbados. Los átomos y moléculas se mantienen juntos en un sólido o líquido y sus niveles de energía forman bandas, resultando en una banda ancha de absorción. En contraste, átomos y moléculas en fase gaseosa exhiben transiciones muy claras: una molécula libre en condiciones

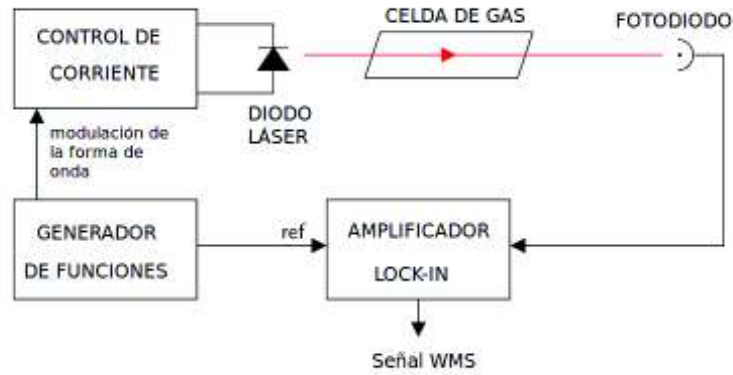


Figura 2.3: Esquema de los fundamentos de la instrumentación WMS-TDLAS. De manera general un sistema WMS-TDLAS consta de un diodo láser y su control de corriente para la emisión, la luz atraviesa la celda de gas y la señal es recogida con el fotodiodo, se obtiene la señal de absorción amplificada con un amplificador Lock-in.

ambientales típicamente presenta una absorción cuyo HWHM es ~ 1 GHz [26].

Es este contraste el que permite la detección de gases contenidos dentro de materiales porosos, incluso cuando la dispersión o absorción sean procesos muy fuertes. La dispersión de la luz es causada por heterogeneidades en las propiedades ópticas del medio. Claramente, el medio que contiene el gas no debería presentar una absorción considerable de radiación en el rango de longitud de onda necesario para monitorear el gas en particular. Generalmente, las propiedades de absorción y dispersión de sólidos y líquidos tienen una dependencia muy baja de la longitud de onda, en contraste, el gas libre presenta características de absorción muy claras. Por lo tanto, el material no influirá en la radiación detectada cuando la frecuencia del láser de sondeo cambie ligeramente, así que el gas encerrado dará lugar a una señal de absorción poco intensa, pero estrecha, que puede ser recogida mediante el uso de técnicas de modulación.

Con base en lo anterior, se ha desarrollado en la División de Física Atómica del Instituto Tecnológico de Lund de Suecia una técnica dentro del campo de la espectroscopía absorción de láser de alta resolución, basada en WMS, llamada GASMAS. Esta técnica fue introducida en el grupo de Svanberg, por Sjöholm *et al.* en 2001 [34], donde mostró la posibilidad de detectar oxígeno molecular dentro de materiales tales como espumas de poliestireno, madera o frutas. Un esquema del montaje óptico se ilustra en Fig. 2.4. Se trata de un diodo láser que emite en 760 nm, y un tubo fotomultiplicador (PMT) para la detección. La señal de absorción de oxígeno se adquiere

re con espectroscopía de modulación de longitud de onda WMS y un amplificador análogo lock-in.

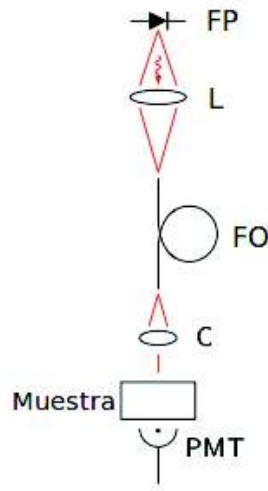


Figura 2.4: Montaje óptico empleado para GASMAS. FP: diodo tipo Fabry-Perot, L: lente, FO: fibra óptica, muestra, C: colimador, PMT: tubo fotomultiplicador.

La luz se guía hacia la muestra usando una fibra óptica multimodo. Los diodos láser sintonizables pueden modular la longitud de onda al añadir una componente de corriente alterna a la corriente de accionamiento y son muy adecuados para monitorear la pequeña, pero clara absorción del gas.

En la técnica GASMAS se realiza un barrido de la longitud de onda mediante una señal en forma de rampa triangular variando la corriente de operación de diodo láser con una frecuencia del orden de los Hz, mientras se superpone una corriente sinusoidal del orden de los kHz para la modulación de la longitud de onda del diodo. La señal del tubo fotomultiplicador se recoge con un amplificador de lock-in con el que se extrae la componente del segundo armónico. Finalmente, en el osciloscopio se puede observar como resultado la señal de absorción directa (o señal triangular) y la señal de absorción WMS (o señal $2f$). Ver esquema de funcionamiento de GASMAS en Fig. 2.5.

2.3. Porosidad y su caracterización

Muchos materiales porosos, naturales y sintéticos como zeolitas, aerogeles o cerámicas se pueden caracterizar mediante espectroscopía de absorción. Si se hace incidir luz sobre ellos, su estructura provoca que la luz se disperse y se absorba en

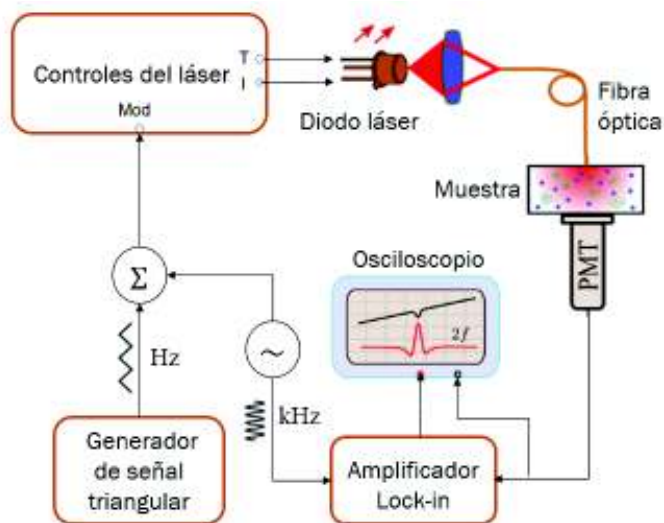


Figura 2.5: Esquema de medición GASMAS en geometría de transmisión. La luz emitida por el diodo láser modulado atraviesa la muestra y se recoge la señal con un PMT. La débil señal de absorción (señal del segundo armónico) se recoge usando un amplificador lock-in. En el osciloscopio se observan dos señales: la señal de absorción directa en forma triangular y la señal de absorción WMS amplificada.

el material. Esto se debe principalmente, a la no correlación entre el índice de refracción del material matriz y del gas contenido en los poros. Al examinar la luz transmitida a través del material poroso, las características de tamaño de poros, porosidad y distribución de tamaño de poros pueden ser estimados como se explica en esta sección. Además se introdujeron las características y propiedades de las muestras mesoporosas que se emplearon en este estudio y una breve revisión de otras técnicas de porosimetría utilizadas para la comprobación de resultados.

2.3.1. Propiedades de los materiales mesoporosos utilizados en este estudio

Durante los últimos veinte años, la atención de investigadores se ha centrado en la síntesis, caracterización estructural y desarrollo de aplicaciones potenciales para sílices mesoporosas ordenadas con estructuras hexagonales bidimensionales con poros cilíndricos de tamaño de 2 a 12 nm o mayor [35]. Los primeros materiales con tales estructuras, se crearon por investigadores de la empresa *Mobil* en 1992 y se denominaron MCM 41 (*Mobil Crystalline Materials*).

El control del diámetro de los poros era un mérito importante de estos materiales. Estudios iniciales sugirieron que los diámetros de poros de MCM 41 se pueden

ajustar de 2 a 4 nm usando tensioactivos de diferente longitud de cadena y pueden aumentarse adicionalmente a 10 nm usando mesitileno como expansor de micelas. Sin embargo, estudios posteriores mostraron que tales materiales de MCM 41 agrandados con mesitileno con tamaños de poro superiores a 5 nm tienden a presentar un bajo grado de ordenación [35].

En 1997, en la Universidad de California se logró un avance importante en la síntesis de sílices hexagonales bidimensionales con grandes poros cilíndricos con la introducción de copolímeros como moldes para materiales mesoporosos ordenados. Se sintetizaron sílices altamente ordenadas con matrices de poros con estructura hexagonal 2D, denominadas SBA 15 (*Santa Barbara Amorphous*) [13]. MCM 41 y SBA 15 son dos de los tamices moleculares mesoporosos más populares intensamente estudiados por investigadores. Estos materiales poseen una gran área superficial, que puede ser de hasta $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [36].

2.3.2. Técnicas convencionales de caracterización de la porosimetría

La caracterización de la porosidad se puede hacer con técnicas tales como Brunauer-Emmett-Teller (BET), dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS, por su abreviatura en inglés, *Small Angle X-ray Scattering*) y con microscopía electrónica de barrido (SEM, por su abreviatura en inglés, *Scanning Electron Microscopy*). Estas técnicas son importantes en este trabajo porque se usaron para validar los resultados obtenidos con GASMAS. En esta sección se describen brevemente los aspectos generales de estas técnicas.

BET

La teoría BET fue desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller en 1938, como una extensión de la teoría de Irving Langmuir de 1916. La teoría de Langmuir relaciona la adsorción de un gas de moléculas en una monocapa en una superficie sólida, considerando un gas ideal en condiciones isotérmicas y suponiendo que todos los sitios de la superficie tienen la misma energía de adsorción, lo que es usual para gases como el argón, kriptón o nitrógeno. La teoría BET extiende la teoría de Langmuir a una adsorción en múltiples capas suponiendo que las capas

no interactúan entre ellas [37].

La adsorción se define como la adhesión de átomos o moléculas de un gas en una superficie. La cantidad de gas absorbida depende del tamaño de la superficie expuesta, de la temperatura, la presión del gas y de la interacción entre el gas y el sólido. En el análisis BET, usualmente el gas que se utiliza es nitrógeno, por la disponibilidad en alta pureza y su fuerte interacción con los sólidos. Debido a que la interacción entre sólidos y gases es muy débil, la superficie sólida se enfría con nitrógeno líquido para aumentar la cantidad detectable de adsorción [37].

El gas de nitrógeno se libera gradualmente en la celda donde se encuentra la muestra. Se consiguen presiones relativas inferiores a la presión atmosférica creando condiciones de vacío parcial. Cuando se supera la presión de saturación, no se produce más adsorción independientemente de cualquier aumento adicional de la presión. Después de que se forman las capas de adsorción, la muestra se separa de la atmósfera de nitrógeno y se calienta para hacer que el nitrógeno adsorbido sea liberado del material y cuantificado. Los datos recogidos se muestran en forma de una isoterma BET, que representa la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa [14].

La técnica BET es ampliamente usada para mediciones de porosidad, superficie específica y tamaño de poro, sin embargo presenta ciertas limitaciones: las mediciones BET solo pueden usarse para determinar el área superficial de polvos secos; esta técnica requiere mucho tiempo para que se produzca la adsorción de moléculas de gas y además es necesaria una preparación previa de la muestra que puede tardar varias horas y podría modificar la estructura de la muestra [14].

SAXS

Las técnicas de dispersión de rayos X son técnicas no destructivas que pueden revelar información de la estructura cristalina, composición química y propiedades físicas de materiales y películas delgadas. Estas técnicas se basan en observar la dispersión de los haces de rayos X que chocan contra una muestra como una función del ángulo de incidencia y de dispersión, polarización y longitud de onda.

Los fundamentos principales de la dispersión de rayos X en ángulos pequeños

fueron desarrollados a finales de la década de 1930 por A. Guinier con sus estudios de aleaciones metálicas. En la primera monografía sobre SAXS de Guinier y Fournet de 1955 [38] se demostró que el método proporciona no solo información sobre los tamaños y formas de las partículas, sino también sobre la estructura interna de los sistemas desordenados y parcialmente ordenados. SAXS puede describir la estructura de una muestra en el orden de nanómetros a micrómetros midiendo la intensidad de los rayos dispersados en ángulos 2θ cercanos a 0, (típicamente $0.1 - 10^\circ$). Este rango angular contiene información sobre la forma y el tamaño de macromoléculas, distancias características de estructuras parcialmente ordenadas, tamaños de poro y porosidad. Los patrones de SAXS se representan típicamente como intensidad dispersada en función de la magnitud del vector de dispersión $|\vec{Q}| = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$ [39].

Las muestras pueden ser sólidos o líquidos y pueden contener dominios sólidos, líquidos o gaseosos del mismo material u otro en cualquier combinación. No sólo se pueden estudiar partículas, sino también la estructura de sistemas ordenados como películas delgadas y materiales semejantes a fractales. El método es preciso, no destructivo y por lo general solo requiere un mínimo de preparación de la muestra. Las aplicaciones son muy amplias e incluyen coloides de todo tipo, metales, cemento, aceite, polímeros, plásticos, proteínas, alimentos y productos farmacéuticos y se pueden encontrar tanto en la investigación como en el control de calidad [39]. La fuente de rayos X puede ser una fuente de laboratorio o luz sincrotrón que proporcione un flujo de rayos X más alto.

SEM

La microscopía electrónica de barrido utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de las muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones entre los electrones y la muestra revelan información sobre la muestra incluyendo su morfología externa, composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie de la muestra, y se genera una imagen bidimensional que muestra variaciones espaciales en estas propiedades.

Los electrones acelerados transportan grandes cantidades de energía cinética, y esta se disipa emitiendo señales producidas por las interacciones electrón-muestra

cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (que producen imágenes SEM), electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados (que se utilizan para determinar estructuras cristalinas y orientaciones de minerales), fotones (rayos X característicos que se utilizan para análisis elemental), luz visible y calor [40]. Los electrones secundarios y los electrones retrodispersados se utilizan comúnmente para formar la imagen: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y la topografía en las muestras y los electrones retrodispersados sirven para ilustrar contrastes en la composición de las muestras [40].

El análisis SEM se considera no destructivo: los rayos X generados por interacciones de electrones no conducen a la pérdida de volumen de la muestra, por lo que es posible analizar repetidamente los mismos materiales. Por otro lado, entre sus limitaciones, para la mayoría instrumentos, las muestras deben ser estables en un vacío del orden de 10^{-5} a 10^{-6} torr. La preparación de la muestra puede ser mínima o elaborada para el análisis, dependiendo de la naturaleza de las muestras y de los datos requeridos. La preparación mínima incluye la adquisición de una muestra que encajará en la cámara de SEM y algún alojamiento para evitar la acumulación de carga en muestras eléctricamente aislantes. Las muestras eléctricamente aislantes deben ser recubiertas con una fina capa de un material conductor, comúnmente carbono, oro o algún otro metal o aleación [40].

2.3.3. Estimación de tamaño de poros

Como una alternativa a las técnicas de porosimetría convencionales, se ha reportado que la espectroscopía de absorción de gas en materiales porosos, mediante la técnica GASMAS, ha sido efectiva para el diagnóstico de las características porosas en base a la intensidad y al ensanchamiento del pico espectral de absorción del gas confinado [19]. A continuación se presenta un desarrollo de los fundamentos teóricos para realizar este estudio con GASMAS.

El ensanchamiento de las líneas de absorción de gas ha sido estudiado extensivamente. En condiciones ambientales de gas libre, las principales causas de ensanchamiento se deben a la presión del gas y al efecto Doppler, los cuales pueden consolidarse en un perfil de Voigt. Bajo confinamiento (en las cavidades porosas) las moléculas colisionarán con las paredes, provocando un mayor ensanchamiento de las líneas de absorción. La geometría del confinamiento determinará la tasa de

colisión, y se ha demostrado que el ensanchamiento exhibe una dependencia con el tamaño de los poros [11, 17].

El principio en el que se basa el método de porosimetría que aquí se discute, es que las líneas espectrales de gases confinados en medios porosos son afectadas por las frecuentes colisiones con las paredes. A presiones atmosféricas, el ensanchamiento espectral está dominado por colisiones intermoleculares. Cuando los gases están confinados en poros muy pequeños, las colisiones de las moléculas del gas con las paredes también tienen una contribución importante. Además, se ha mostrado que si el material es un medio con tamaño de poro alrededor de 100 nm, el ensanchamiento de la línea espectral del oxígeno molecular está dominado por colisiones con las paredes incluso a presiones atmosféricas [17]. El nanoconfinamiento puede hacer que las colisiones en las paredes y las colisiones intermoleculares sean fuentes comparables de ensanchamiento.

Un tratamiento teórico que combine las dos contribuciones de ensanchamiento, aún no ha sido desarrollado. De hecho, un tratamiento riguroso del ensanchamiento del perfil de línea debido a colisiones es complicado incluso para materiales simples y de estructura definida, como se ha desarrollado en [41]. Aquí se recurrirá a un razonamiento muy simple y aproximado en base a las referencias anteriormente citadas. De la teoría cinética clásica del gas ideal, se espera que la tasa de colisión con las paredes sea $f_{wall} = \frac{1}{\tau_{wall}}$, donde

$$\tau_{wall}^{-1} = \frac{A}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{A}{4V} \times v_{avg} \quad (2.22)$$

donde τ_{wall} es el tiempo promedio entre colisiones con las paredes, A es el área transversal del contenedor, V el volumen, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, m es la masa molecular y v_{avg} la velocidad promedio de las moléculas (450 nm/ns a 300 K para O₂). Una estimación del HWHM debido a estas colisiones sería $\Gamma_{wall} = 1/(2\pi\tau_{wall})$. Si se consideran poros de forma esférica de diámetro d , se tiene

$$\Gamma_{wall} = \frac{3}{4\pi d} \times v_{avg} \quad (2.23)$$

Luijendijk [42] en 1975 encontró que el HWHM (Γ_{tot}) del perfil de línea de absor-

ción total, puede ser descrito aproximadamente con un comportamiento aditivo:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{mol} + r_0(r)\Gamma_{wall} \quad (2.24)$$

donde $\Gamma_{mol,wall}$ son las mitades de ancho a mitad de altura (HWHM) debido a las colisiones intermoleculares y a las colisiones con las paredes, respectivamente. $r_0(r)$ es un factor de escala que relaciona las contribuciones efectivas de Γ_{mol} y Γ_{wall} al HWHM total (Γ_{tot}) con $r = \Gamma_{mol}/\Gamma_{wall}$. Mientras $r_0(r)$ podría implicar una relación compleja, se ha mostrado que $r_0(r)$ es una función que varía muy lentamente, tomando valores desde 0.70 hasta 1.2 para un amplio rango de r de 0.1 a 300 [42]. En base al trabajo de Luijendijk, quien mostró que las contribuciones al ensanchamiento debido a las colisiones con las paredes y por colisiones intermoleculares son aproximadamente aditivas, se puede asumir que el factor $r_0(r)$ en promedio es aproximadamente igual a 1, y por lo tanto se tiene:

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{mol} + \Gamma_{wall}. \quad (2.25)$$

Reorganizando la Ec. 2.23 y usando la Ec. 2.24, se encuentra que el poro de tamaño d se puede estimar utilizando la siguiente expresión:

$$d = \frac{3}{4\pi(\Gamma_{tot} - \Gamma_{mol})} \times v_{avg}. \quad (2.26)$$

Aunque las colisiones son a presión atmosférica, siendo el mecanismo dominante de ensanchamiento para la línea de oxígeno, un tratamiento más adecuado tomaría en cuenta que el perfil de línea del oxígeno molecular es la convolución de una lorentziana (ensanchamiento debido a la presión) y una gaussiana (ensanchamiento debido a efecto Doppler), resultando un perfil de Voigt con un ancho de línea aproximado por la siguiente relación empírica [43]:

$$\Gamma_{tot} = \frac{1}{2} \times \left((1 + 0,099 \ln 2) \Gamma_{coll} + \sqrt{(1 - 0,099 \ln 2)^2 \Gamma_{coll}^2 + 4 \Gamma_D^2} \right) \quad (2.27)$$

donde Γ_{coll} y Γ_D son las mitades de anchos a mitad de altura debido al ensanchamiento lorentziano y al ensanchamiento Doppler respectivamente. Asumiendo que las colisiones con las paredes e intermoleculares juntas forman un perfil lorentziano, entonces Γ_{coll} sería la suma de las correspondientes mitades de anchos $\Gamma_{coll} = \Gamma_p + \Gamma_{wall}$ donde Γ_p es el ensanchamiento debido a la presión; se puede

entonces reorganizar la Ec. 2.24 y asumiendo que Γ_D es conocida, se tiene

$$\Gamma_{coll} = 7,7258 \Gamma_{tot} - \sqrt{45,2358 \Gamma_{tot}^2 + 14,4515 \Gamma_D^2} \quad (2.28)$$

Finalmente, el tamaño de poro se puede estimar usando la expresión

$$d = \frac{3}{4\pi(\Gamma_{coll} - \Gamma_p)} \times v_{avg}. \quad (2.29)$$

Tomando $\Gamma_p = 1,48$ GHz [44] y

$$\Gamma_D = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{2 \ln 2 kT}{m}} \quad (2.30)$$

Donde $m = 32$ u es la masa molecular del oxígeno y k la constante de Boltzmann.

2.3.4. Porosidad y propiedades ópticas

Para este estudio, primero se introdujeron variables para denotar diferentes tipos de longitud de camino recorrido por la luz en el medio poroso. Si se considera a la luz pasando a través del gas (poros) y del material matriz, como se presenta en la Fig. 2.6; la longitud de camino recorrido a través de los poros y a través del material matriz se denotan por L_{gas} y L_{solido} , respectivamente. Así, dos longitudes totales de camino se pueden definir: la longitud de camino óptico medio (L_{sm}) y la longitud de camino físico (L_{fisico}), estas se pueden expresar como

$$L_{sm} = n_s L_{solido} + L_{gas} \quad (2.31a)$$

$$L_{fisico} = L_{solido} + L_{gas} \quad (2.31b)$$

Donde n_s es el índice de refracción del material matriz. La longitud de camino a través de los poros (L_{gas}) se puede obtener usando GASMAS; al analizar el espectro de absorción del gas encerrado, por ejemplo, oxígeno, la longitud de camino en los poros está disponible cuando la concentración de gas en los poros (c_{sm}) es conocida, como lo describe la ley de Beer-Lambert (Fig. 2.6). Según la ecuación 2.2 y realizando una aproximación en serie, la fracción de intensidad de luz absorbida por el gas (S_{abs}) confinado está dada por

$$S_{abs} = 1 - \exp[-c_{sm} L_{gas} \sigma(\lambda)] \approx c_{sm} L_{gas} \sigma(\lambda) \quad (2.32)$$

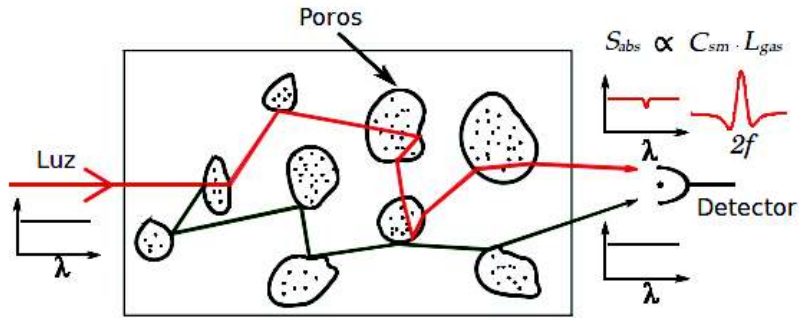


Figura 2.6: Propagación de la luz en un medio poroso. La luz pasa a través de poros y del material matriz; la fracción de luz absorbida (S_{abs}) es proporcional al producto de la concentración de gas (C_{sm}) y la longitud de camino en el poro (L_{gas}).

Aquí $\sigma(\lambda)$ es la sección eficaz de absorción, la cual está normalmente disponible en diferentes bases de datos, o puede ser calibrada por una medición de referencia usando un gas de concentración y longitud de camino conocidas. La aproximación de la Ec. 2.32 es válida en caso de absorción débil.

En el caso de conocer el índice de refracción del material matriz, tanto la longitud de camino a través del material matriz (L_{solido}) y la longitud de camino físico (L_{fisico}) estarían disponibles. Es ahora posible definir a la porosidad óptica (ϕ_{OP}) como

$$\phi_{OP} = \frac{L_{gas}}{L_{fisico}}. \quad (2.33)$$

La porosidad física ϕ_V se define como la razón entre el volumen total de poros en el medio y el volumen total de la muestra. La porosidad óptica, se define de manera análoga a la porosidad física: relaciona las longitudes de camino que atraviesa la luz en los poros y la longitud de camino a través de todo el medio [45].

Se introduce el método de adición estándar⁶ para determinar una longitud de camino medio equivalente L_{eq} y la longitud de camino medio a través del material L_{sm} . Se define L_{eq} como la longitud que debería atravesar la luz para lograr una cierta absorción en ausencia del material en donde se produjo la absorción.

⁶Con el objetivo de minimizar los efectos de la matriz, se utiliza el método de adición estándar, que consiste en la adición de un volumen fijo de la muestra, a las soluciones estándares diluyendo a un volumen final constante. Posteriormente, se procede a determinar la señal de los estándares así como de una muestra preparada de la misma forma, en ausencia de estándar añadido. En cada solución, las señales son afectadas de manera similar por la matriz.

Según el método de adición estándar se relaciona la señal de absorción del gas en el material con la señal de absorción en el aire libre (siendo esta la cantidad estándar). La base de esta calibración es que se espera que exista una relación lineal entre la señal de absorción y la concentración de oxígeno, porque se considera que no hay efecto del material matriz en la señal de absorción, por ello, la relación entre L_{eq} y L_{sm} está dada por la razón entre las concentraciones de gas. Por lo tanto se tendría la siguiente relación para las longitudes de camino y las concentraciones de O_2 [20]:

$$c_{aire}L_{eq} = c_{sm}L_{sm}. \quad (2.34)$$

Donde c_{aire} es la concentración de oxígeno en el aire. Se define también un índice de refracción efectivo n_{eff} [28] descrito por la longitud de camino a través del material matriz y la longitud de camino físico:

$$n_{eff} = \frac{L_{sm}}{L_{físico}}. \quad (2.35)$$

Se ha reportado por L. Mei en 2014 [45], que el índice de refracción efectivo decrece mientras la porosidad física aumenta, pero de manera no lineal, de hecho, el índice de refracción efectivo de un material compuesto está descrito normalmente por la teoría del medio efectivo [46]. Existen varios modelos como la aproximación de Bruggeman [47], la llamada “regla de mezcla” de Maxwell-Garnett [48] y la fórmula de Looyenga [49], de la cual la aproximación de Bruggeman puede ser deducida. En el presente trabajo se discutirá el modelo de Looyenga para el índice de refracción efectivo, el cual está dado por

$$n_{eff}^{2/3} = (1 - \phi_V) n_s^{2/3} + \phi_V n_{aire}^{2/3}. \quad (2.36)$$

Aquí $n_{aire} = 1,00029$ es el índice de refracción del aire y $n_s = 1,4548$ el índice de refracción del material matriz (en este caso corresponde al dióxido de silicio). En la Ec. 2.36 se puede notar que la contribución del material matriz y del aire al índice de refracción efectivo es proporcional a la correspondiente porosidad física. De esta forma es posible estimar un valor de porosidad para los materiales mesoporosos que se desean caracterizar.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Equipamiento e insumos

A continuación se detallan los equipos y materiales empleados en este trabajo:

- Diodos láser (QLD-760-10S y QLD-930-300S, Qphotonics LLC, MI).
- Controles de corriente para el diodo láser (LDC202 y LDC205C, ThorLabs, NJ).
- Controles de temperatura para el diodo láser (TED200C, ThorLabs, NJ).
- Monturas de los diodos láser (TCLDM9, ThorLabs, NJ).
- Generador de funciones (TG215, Thurlby Thandar Instruments, UK).
- Generador de funciones para modulación (TG1010A, Thurlby Thandar Instruments, UK).
- Amplificador de Lock-in (SR810, Stanford Research Systems, CA).
- Fibra Óptica (Lab-grade Patch Cords, Ocean Optics, FL).
- Tubo fotomultiplicador (R5070A, Hamamatsu, Japón).
- Sensor de luz (DET110, ThorLabs, NJ).
- Osciloscopio (DSOX2002A, Keysight Technologies, CA).
- Espectrómetro (HR4000CG-UV-NIR, Ocean Optics, FL).
- Analizador rápido de área superficial y tamaño de poros (NOVAtouch, Quantachrome Analyzers).

- Puntero láser “TYLaser 303” de 532 nm.
- Puntero láser de 735 nm.
- Impresora 3D “Form1+” (Formlabs).
- Cámara fotográfica.
- Materiales mesoporosos en polvo MCM 41, SBA 15, SBA 40, SBA 130.
- Troquel.
- Prensa hidráulica.
- Bomba manual de vacío PHYWE con manómetro.
- Gas de Nitrógeno.
- Balanza de precisión (Detecto-gram DS-200DS).

3.2. Preparación de las muestras

1. Las muestras con las que se trabajó son materiales mesoporosos hechos en base de dióxido de silicio, del tipo MCM 41 y SBA 15 y fueron fabricados en el Instituto Neel de Francia, en el departamento *Physique Lumiere Matiere* por el grupo de Óptica y Materiales. La síntesis de estos materiales se realizó de acuerdo con [13,35].

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas tensoactivos en disolución a un valor umbral (concentración micelar crítica), es decir, que las moléculas formen agregados micelares, cuya forma y tamaño depende esencialmente de su naturaleza, concentración y temperatura; aunque factores como el pH de la disolución también influyen en el proceso de agregación micelar. A su vez, las micelas se agrupan formando estructuras que varían en función de la concentración y temperatura. El diámetro de poro de estos materiales se puede controlar bien dentro del intervalo mesoporoso entre 1.5 y 20 nm ajustando las condiciones de síntesis y/o empleando tensoactivos con diferentes longitudes de cadena en su preparación [36]. Una representación de la síntesis de estos materiales se muestra en la Fig. 3.1.

Para obtener muestras con diferente porosidad y tamaño de poro, durante el proceso previo a la calcinación, las muestras de tipo SBA 15 se calentaron a

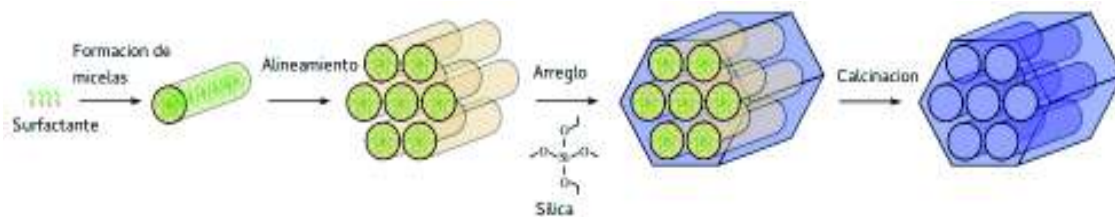
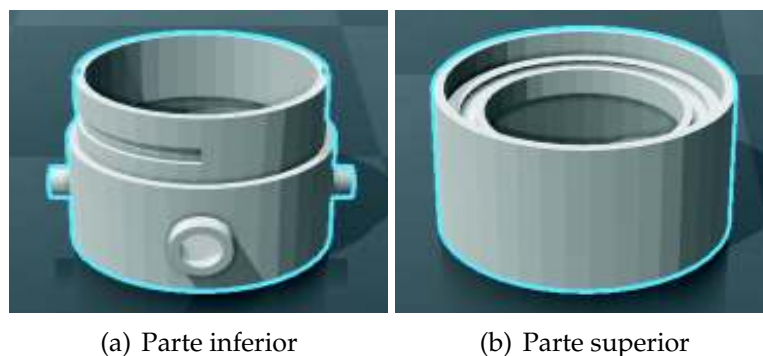


Figura 3.1: Representación de la síntesis de materiales mesoporosos bidimensionales. Con el surfactante se da la formación de micelas que se agrupan y se alinean dependiendo de la temperatura y concentración, luego se añade el material matriz, en este caso el dióxido de silicio y luego se calcina para eliminar las micelas.

15 °C, 40 °C y 130 °C durante un día y luego se calcinaron a 550 °C por cinco horas. Con esto se obtuvieron cuatro muestras, a las que se nombró MCM 41, SBA 15, SBA 40 y SBA 130, cada una con diferente porosidad y tamaño de poro y de estructura cristalina hexagonal plana.

2. Estos materiales se encuentran en polvo y fue necesario compactarlos en forma de pastillas con una prensa hidráulica. Se utilizó alrededor de 0.5 g de cada muestra y se compactó a un grosor alrededor de 5 ± 0.5 mm y con diámetro de 15 ± 0.5 mm (ver imagen en Fig. 3.3a).
3. Fue necesario diseñar e imprimir un contenedor para las muestras, que se pueda sellar herméticamente para poder generar vacío con una bomba manual. El contenedor se utilizó con la finalidad de obtener la señal de absorción del oxígeno que se encuentra atrapado en los poros del material evitando la señal de absorción debido al oxígeno del ambiente. El diseño del contenedor se realizó en el programa *Autocad* (Fig. 3.2) y se imprimió en una impresora 3D "Form1+" de *Formlabs*. Se diseñó de forma cilíndrica, en cuyas bases se colocó vidrio transparente para que la luz del diodo láser pueda atravesar la muestra y llegar al detector. Además se incorporó a aberturas que permitan la entrada y salida de gas; el diseño se muestra en la Fig. 3.3.



(a) Parte inferior

(b) Parte superior

Figura 3.2: Diseño de un contenedor hermético hecho en *Autocad* para el análisis de las muestras. (a) Parte inferior del contenedor, consta de dos agujeros para la entrada y salida de gas y un agujero para insertar la bomba de vacío. (b) Parte superior del contenedor.



(a) Muestras mesoporosas



(b) Vista frontal

(c) Vista superior

Figura 3.3: (a) Muestras mesoporosas en polvo compactadas en forma de pastillas. (b) y (c) Contenedor diseñado para el análisis de las muestras.

3.3. Procedimiento para la calibración del equipo GAS-MAS

Para iniciar las mediciones con GASMAS, fue necesario calibrar el equipo determinando los voltajes y frecuencias de medición de cada uno de sus componentes: generadores de funciones, tubo fotomultiplicador, amplificador de lock-in y controles de temperatura y corriente del diodo láser; de manera que se optimice la señal de absorción sin que se pierda la forma del perfil y se minimice el ruido, manteniendo estos valores para el análisis de las cuatro muestras. Como referencia se consideraron los valores que se sugieren en un estudio previo [50]. El procedimiento se detalla

a continuación:

1. Se verificó el correcto funcionamiento del equipo, en especial la emisión de los diodos, la fibra óptica y la detección del tubo fotomultiplicador y del sensor de luz. En la Fig. 3.4 se muestra el equipo GASMAS con sus componentes.



Figura 3.4: Equipo GASMAS del departamento de Física de la EPN. Equipo electrónico: 1. Control de corriente, 2. Control de temperatura, 3. Generador de modulación, 4. Amplificador Lock-in, 5. Fuente de alto voltaje del tubo foto multiplicador, 6. Generador de Funciones, 7. Osciloscopio, 8. Diodo láser.

2. Con el espectrómetro, se encontraron las condiciones para la correcta emisión de los diodos en la longitud de onda deseada, alrededor de 760 nm para el oxígeno molecular y 935.5 nm para vapor de agua, regulando los controles de temperatura y corriente.
3. Se fijó el voltaje de detección del tubo fotomultiplicador para obtener la mayor señal de absorción WMS en las cuatro muestras y sin perder la linealidad de la señal de absorción directa (señal triangular). Se presenta un ejemplo en el caso de la muestra MCM 41 en la Fig. 3.5 con voltajes de detección de 280 y 320 V, siendo este el rango de operación en donde se mantiene la linealidad para las cuatro muestras. Se puede observar que si se aumenta el voltaje de detección del tubo fotomultiplicador dentro de este rango, aumenta la señal de absorción, pero se pierde la linealidad de la señal triangular y esto afectaría a la forma del perfil de absorción WMS. En general, para este equipo, un bajo voltaje de operación implica un tamaño del pico reducido, sin embargo, un voltaje de operación muy alto implica también la disminución del tamaño en el pico. Esto se produce debido a que se satura el tubo fotomultiplicador, y no es capaz de distinguir la variación de intensidad lumínica producto de la rampa en el control de corriente del diodo láser [50].

Es necesario aclarar que los valores de voltaje negativo que se presentan en las gráficas se deben a la polaridad inversa con la que funciona el tubo fotomultiplicador. Para los cálculos se considera el valor absoluto de estas cantidades.

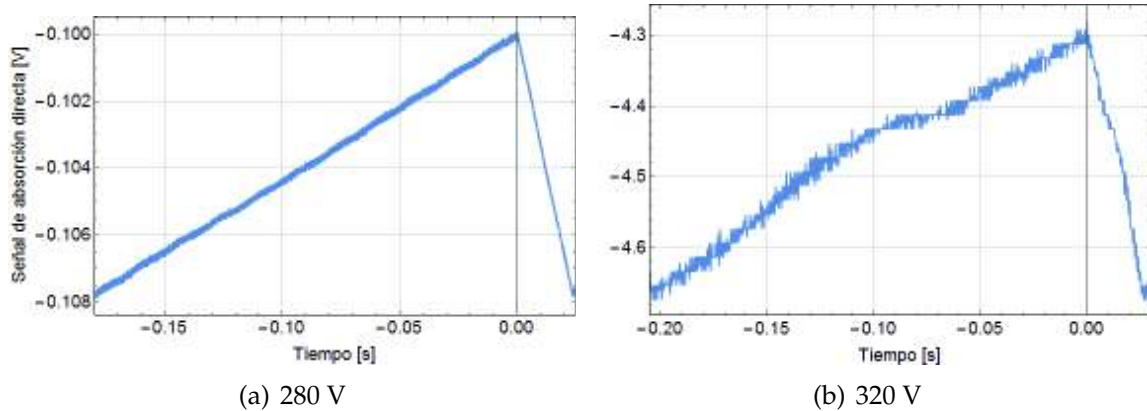


Figura 3.5: Señal de absorción directa obtenida con GASMAS de la muestra MCM 41 con dos valores de voltajes de detección. En a) se observa la señal directa mucho más lineal y con menor ruido que en b). Si se aumenta el voltaje de detección, aumenta la señal de absorción, pero esto puede afectar al perfil de absorción que se obtiene con el amplificador de lock-in.

Lo siguiente fue, fijar el valor de la frecuencia de modulación, debido a que si esta frecuencia es baja, el ancho del perfil de absorción tiende a aumentar y si es muy alto, la señal de absorción se puede perder [50]. Se varió esta frecuencia desde 2 hasta 8 kHz y se puede observar cómo varía la señal de absorción directa y la señal de absorción WMS (ver Fig. 3.7). Todos los valores de frecuencia y voltajes empleados se resumen en la Tabla 3.1.

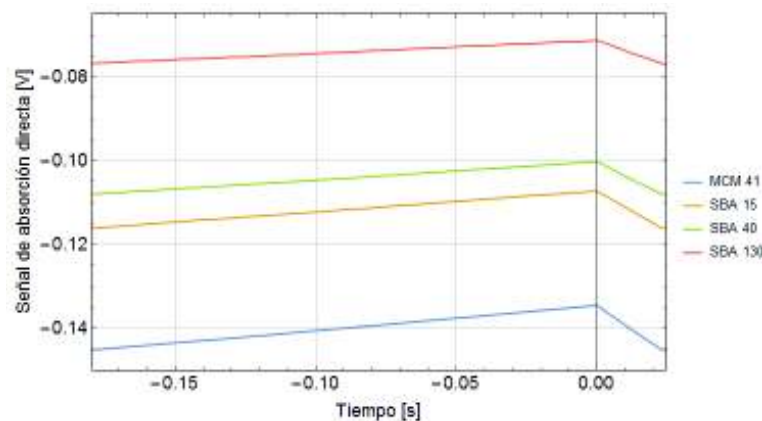


Figura 3.6: Señal de absorción directa para las cuatro muestras. Se mantuvieron todos los parámetros de modulación, amplificación y detección fijos para las cuatro muestras, evitando la pérdida de linealidad y un posible desfase.

En la Fig. 3.6 se presenta la señal de absorción directa manteniendo fijos los

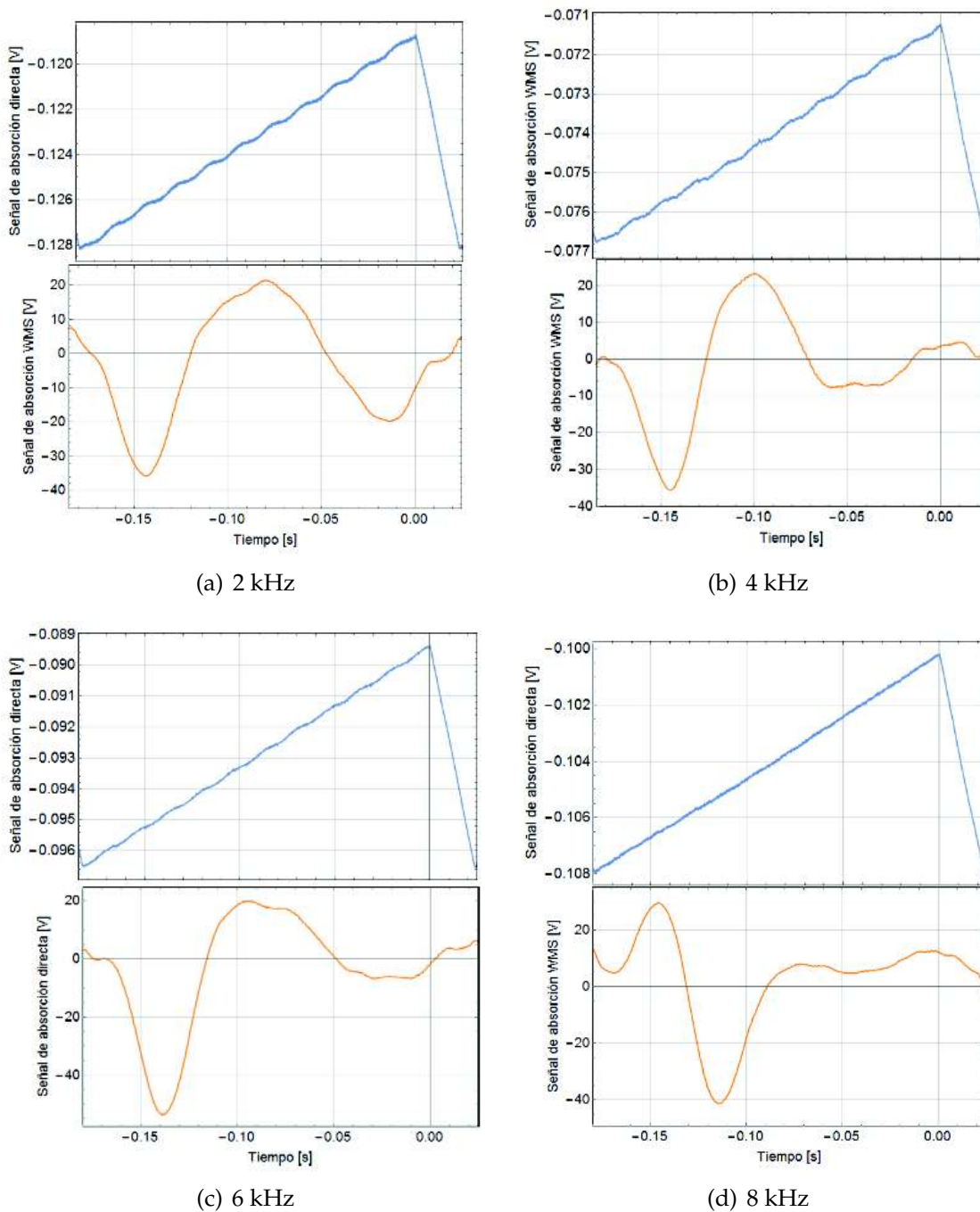


Figura 3.7: Señal directa y señal de absorción WMS de la muestra SBA 15. Se varió la frecuencia de modulación de 2 a 8 kHz, puede observarse que al aumentar la frecuencia, aumenta la linealidad de la señal directa y disminuye la deformación del perfil de línea de absorción.

parámetros de modulación, amplificación y detección para todas las muestras (con los valores que se presentan en la Tabla 3.1).

Tabla 3.1: Parámetros fijos empleados en el equipo GASMAS para el análisis del ensanchamiento del pico espectral de absorción de oxígeno molecular.

Componente	Valores
Control de temperatura del diodo	17.86 - 18.75 °C
Control de corriente del diodo	98.39 - 108.50 mA
Generador de funciones (señal triangular)	4.8 Hz y 1.7 V
Generador de funciones (señal de modulación sinusoidal)	8 kHz y 350 mV
Voltaje de amplificación de Lock-in	$2 \times 10 \mu\text{V}$
Voltaje de detección del tubo fotomultiplicador	250 V

3.4. Procedimiento para la estimación de tamaños de poro

1. Una vez que se determinaron las condiciones óptimas para hacer las mediciones, se trabajó con cada muestra ubicándolas en la base del contenedor, luego se selló y se obtuvo el espectro de absorción en condiciones ambientales. Después, con la bomba de vacío se redujo la presión hasta 231.5 mbar, siendo aproximadamente 731.5 mbar la presión atmosférica de Quito en condiciones normales [51], y se midió nuevamente el espectro de absorción del oxígeno molecular.
2. Se analizaron los datos obtenidos utilizando el programa *Mathematica*, donde se implementó un ajuste de Voigt para cada espectro de absorción. La señal de absorción que se obtiene con GASMAS corresponde a la señal armónica $2f$ que arroja el amplificador Lock-in como la derivada de segundo orden del perfil de absorción denominada señal de absorción WMS. Por lo tanto, se realizó un ajuste mediante una aproximación de una expresión analítica de la función de Voigt para obtener la segunda derivada, y analizar la contribución del efecto de las colisiones intermoleculares al ensanchamiento del perfil de línea. El desarrollo teórico de la sección 2.3.3 indica cómo se relaciona este ensanchamiento con el tamaño de poro. Más información se detalla en la sección 4.1 de resultados.

3.5. Procedimiento para la estimación de porosidad

Para realizar la estimación de porosidad se procedió como se indica a continuación:

1. En primer lugar se midió la señal de absorción de O_2 empleando GASMAS, según lo señala la ley de Beer-Lambert en la Ec. 2.1 y en Ec. 2.2.
Se colocaron las muestras dentro del contenedor y con la bomba de vacío se redujo la presión en 400 mbar para obtener la señal de absorción. Se midieron las señales de absorción directa y la señal de absorción WMS como se representa en Fig. 3.8.

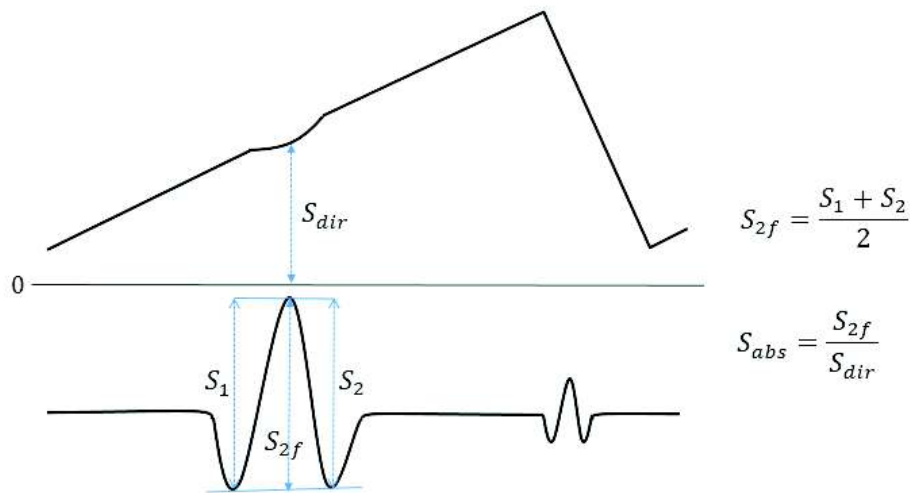


Figura 3.8: Representación de la señal de absorción directa y señal WMS que se obtienen con GASMAS. El procedimiento para obtener la señal de absorción S_{abs} consiste en obtener un promedio de los dos valles que se encuentran a los lados del pico de absorción WMS. Esta señal S_{2f} se divide para el valor de la señal de absorción directa S_{dir} .

2. Lo siguiente fue la determinación de lo que se definió como longitud equivalente L_{eq} en la sección 2.3.2. Para esto se realizaron mediciones de la señal de absorción aumentando la distancia entre la muestra y la fuente de luz desde 0 hasta 50 mm en pasos de 10 mm. Mediante un ajuste lineal se realizó una extrapolación para determinar el punto de corte de la recta con el eje de las abscisas, correspondiente al valor de L_{eq} , esto se representa en la Fig. 3.9.
3. Para calcular la longitud de camino que recorre la luz a través de todo el material dispersivo L_{sm} se procedió con otra metodología. Se realizó un montaje (3.10a) con un láser que atraviesa la muestra, y con una cámara fotográfica con la que se capturó la marca de dispersión que deja la luz cuando atraviesa la

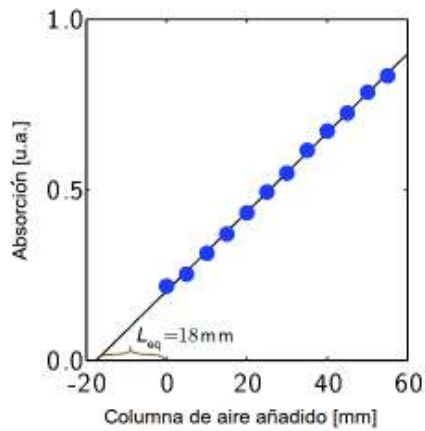


Figura 3.9: Representación de una adición estándar de un gas medido con GASMAS. La extrapolación del ajuste lineal de la señal de absorción S_{abs} en función de la longitud de columna de aire añadida, corresponde a la longitud equivalente L_{eq} . (Modificado de [7]).

muestra. La imagen se analizó con el programa *ImageJ*, con el que se obtuvo gráficas de la intensidad en la dispersión de la luz (3.10b). Luego se hizo un ajuste gaussiano del perfil de intensidad con el programa *Origin* y se obtuvieron las desviaciones estándar relacionadas en el cálculo de L_{sm} . Más detalles se describen en la sección 4.2.

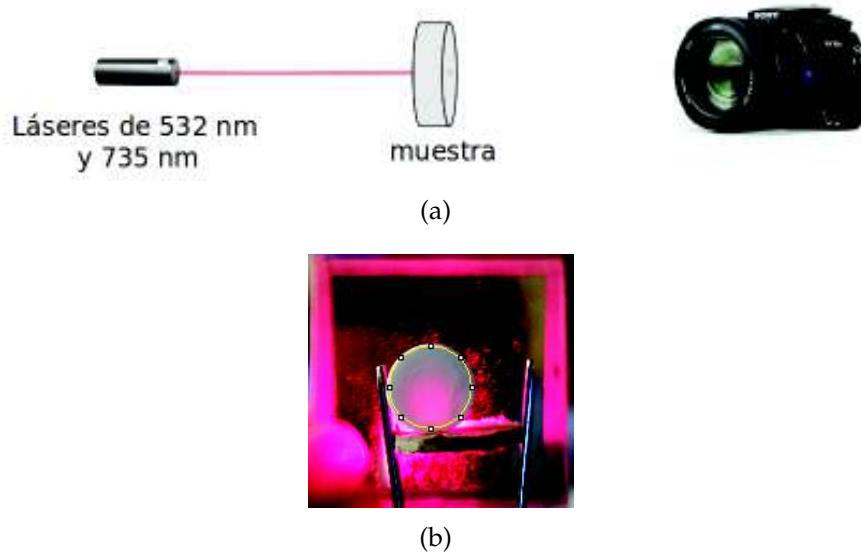


Figura 3.10: (a) Esquema del montaje empleado para la medición de la longitud de camino a través del material. Se emplearon dos láseres de diferente longitud de onda y una cámara fotográfica. (b) Las imágenes obtenidas se analizaron con el programa *ImageJ*.

3.6. Estudio de la dinámica de entrada y salida de gas en las muestras.

Como un complemento al estudio de porosidad y tamaño de poro se exploró la dinámica de entrada y salida de oxígeno molecular y de vapor de agua en las muestras. Esto se hizo con la finalidad de indagar en la estructura interna y forma de poros. Para esto se procedió generando vacío en el contenedor hasta llegar a una presión de 231.5 mbar, y luego llenándolo con un flujo constante de gas de nitrógeno de 8 lt/min para analizar la variación de la señal de absorción con GASMAS cada 30 segundos durante 4 minutos. Luego se permitió el libre intercambio de gases con el ambiente para analizar lo que sucede con la señal de absorción. Para esto se utilizó el diodo de emisión de 760 nm (oxígeno molecular) y el de 935.5 nm (vapor de agua).

Para el análisis de resultados se estudió la teoría de difusión de gas, y se implementó un modelo para la difusión del gas de nitrógeno dentro del material poroso modificando la ecuación de Fick y realizando un ajuste de los datos experimentales con la solución de esta ecuación. Los resultados se detallan en la sección 4.3.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Análisis de la estimación de tamaños de poros

Como se indicó en la sección 3.2, una vez que se obtuvieron los perfiles de absorción para cada muestra, se procedió a hacer un ajuste de Voigt en el programa *Mathematica*. La señal de absorción WMS obtenida corresponde a la segunda derivada de la señal de absorción directa. Para realizar el ajuste se empleó una expresión analítica para la función de Voigt, presentada por T. Ida en el año 2000 [52], llamada la función pseudo-Voigt extendida. La función de pseudo-Voigt es una combinación lineal de las funciones gaussiana y lorentziana con los mismos valores de anchos a mitad de altura (FWHM), siendo una aproximación muy sencilla para el perfil de Voigt (Wertheim *et al.*, 1974). La función pseudo-Voigt normalizada está dada por

$$f_{pV}(x) = (1 - \eta)f_G(x; \gamma_G) + \eta f_L(x; \gamma_L), \quad (4.1)$$

donde $f_G(x; \gamma_G)$ y $f_L(x; \gamma_L)$ son las funciones gaussiana y lorentziana con FWHM $= 2(\ln 2)^{1/2}\gamma_G = 2\gamma_L$, siendo η un parámetro que pondera la combinación de las dos funciones

$$f_G(x; \gamma_G) = (1/\pi^{1/2}) \exp(-x^2/\gamma_G^2), \quad (4.2)$$

y

$$f_L(x; \gamma_L) = (1/\pi\gamma_L) (1 + x^2/\gamma_L^2)^{-1}. \quad (4.3)$$

El código desarrollado en Mathematica para la implementación del ajuste de pseudo-Voigt se encuentra en el Anexo A. Los resultados del ajuste para las cuatro muestras se presentan en la Fig. 4.1. El tamaño del diámetro de poro se calculó según la teoría desarrollada en la sección 2.3.3 y la Ec. 2.29. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1.

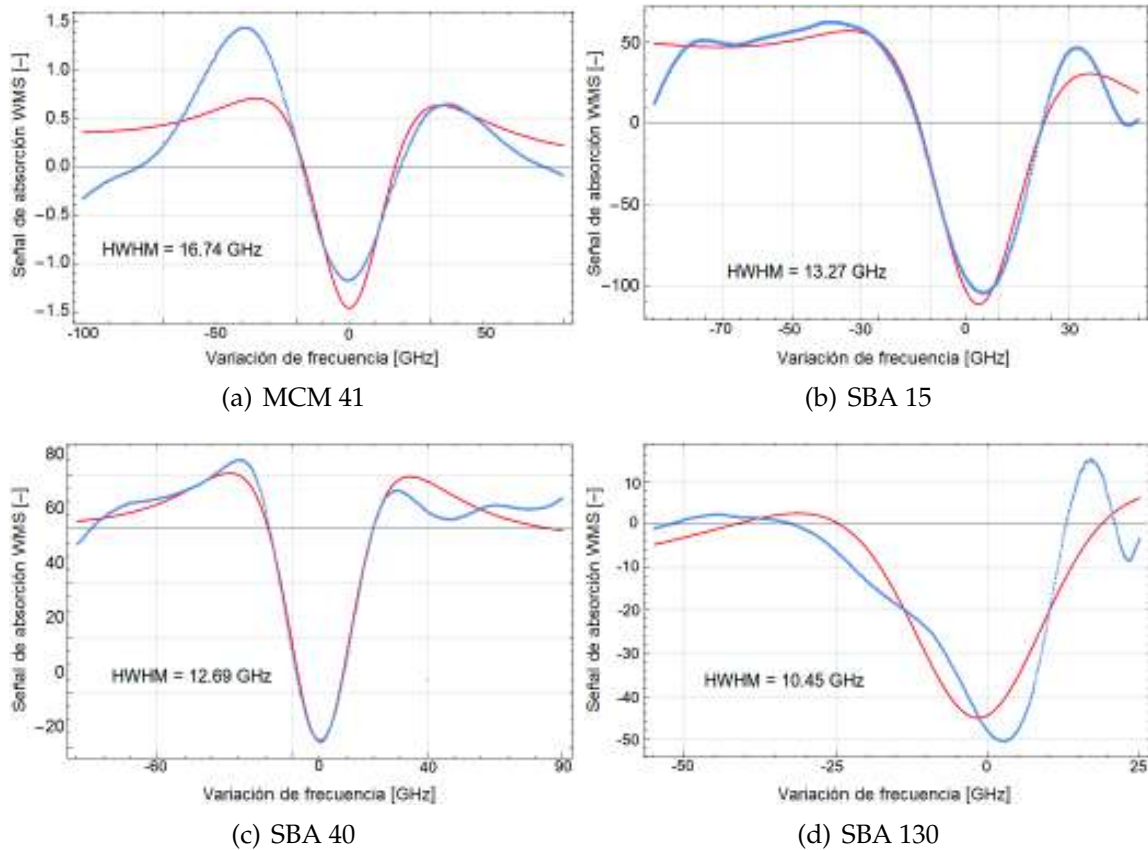


Figura 4.1: Ajustes de pseudo-Voigt de los perfiles de absorción de las cuatro muestras. El ajuste de pseudo-Voigt (en color rojo) muestra que efectivamente se produce un ensanchamiento del perfil de absorción, siendo el HWHM mayor para MCM 41 (16.74 GHz) y menor para SBA 130 (10.45 GHz).

Con los resultados que se presentan en la Tabla 4.1, se ha comprobado lo que se concluyó en el trabajo presentado por Svensson *et al.* en 2012 [11], en donde se estimaron tamaños de poro de cerámicas de dióxido de zirconio y afirmaron que mientras mayor sea el ensanchamiento del perfil de absorción, el tamaño de poro disminuiría. Esto se explica porque mientras menor tamaño tenga la cavidad porosa, más colisiones se darán entre las moléculas de gas y las paredes del material, contribuyendo al ensanchamiento total del perfil (Ec. 2.25). Con este resultado se comprobó que la muestra MCM 41 tiene el menor tamaño de poro con 6.1 ± 0.7 nm y la muestra SBA 130 tiene mayor tamaño con 12.0 ± 0.6 .

Tabla 4.1: Resultados de las mediciones de anchos a mitad de altura y tamaños de poro calculados. El tamaño de poro se calculó usando la Ec. 2.29. Se puede observar que el tamaño de poro disminuye mientras sea mayor el ensanchamiento del perfil de absorción.

Muestra	Γ_{tot} [GHz] (HWHM)	Tamaño de poro [nm]
MCM 41	16.74	6.1 ± 0.7
SBA 15	13.27	9.2 ± 0.5
SBA 40	12.69	9.7 ± 0.5
SBA 130	10.45	12.0 ± 0.6

4.2. Análisis de la estimación de porosidad

4.2.1. Resultado de la medición de la longitud equivalente

En la sección 3.5 se detalló la metodología para la medición de porosidad. El primer paso fue la medición de lo que se definió como longitud equivalente L_{eq} . En la Fig. 4.2 se muestra la extrapolación de los ajustes lineales de la señal de absorción en función de la longitud de columna de aire añadido (en base al método de adición estándar). El valor de L_{eq} corresponde al punto de corte con el eje de las abscisas.

En esta primera medición ya se pudieron obtener diferencias en las características porosas de las muestras. Sabemos que la muestra MCM 41 posee menor tamaño de poro que las otras muestras con 6.1 nm, por lo tanto podría esperarse *a priori* en este caso que se tenga una menor L_{eq} , en consideración del pequeño tamaño de poros. Esto a su vez se debería a que el camino correspondiente a la absorción dentro del poro sería correspondientemente pequeño. Sin embargo, el otro fenómeno que contribuye a la señal GASMAS final es la dispersión (scattering) de la luz. Si los poros son más pequeños, entonces se tiene un mayor número de estos por unidad de volumen, y consecuentemente un mucho mayor número de posibles centros dispersivos. En ese escenario, los fotones sufrirán un mayor número de dispersiones y consecuentemente, recorrerán un camino equivalente más largo. En este caso, la dispersión entre poros compensaría la menor absorción dentro de los poros, dando lugar a una relación que no es posible determinar directamente entre las contribuciones respectivas de estos dos procesos físicos.

Un resultado similar a la longitud equivalente se encontró midiendo la señal de absorción S_{abs} (ver Fig. 3.8), dando como resultado ser mayor para MCM 41 y la

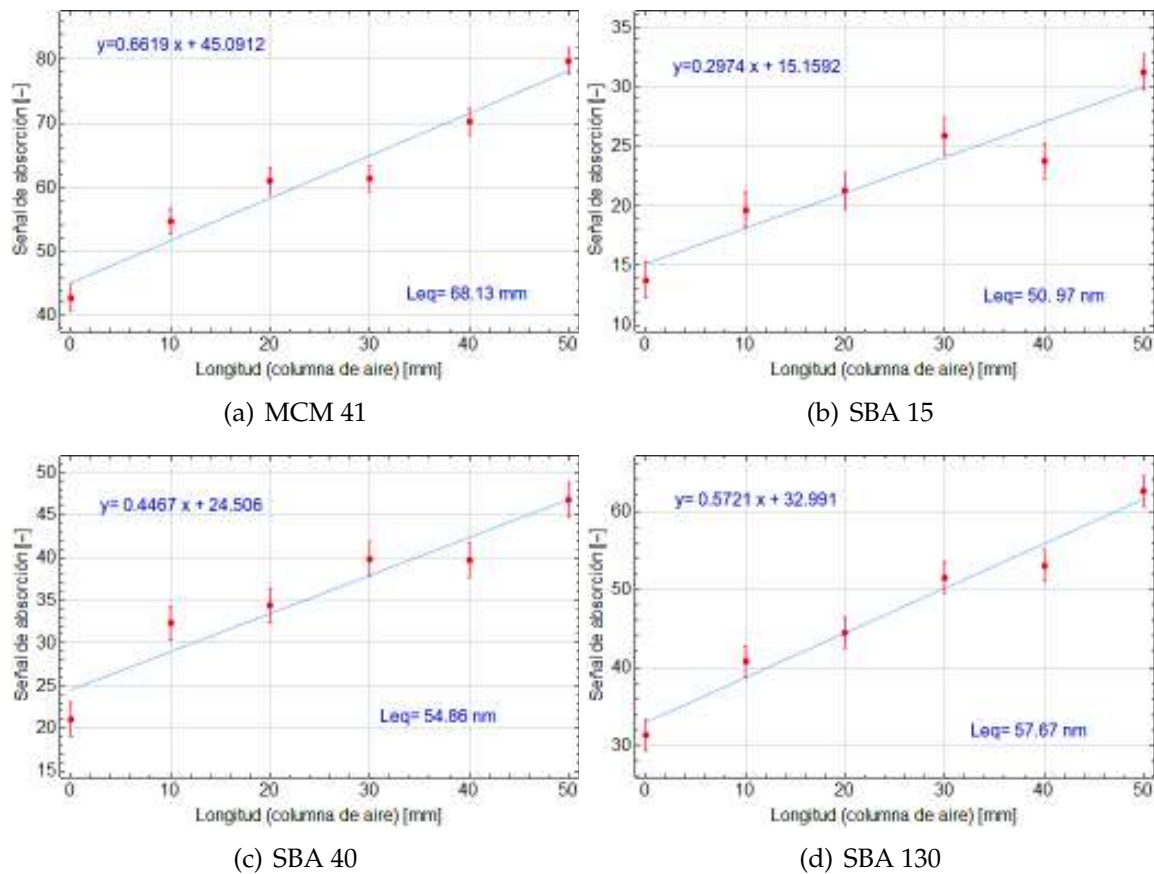


Figura 4.2: Cálculo de la longitud equivalente L_{eq} para las cuatro muestras. Haciendo una extrapolación del ajuste lineal de la señal de absorción en función de la longitud de la columna de aire añadido, se encuentra el punto de corte con el eje de las abscisas correspondiente al valor de L_{eq} . Se observa que, para estas muestras, esta longitud es mayor cuando el tamaño de poro es menor debido a la mayor dispersión de luz en estas muestras.

menor para SBA 15, lo que indicaría que ya se ha podido detectar una diferencia en la porosidad que posee cada muestra. Los resultados se resumen en la Tabla 4.2.

4.2.2. Resultado de la medición de la longitud de camino medio a través del material

En investigaciones referentes al cálculo y medición de la longitud de camino medio a través del material L_{sm} , el método más comúnmente empleado es la medición por tiempo de vuelo de fotones [20]; este consiste en generar una señal pulsada de láser y se mide la señal correspondiente justo antes y después de atravesar la muestra para obtener el retraso temporal entre las dos señales. Este intervalo correspondería al tiempo que tarda la luz en atravesar la muestra relacionada a la distancia recorrida por los fotones L_{sm} . Sin embargo, no se contó con la instrumentación necesaria

Tabla 4.2: Resultados de las mediciones de longitud equivalente y señal de absorción.

Muestra	L_{eq} [mm]	S_{abs} [-]
SBA 15	50.97	13.78
SBA 40	54.85	21.04
SBA 130	57.67	31.48
MCM 41	68.12	42.79

para emplear esta técnica, por lo que se exploró en la posibilidad de utilizar la teoría de camino aleatorio o “*random walk*” [53] para estimar un valor de L_{sm} .

Para el modelo de *random walk*, $P_N(R)dR$ es la probabilidad de viajar una distancia entre R y $R + dR$ en N pasos. Para pasos de una unidad de longitud, Rayleigh (en 1905) mostró que si $N \rightarrow \infty$ [54], entonces

$$P_N(R) \sim \frac{2R}{N} e^{-R^2/N}. \quad (4.4)$$

Mediante un desarrollo matemático se puede demostrar [55] que la distancia recorrida esperada es proporcional a la raíz cuadrada del número de pasos $\sqrt{\langle R^2 \rangle} \sim \sqrt{N}$. Para un sistema isotrópico, con pasos discretos de tamaño a se puede mostrar que la expresión equivalente en un caso bidimensional en coordenadas polares [55] es:

$$P_N(R) \sim \frac{2R}{a^2 N} e^{-R^2/a^2 N}, \quad (4.5)$$

donde $a^2 = \langle r^2 \rangle$ es el promedio de la longitud al cuadrado de cada paso. Esta función de probabilidad tiene la forma de una función gaussiana en coordenadas cartesianas, dada por:

$$z = A e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{(x-x_c)}{w} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{(y-y_c)}{w} \right)^2} \quad (4.6)$$

Donde A es la amplitud, x_c y y_c son las coordenadas del centro de la curva o valor medio de la función de distribución y w es la desviación estándar. Comparando la Ec. 4.5 con Ec. 4.6, el valor de L_{sm} que se busca sería igual a

$$L_{sm} = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{a^2 N} \equiv \sqrt{2w^2}. \quad (4.7)$$

En base a esto, según la metodología descrita en la sección 3.5, se realizó un

ajuste gaussiano de la intensidad que marca la luz cuando atraviesa la muestra que se analizó con el programa *ImageJ* y se comparó con la Ec. 4.5 para calcular L_{sm} (Ec. 4.7). En la Fig. 4.3 se muestra el gráfico de la intensidad de la luz láser de 735 nm que atraviesa la muestra MCM 41 y su respectivo ajuste gaussiano (los graficos de intensidades y sus ajustes para todas las muestras se encuentra en el Anexo B).

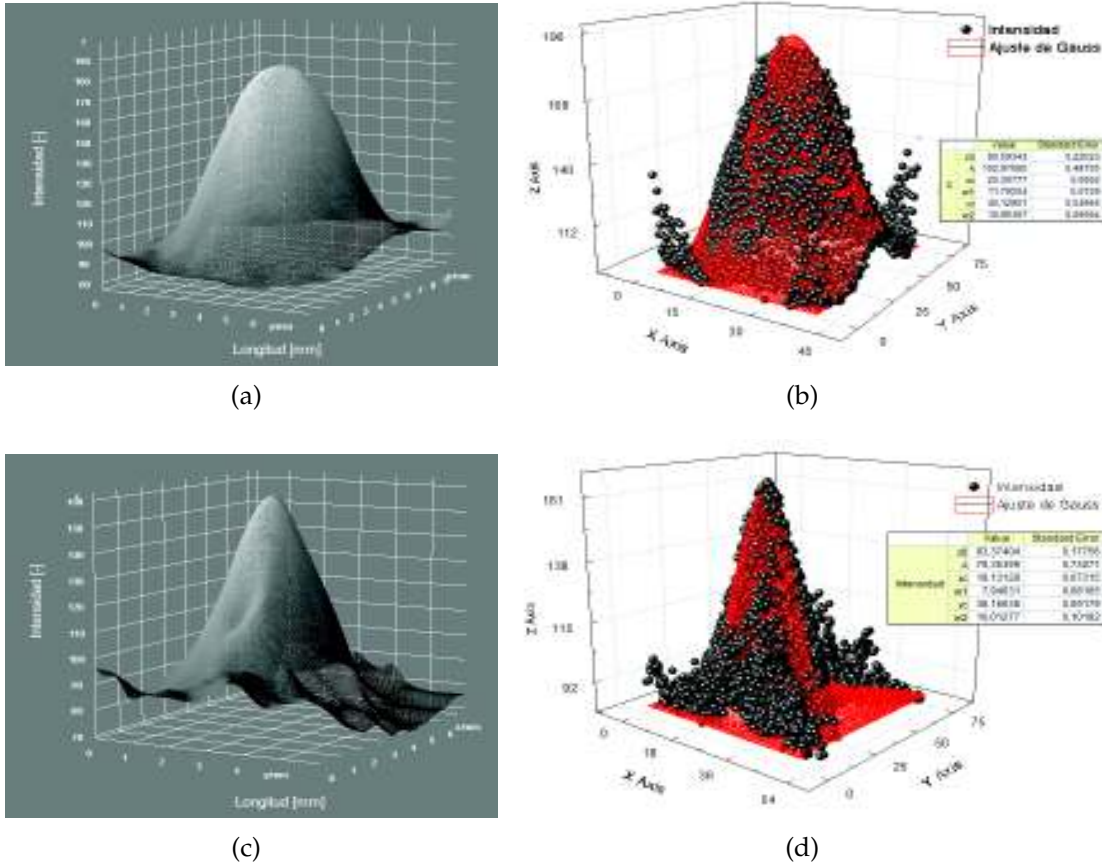


Figura 4.3: Análisis de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar la muestra. El perfil de intensidad (a) corresponde a la muestra MCM 41 con la transmisión de luz láser de 735 nm; en (b) se muestra el ajuste gaussiano de este perfil de intensidad con $\chi^2=0.94$.

Los valores medidos de L_{sm} se resumen en Tabla 4.3, se puede observar que estos valores aumentan en cada muestra de la misma forma que L_{eq} en la Tabla 4.2. Esto indicaría que hay más dispersión de la luz en los materiales con más cavidades porosas y además L_{sm} es ligeramente mayor cuando la luz que irradia la muestra tiene menor longitud de onda, en este caso 532 nm. Como los resultados obtenidos con los láseres de 735 nm y 532 nm son muy próximos, el valor de L_{sm} para el láser de 760 nm utilizado para medir la señal de absorción del oxígeno se puede considerar aproximadamente igual al valor obtenido con 735 nm.

Tabla 4.3: Resultados de las mediciones de longitud de camino recorrido a través de las muestras medidas con láseres de 735 nm y 532 nm.

Muestra	L_{sm} [mm] (735 nm)	L_{sm} [mm] (532 nm)
SBA 15	24.49	25.11
SBA 40	25.17	25.06
SBA 130	26.33	26.73
MCM 41	17.49	20.13

4.2.3. Resultado de la estimación de porosidad

En los resultados de la tabla 4.4 se muestran los valores de las diferentes longitudes de camino, la señal de absorción S_{abs} , el índice de refracción efectivo y porosidad estimada, según se detalló en la sección 2.3.4. Se obtuvo que la muestra MCM 41 presenta la mayor porosidad entre las otras muestras, con un valor estimado de 76.12 %. Las longitudes L_{sm} , L_{gas} y la señal de absorción S_{abs} también son mayores, destacando que, al existir un mayor volumen de poros en el material, la cantidad de O_2 confinado también debe ser mayor. Los valores de la sección eficaz de absorción $\sigma(\nu) = 4,8 \times 10^{-23}$ [m²] y la concentración de oxígeno en condiciones ambientales $c_{aire} = 1,8114 \times 10^{25}$ [moléculas/m³] se obtuvo de [56].

Tabla 4.4: Resultados de las mediciones de longitud de camino recorrido a través de las muestras, índices de refracción efectivo y porosidad.

Muestra	L_{eq} [mm]	L_{sm} [mm]	L_{gas} [mm]	S_{abs} [-]	n_{eff}	Porosidad % ϕ_V
SBA 15	50.97	24.49	7.61	13.78	1.28	0.3125
SBA 40	54.85	25.17	11.10	21.04	1.21	0.5199
SBA 130	57.67	26.33	16.45	31.48	1.13	0.6957
MCM 41	68.12	17.49	12.63	42.79	1.095	0.7612

4.3. Estudio de la dinámica de entrada y salida de gas

El resultado de este análisis se muestra en la Fig. 4.4 para oxígeno molecular y para vapor de agua en la Fig. 4.5. Como se indicó en la sección 3.6, se hizo fluir gas de nitrógeno a través del contenedor de la muestra a una razón constante de 8 lt/-min, durante 4 minutos. En la figura se muestra sombreado el intervalo en el que fluye el gas de nitrógeno, fuera de esta región se permitió el libre intercambio de gases con el ambiente.

El resultado que se muestra en la Fig. 4.4 muestra con claridad que el intercambio de gas de nitrógeno y oxígeno molecular ocurre en dos etapas. Primero, una etapa más rápida con tiempos de intercambio menores entre 5 y 10 segundos, que se asociaría con el llenado rápido de los poros mayores, que de acuerdo con las imágenes en la Fig. 4.8 son del orden de $5 \mu\text{m}$ para SBA 130, $1 \mu\text{m}$ para SBA 40, $1 - 2 \mu\text{m}$ para SBA 15 y $0.5 \mu\text{m}$ para MCM 41.

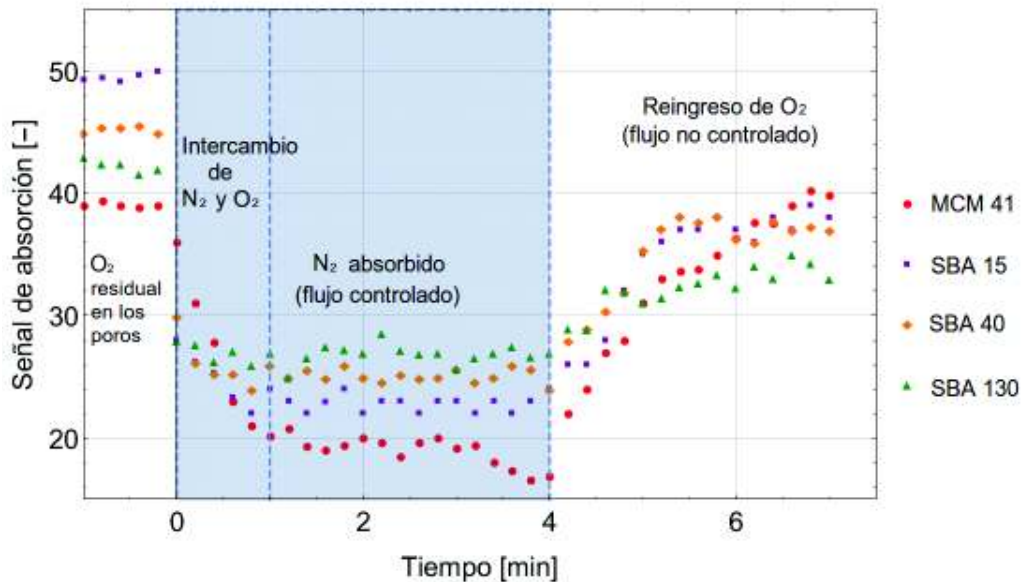


Figura 4.4: Resultados obtenidos de la señal de absorción al fluir gas de nitrógeno a través de las muestras. Se observa la variación de la señal de absorción de oxígeno molecular medido con GASMAS al llenar el contenedor con gas de nitrógeno durante 4 minutos y seguido del libre intercambio de gases con el ambiente para las cuatro muestras.

La rapidez relativa en este caso, se corresponde con el inverso de estos tamaños estimados de macroporos. Aquí hay que notar que la tasa de medida de los diferentes puntos en la Fig. 4.4 es de 0.05 s^{-1} , lo cual complica la medición adecuada de los tiempos representativos de los procesos rápidos (esta tasa está limitada por la técnica GASMAS)¹.

En segundo lugar, se puede observar en Fig. 4.4, a partir de los primeros segundos de la etapa rápida, una etapa de intercambio de menor rapidez (entre 30 segundos y 4 minutos). Aquí se puede observar que en el caso de SBA todas las curvas alcanzan un nivel de equilibrio relativamente rápido. La excepción es MCM 41 que aparentemente no alcanza ese equilibrio ya que la señal de absorción puede

¹La frecuencia de muestreo con la que se trabajó con GASMAS se encuentra alrededor de 5 Hz y según el criterio de Nyquist-Shannon [57] es necesario que la frecuencia de muestreo sea superior al doble de la máxima frecuencia a muestrear .

seguir disminuyendo.

La rapidez de la etapa lenta (dada por la pendiente de la curva) también se correlaciona de manera aparente con el tamaño de los mesoporos de las diferentes muestras, siendo mayor para SBA 130 con 12 nm y menor para MCM 41 con tamaño de poro de 2 - 6 nm (2 - 3 nm según las mediciones hechas con BET y SAXS).

Una nota especial merece la comparación del comportamiento que se observa en el reingreso del oxígeno molecular en la fig. 4.4 en la sección de tiempo mayor que 4 minutos. En primer lugar se nota que el proceso de reingreso de oxígeno molecular es mucho más lento que el de reemplazo de gas de nitrógeno por oxígeno. La explicación para esto es que en el caso de reingreso el flujo de oxígeno molecular es mucho menor que el de nitrógeno, ya que el primero depende del diámetro del tubo de ingreso, mientras que el segundo es un flujo forzado (8 lt/min) por la presión del contenedor.

Por otro lado, en el caso de la medición del decaimiento de la señal de absorción de vapor de agua, el comportamiento es similar para las cuatro muestras como se muestra en la Fig. 4.5. Una vez que se inicia el flujo de nitrógeno, la señal de absorción decae lentamente alcanzando de manera más rápida un estado de equilibrio. Esto muestra que el vapor de agua se adhiere más fácilmente al material y se dificulta su desplazamiento cuando fluye el gas de nitrógeno [58]. Al igual que en el caso del oxígeno molecular, durante el libre intercambio de gases, se tarda más en alcanzar la señal de absorción inicial, una vez que se detiene el flujo de gas de nitrógeno.

Para realizar un modelo sencillo del decaimiento de la señal de absorción, se consideró la ley de Fick de la difusión de gases, esta ley fue derivada por Adolf Fick en 1855 [59]. La primera ley de Fick relaciona el flujo de un gas en un contenedor con la concentración del gas, considerando un estado estacionario. Se postula que el flujo va de regiones de altas concentraciones hacia regiones de menor concentración, con una magnitud que es proporcional al gradiente de la concentración:

$$\mathbf{J} = -D \nabla C, \quad (4.8)$$

donde \mathbf{J} es el flujo de una sustancia por unidad de área y por unidad de tiempo; D es el coeficiente de difusión o difusividad, sus dimensiones son área por unidad de tiempo, y C es la concentración o cantidad de sustancia por unidad de volumen. La segunda ley de difusión de Fick describe la tasa de acumulación (o decaimiento) de concentración dentro de un volumen como proporcional a la curvatura del gradiente

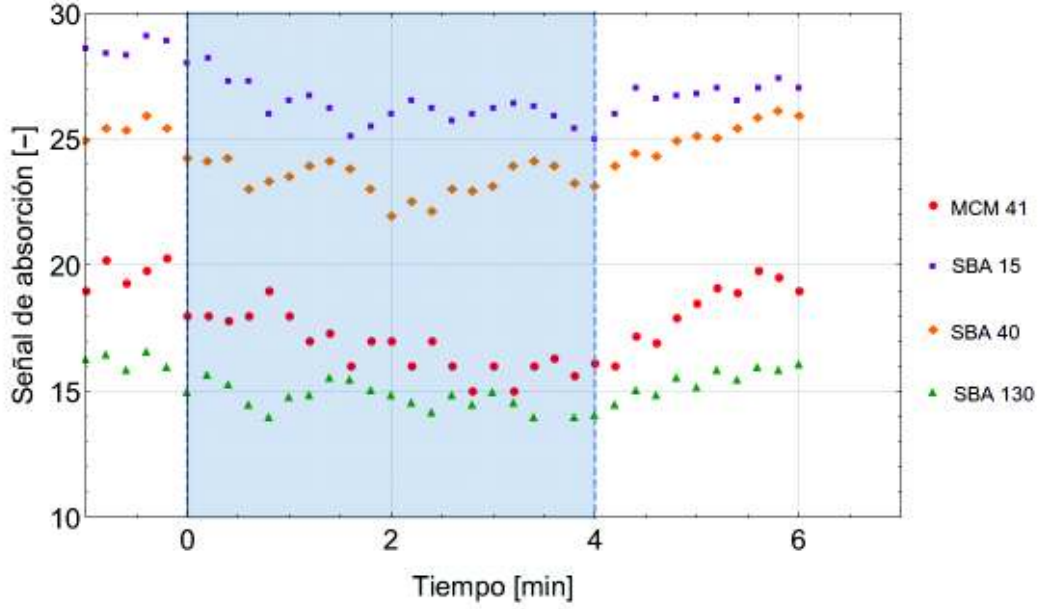


Figura 4.5: Variación de la señal de absorción de vapor de agua medido con GASMAS al llenar el contenedor con gas de nitrógeno durante 4 minutos y seguido del libre intercambio de gases con el ambiente, para las cuatro muestras.

de concentración:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C. \quad (4.9)$$

De manera que la primera ley de Fick se puede considerar como un caso específico de la segunda ley cuando se aplica a un estado estacionario.

En el caso que se estudia, el medio donde se propaga el gas constituyen los poros del material. Su estructura porosa provoca una oposición al paso del gas, provocando que decaiga lentamente la señal de absorción de oxígeno cuando empieza a fluir el gas de nitrógeno. Por ello, en la ecuación 4.9 se incluyó un término relacionado a esta oposición cuando fluye el gas que depende de la posición (Ec. 4.10). Al añadir este término, la difusividad D pasaría a ser un coeficiente de difusión efectivo en el material. Un tratamiento similar fue reportado por Evans *et al.* (1961) [60] en donde se estudia la difusión de gas en medios porosos considerando un medio con ausencia de gradientes de presión.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \alpha x^\gamma = 0 \quad (4.10)$$

Por simplicidad se tomó el caso unidimensional, los parámetros α y γ se deter-

minaron en el ajuste de los datos experimentales. Además, se tomó el signo negativo del segundo término de la variación del flujo de la Ec. 4.9 porque, lo que se midió fue el decaimiento de la señal de absorción de oxígeno molecular debido a la entrada del gas de nitrógeno.

Resolviendo la ecuación diferencial 4.10 se realizó el ajuste de los datos experimentales como se muestra en la Fig. 4.6. La solución de la ecuación resulta una solución en serie (Ec. 4.11), para el ajuste se tomaron los dos primeros términos de la serie puesto que, con más términos no se observó mayor cambio.

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} - \frac{\left(60e^{-\frac{D\pi^2 t n^2}{L^2}} L \left(-1 + \cos\left(\frac{\pi n}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi n}{L}\right) \right) \right)}{\pi L n} + \sum_{n=1}^{\infty} - \frac{\left(2\alpha \left(-1 + e^{-\frac{D\pi^2 t n^2}{L^2}} \right) L^{1+\gamma} F_{hyp}\left(1 + \frac{\gamma}{2}; \frac{3}{2}, 2 + \frac{\gamma}{2}, x\right) \sin\left(\frac{\pi x n}{L}\right) \right)}{D(2 + \gamma)\pi n} \quad (4.11)$$

Donde L es la longitud de la muestra y $F_{hyp}\left(1 + \frac{\gamma}{2}; \frac{3}{2}, 2 + \frac{\gamma}{2}, x\right)$ es una función hipergeométrica².

En la Fig. 4.6 se muestra el ajuste de la medición hecha para la muestra MCM 41, ya que solo con esta muestra se pudo medir un decaimiento más lento de la señal de absorción de oxígeno molecular. En la figura se muestra el ajuste con la solución de la ecuación de Fick modificada y se compara con un ajuste exponencial. La principal diferencia entre los dos ajustes se encuentra al final de la curva: con el ajuste exponencial la señal continua decayendo luego de los cuatro minutos, mientras que con la solución de la ecuación de Fick modificada, el decaimiento de la señal de absorción alcanza un estado de equilibrio a partir de los dos minutos, lo que indicaría que la señal de absorción de oxígeno molecular no llega a perderse por completo.

Con el modelo propuesto se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión efectivo $D = 50,59 \text{ mm}^2/\text{min}$ en el medio poroso. Según la teoría de difusión de gas en medios porosos este coeficiente de difusión efectivo es directamente proporcional a

²Una función hipergeométrica se define como $F(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(a_1)_n (a_2)_n \dots (a_p)_n x^n}{(b_1)_n (b_2)_n \dots (b_p)_n n!}$
Donde $(a)_n = a(a+1)(a+2) \dots (a+n-1)$.

la porosidad del material [59] y están relacionados por:

$$D = \frac{d \phi_V a}{\tau}, \quad (4.12)$$

donde d es el coeficiente de difusión en una fase gaseosa, ϕ_V es la porosidad, a es la constrictividad que se define como la razón entre el diámetro de la partícula y el tamaño del poro, y τ es la tortuosidad que se define como la razón entre la distancia recorrida por el gas y la longitud de la muestra. Se tomó como valores referenciales de tortuosidad los valores reportados por Barrande *et al.* [61] para materiales porosos de dióxido de silicio con porosidad de alrededor de 80 %, la tortuosidad está en el rango de 1.22 a 1.46. Tomando el diámetro de una molécula de nitrógeno igual a 0.109 nm, el tamaño de poro 2.3 nm, el coeficiente de difusión $d = 0.274 \text{ cm}^2/\text{s}$ entre nitrógeno y oxígeno molecular [62] y el rango de tortuosidad se estima que la porosidad de la muestra se encuentra entre 75.77 y 90.67 %. La porosidad que se había estimado con el método de la sección 4.2.3 para MCM 41 se encuentra dentro de este rango, con 76.12 %.

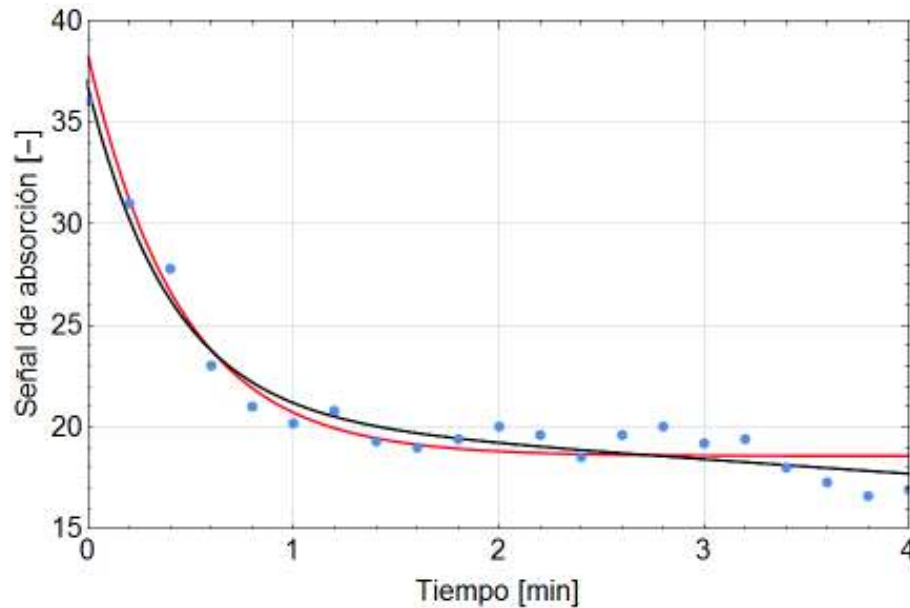


Figura 4.6: Ajustes del decaimiento de la señal de absorción al flujo de nitrógeno. Ajuste exponencial (en color negro) del decaimiento de la señal de absorción de oxígeno al ingresar el gas de nitrógeno, de la forma $c(t) = 20,52 + 16,12e^{-0,783t} - 0,71t$ con $\chi^2 = 0,94$ y (en color rojo) el ajuste con la solución de la ecuación de difusión de Fick modificada con $\chi^2 = 0,96$ para la muestra MCM 41.

4.4. Comparación de resultados con otras técnicas

Para comprobar los resultados obtenidos se utilizaron las técnicas de porosimetría SAXS, BET Y SEM que se describieron previamente en la sección 2.3.2. En el análisis BET se utilizó nitrógeno para los procesos de absorción y desorción y previamente se prepararon las muestras calentándolas a 100° durante 12 horas para eliminar contaminantes. Con esta técnica se midieron los tamaños de poro y porosidad y los resultados se resumen en las tablas 4.5 y 4.6. Con SAXS se pudo medir el tamaño de poro y la distancia entre centros de poros. La distribución de tamaños de poro se muestra en la Fig. 4.7, donde $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ es la variación del momento del rayo X. La muestra MCM 41, con menor tamaño de poro, presenta un pico con un mayor valor de Q y la muestra SBA 130, con mayor tamaño de poro, presenta un pico con el menor valor de Q entre las cuatro muestras. Para estimar la distribución del tamaño de poro, se procede a calcular los patrones de dispersión basados en la construcción de la muestra por análisis de reflectividad de rayos X. Los resultados se resumen en las tablas 4.5 y 4.6.

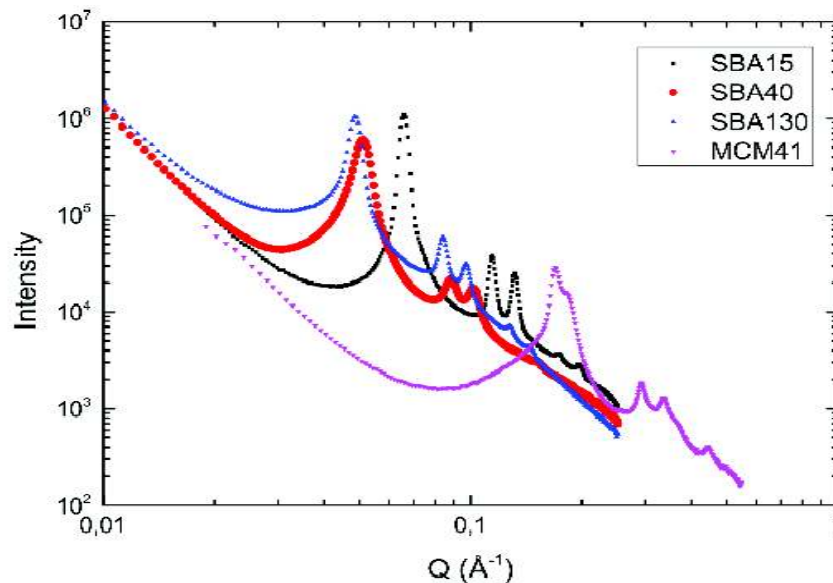


Figura 4.7: Análisis de la distribución de porosidad medido con SAXS.

Con la técnica de dispersión de rayos X se obtuvieron aproximadamente los mismos resultados que los que se obtuvieron con la técnica de adsorción de gas BET (la diferencia entre los valores de tamaño de poro es alrededor de 1 nm). Esto podría explicarse porque los principios de estas dos técnicas son completamente diferentes: la técnica de adsorción de gas proporciona la información de las distribuciones de tamaños de poros de tipo abierto solamente. Por otro lado, la técnica de rayos X

proporciona las distribuciones de tamaño de los poros de tipo abierto y cerrado.

El análisis con SEM (Fig. 4.8) muestra la estructura en la que las partículas del material se han agrupado, formando cavidades mayores del orden de 1 a 5 μm y los mesoporos se encuentran dentro de estos canales.

Los valores de tamaños de poro que se obtuvieron se encuentran de 3 a 4 nm por encima de los valores medidos con BET y SAXS. Esto se explicaría porque el método utilizado no puede distinguir entre macroporos y mesoporos, sino que se considera un tamaño promedio total de los poros, sin embargo, una gran ventaja es que se incluye en el promedio total el tamaño de los poros abiertos y cerrados.

Tabla 4.5: Diámetros de poros (d) calculados con las técnicas de porosimetría BET y SAXS.

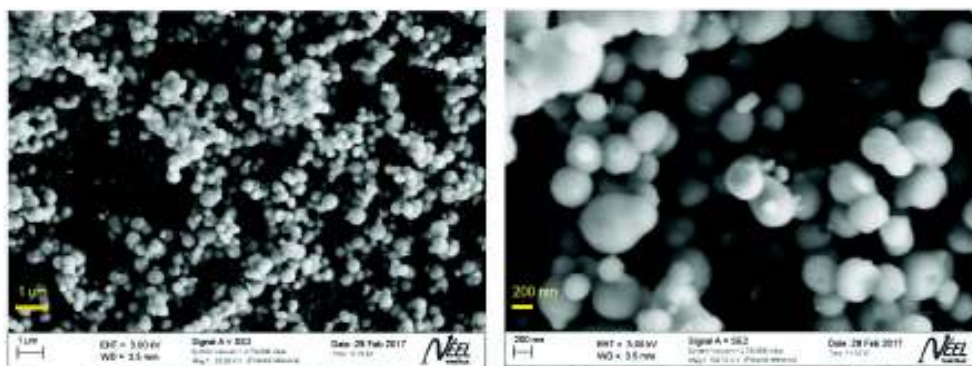
Muestra	d (exp.) [nm]	d (BET) [nm]	d (SAXS) [nm]
SBA 15	9.2 ± 0.5	5.25 ± 0.2	6.7 ± 0.2
SBA 40	9.7 ± 0.5	6.12 ± 0.2	7.5 ± 0.5
SBA 130	12.0 ± 0.6	8.78 ± 0.4	8.5 ± 0.5
MCM 41	6.1 ± 0.7	3.32 ± 0.4	2.3 ± 0.2

Los valores de porosidad, medidos con el método que se propone, se encuentran en un 8 a 10 % por debajo de los valores obtenidos con BET, pero en correspondencia con cada muestra (Tabla 4.6).

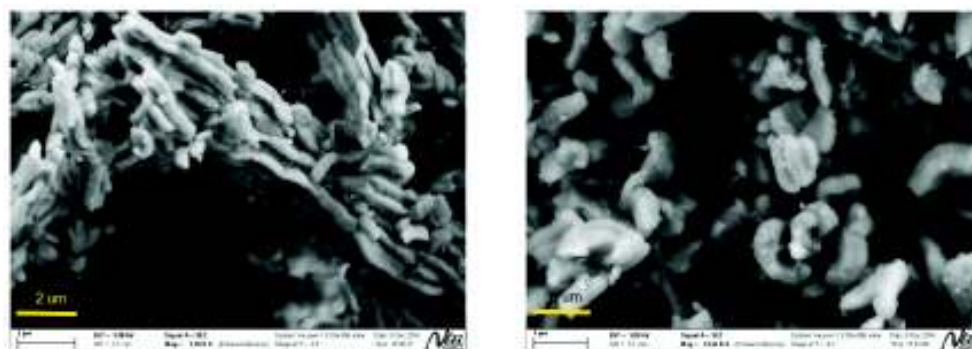
Tabla 4.6: Comparación de resultados de porosidad obtenidos con BET y distancia entre poros medida con SAXS.

Muestra	ϕ_V (exp.) [%]	ϕ_V (BET) [%]	Distancia entre poros (SAXS) [nm]
SBA 15	31.25	59.59	11.0 ± 0.2
SBA 40	50.99	41.27	14.1 ± 0.2
SBA 130	69.57	66.63	14.8 ± 0.2
MCM 41	76.12	84.13	4.3 ± 0.2

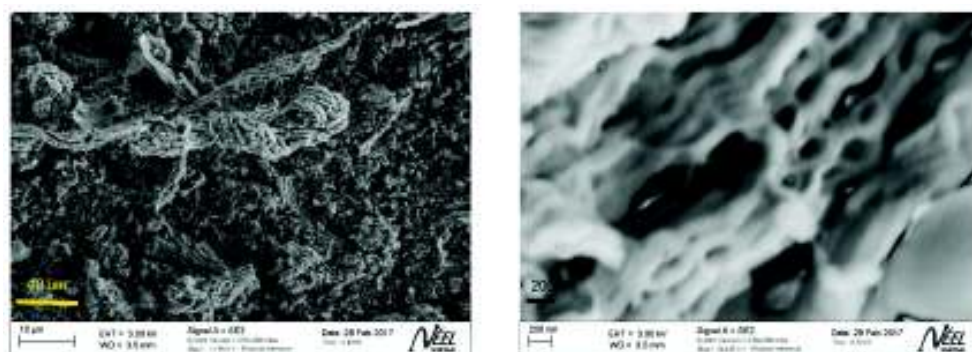
Se puede finalizar manifestando que, con el método propuesto para analizar las características porosas, se ha logrado obtener resultados muy próximos a los que se obtuvieron con otras técnicas presentadas, con la ventaja de analizar poros abiertos y cerrados. Además se estimaron índices de refracción efectivos para cada muestra, y se pudo estimar un coeficiente de difusión efectivo estudiando la dinámica de entrada y salida de gas y todo esto con un mínimo trabajo y tiempo para preparar la muestra y sin destruirla.



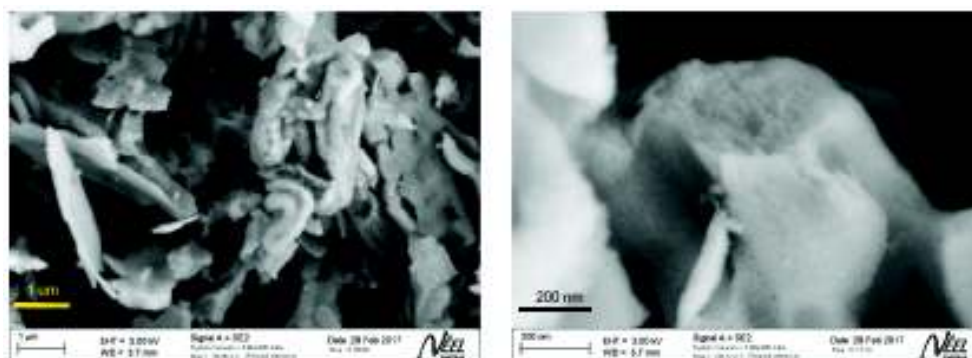
(a) MCM 41



(b) SBA 15



(c) SBA 40



(d) SBA 130

Figura 4.8: Imágenes de la estructura de las muestras obtenidas con microscopía electrónica de barrido.

Capítulo 5

Conclusiones

Los materiales mesoporosos han recibido gran atención en los últimos años, en especial los sílices mesoporosos como MCM 41 y SBA 15. Sin embargo, determinar sus características geométricas internas de porosidad y tamaño de poro continúa siendo un asunto no trivial. En este trabajo se propuso el uso de la espectroscopía láser de alta resolución, como un método alternativo rápido y no intrusivo para la estimación del tamaño de poro y porosidad. Las principales ventajas de este método son que requiere un mínimo trabajo en la preparación de la muestra, y los tamaños de poros a analizarse pueden ser desde micro a macroporos, además que el tiempo de análisis es menor y es de bajo costo en comparación a otras técnicas.

No obstante, descripciones fundamentales teóricas detalladas sobre cómo las colisiones de las moléculas de gas con las paredes de medios porosos alteran la forma de la línea espectroscópica todavía son muy escasas. Para poder determinar con mayor precisión las características porosas estimadas en este estudio, se necesita ciertamente una comprensión más profunda de la influencia del tamaño de poro y de la geometría en la forma de la línea espectroscópica dentro de los nanoporos.

El trabajo presentado en este estudio representa un paso inicial para la estimación del tamaño de poro predominante en una muestra, a través de la comprensión del ensanchamiento de las líneas de absorción debido a las colisiones con las paredes del material. Además de ser un problema de física fundamental interesante, los resultados demuestran que bajo presiones reducidas, es posible evaluar sensitivamente los tamaños de poro de materiales porosos de manera no intrusiva. Además, se ha observado que el ensanchamiento debido a las colisiones con las paredes ex-

hibe un comportamiento de tipo aditivo de los efectos de ensanchamiento Doppler y de presión. También se observó que la forma total de la línea ensanchada por colisión de la pared se ajusta claramente a un perfil de Voigt.

En este trabajo también se mostró la aplicación de los métodos combinados de *random walk* y GASMAS para el análisis de la porosidad. Los resultados de las mediciones muestran concordancia con el análisis hecho con BET, SAXS y SEM. Al mismo tiempo, se estimó un índice de refracción efectivo comprobando la relación no lineal con la porosidad física, según lo describe el modelo de Looyenga. Por lo tanto, una investigación más profunda sobre la porosidad puede ser bien realizada por el presente método, complementando con un análisis de tiempo de vuelo de fotones para la medición de la longitud de camino a través del material.

Con el método propuesto también se exploró la dinámica de entrada y salida de gas de nitrógeno en los poros. Analizando el decaimiento de la señal de absorción y controlando el flujo de gas y la presión, es posible además indagar en la distribución de tamaño de poros y superficie específica de medios micro, meso y macroporosos. Con el desarrollo de un modelo más detallado para el estudio de la forma del perfil espectral, relacionado con las características porosas de materiales, se prevé un impacto significativo en el campo de ciencia de materiales, en el análisis de materiales translúcidos porosos.

Bibliografía

- [1] Andersson M, Persson L, Sjöholm M, Svanberg S. Spectroscopic studies of wood-drying processes. *Opt. Exp.* 2006; 14: 3641-3653.
- [2] Persson L, Gao H, Sjöholm M, Svanberg S. Diode laser absorption spectroscopy for studies of gas exchange in fruits. *Opt. Laser Eng.* 2005; 44: 687-698.
- [3] Lewander M, Guan Z, Persson L, Olsson A, Svanberg S. Food monitoring based on diode laser gas spectroscopy. *Appl. Phys. B.* 2008; 93: 619-625.
- [4] Lundin P, Cocola L, Lewander M, Olsson A, Svanberg S. Non-intrusive headspace gas measurements by laser spectroscopy-Performance validation by a reference sensor. *J. Food Eng.* 2012; 111: 612-617.
- [5] Lewander M, Guan Z, Svanberg K, Svanberg S. Clinical system for non-invasive in situ monitoring of gases in the human paranasal sinuses. *Opt. Exp.* 2009; 17: 10849-10863.
- [6] Lindberg S, Lewander M, Svensson T, Siemund R, Svanberg K, Svanberg S. Method for studying gas composition in the human mastoid cavity by use of laser spectroscopy. *Ann. Oto. Rhinol. Laryn.* 2012; 121: 217-223.
- [7] Lewander M. Laser Absorption Spectroscopy of Gas in Scattering Media. PhD thesis, Lund Reports on atomic physics, Lund University. LRAP-424. 2010.
- [8] Angulo Y. Estudio de la medición relativa y absoluta de la concentración de oxígeno en medios dispersivos con la técnica GASMAS y aplicaciones. Tesis de grado. Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador. 2007.
- [9] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C, Everett J, Haynes H, Pernicone N. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 1994; 66(8): 1739-1758.

- [10] Wong P, Lucatorto T, De Graef M. *Methods in the physics of porous media* Vol. 35. 1ra ed. San Diego, CA: Academic Press; 1999.
- [11] Svensson T, Svanberg S. Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes. *Appl. Phys. B*. 2012; 110(2): 147-154.
- [12] Svanberg S. Optical analysis of trapped Gas. *Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy*. *Laser Phys*. 2010; 20(1): 68-77.
- [13] Wan Y, Zhao D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev*. 2007; 107(7): 2821-2860.
- [14] Kanellopoulos N. *Nanoporous materials: Advanced techniques for characterization, modeling, and processing*. 1ra ed. Florida: CRC Press; 2011.
- [15] Svensson T, Adolfsson E, Lewander M, Xu C, Svanberg S. Disordered, Strongly Scattering Porous Materials as Miniature Multipass Gas Cells. *Phys. Rev. Lett*. 2011; 107(14): 143901 1-5.
- [16] Rosi N, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D, Kim J, Yaghi O. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*. 2003; 300(5622): 1127-1129.
- [17] Svensson T, Shen Z. Laser spectroscopy of gas confined in nanoporous materials. *Appl. Phys. Lett*. 2010; 96: 021107 1-3.
- [18] Stein A, Melde B, Schrodin R. Hybrid Inorganic-Organic Mesoporous Silicates Nanoscopic Reactors Coming of Age. *Adv. Mater*. 2000; 12(19): 1403-1419.
- [19] Xu C, Lewander M, Engels S, Svensson T, Svanberg S. Wall-collision line broadening of molecular oxygen within nanoporous materials. *Phys. Rev. A*. 2011; 84: 042705 1-4.
- [20] Mei L, Somesfalean G, Svanberg S. Pathlength Determination For Gas In Scattering Media Absorption Spectroscopy. *Sensors*. 2014; 14.3: 3871-3890.
- [21] Bjorkwall C, Cassel-Engquist M. *Establishing a Diode Laser Absorption Spectroscopy Laboratory in Quito, Ecuador*. Master's Thesis, Escuela Politécnica Nacional, Lund Institute of Technology. Quito, Ecuador. 2005.
- [22] Pedrotti, F. y Pedrotti, S. *Introduction to Optics*. 2da ed. New Jersey: Pearson; 2006.

- [23] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 1*. New Jersey: Read Books; 2007.
- [24] Bohm A. *Quantum mechanics*. 2da ed. New York: Springer; 1986.
- [25] Sakurai J. *Modern Quantum Mechanics*. 2da ed. London: Pearson; 2010.
- [26] Demtroder W. *Laser Spectroscopy: Basic Principles Vol.1*. 3ra ed. Berlin: Springer-Verlag; 2003.
- [27] Turner D. High Resolution Molecular Photoelectron Spectroscopy. I. Fine Structure in the Spectra of Hydrogen and Oxygen. *Proceedings of the Royal Society of London, Mathematical and Physical Sciences*. 1968; 307(1488): 15-26.
- [28] Mei L, Svanberg S, Somesfalean G. Combined optical porosimetry and gas absorption spectroscopy in gas-filled porous media using diode-laser-based frequency domain photon migration. *Opt. Express*. 2012; 20: 16942-16954.
- [29] Avetisov V. High-sensitivity high-resolution diode laser spectroscopy in the near-infrared region. PhD thesis, Lund University, Lund Reports on Atomic Physics. LRAP 189. 1996.
- [30] Babcock H, Herzberg L. Fine structure of the red system of atmospheric oxygen bands. *Astrophys. J.* 1948; 108: 167-190.
- [31] Reid J, Mckellar A. Observation of $So(3)$ pure rotational quadrupole transition of H_2 with a tunable diode-laser. *Phys. Rev. A*. 1978; 18: 224-228.
- [32] Sigrist M, Bartlome R, Marinov J, Wachter H. Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes. *Appl. Phys. B*. 2008; 90: 289-300.
- [33] Svensson T. (2008). Pharmaceutical and biomedical applications of spectroscopy in the photon migration regime. Doctoral thesis, Lund University, Lund Reports on Atomic Physics. LRAP 392. 2008.
- [34] Sjolholm M, Somesfalean G, Alnis J, Andersson-Engels S, Svanberg S. Analysis of gas dispersed in scattering media. *Opt. Lett.* 2001; 26: 16-18.
- [35] Kruk M, Cao L. Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane. *Langmuir*. 2007; 23: 7247-7254.
- [36] Hamoudi S, Belkacemi K. Cubic mesoporous silica with tailored large pores. *Porous Mater.* 2004; 11: 47-54.

- [37] Allen T. Particle size measurement. 1ra ed. London: Chapman & Hall; 1999.
- [38] Guinier A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. University of Michigan: Wiley; 1955.
- [39] Bale H, Schmidt P. Small-angle X-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. *Phys. Rev. Lett.* 1984; 53: 596-599.
- [40] Reichelt R. Scanning electron microscopy. In *Science of microscopy*. New York: Springer; 2007.
- [41] Danos M, Geschwind S. Broadening of microwave absorption lines due to wall collisions. *Phys. Rev.* 1953; 91: 1159-1162.
- [42] Luijendijk S. The effect of wall collisions on the shape of microwave absorption lines. *J. Phys. B.* 1975; 8: 2995-3000.
- [43] Olivero J, Longbothum R. Empirical fits to the Voigt line width: A brief review. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1977; 17: 233-236.
- [44] Long D, Havey D, Okomura M, Miller C, Hodges J. O₂ A-band line parameters to support atmospheric remote sensing. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2010; 111: 2021-2036.
- [45] Mei L, Somesfalean G, Svanberg S. Light propagation in porous ceramics: porosity and optical property studies using tunable diode laser spectroscopy. *Appl. Phys. A.* 2014; 114: 393-400.
- [46] Bergman D. The dielectric constant of a composite material - A problem in classical physics. *Phys. Rep.* 1978; 43: 377-407.
- [47] Bruggeman D. Calculation of various physical constants of heterogeneous substances. I. Dielectric constants and conductivities of the isotropic substances. *Ann. Phys. Berlin.* 1935; 24: 636-664.
- [48] Garnett J. Colours in metal glasses and in metallic films. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 1904; 203: 385-420.
- [49] Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica.* 1965; 31: 401-406.

- [50] Díaz J. Repotenciamiento y optimización del funcionamiento de un equipo GASMAS y consideraciones estadísticas de la propagación de la luz en el medio en dependencia de la geometría de incidencia. Tesis de grado. Escuela Politécnica Nacional. Quito, Ecuador. 2016.
- [51] Meteoprog.co.il. [base de datos en internet]. METEOPROG.CO.IL: Weather in Quito. [consultado 30 de septiembre de 2017]. Disponible en <http://www.meteoprog.co.il/en/weather/QuitoEcu>.
- [52] Ida T, Ando M, Toraya H. Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *J. Appl. Crystallogr.* 2000; 33: 1311-1316.
- [53] Weiss G, Porra J, Masoliver J. The continuous-time random walk description of photon motion in an isotropic medium. *Optics Communications.* 1998; 146: 268-276.
- [54] Hoffman D, Karst O. The theory of the Rayleigh distribution and some of its applications. *J. of Ship Res.* 1975; 19(3): 172-191.
- [55] Rycroft C, Bazant M. Lecture 1: Introduction to Random Walks and Diffusion. Department of Mathematics, MIT. 2005.
- [56] Newnham D, Ballard J. Visible absorption cross sections and integrated absorption intensities of molecular oxygen (O₂ and O₄). *J. Geophys. Res.* 1998; 103(22): 28801-28816.
- [57] Proakis J, Manolakis D. *Digital Signal Processing: Principles, Algorithms and Applications.* New York: Macmillan Publishing Company; 1992.
- [58] Svensson T, Lewander M, Svanberg S. Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: wall collision line broadening and gas diffusion dynamics. *Opt. Express.* 2010; 18(16): 16460-16473.
- [59] Mehrer H. *Diffusion in solids.* Berlin: Springer; 2007.
- [60] Evans R, Watson G. Gaseous diffusion in porous media at uniform pressure. *J. Chem. Phys.* 1961; 35(6): 2076-2083.
- [61] Barrande M, Bouchet R, Denoyel R. Tortuosity of porous particles. *Anal. Chem.* 2007; 79: 9115-9121.

[62] Cornell Composting resources [base de datos en internet]. New York: Cornell University; 1996 [consultado 30 de septiembre de 2017]. Disponible en <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.air.html#2>.

Anexo A

Código del ajuste de pseudo-Voigt en Mathematica

Lo siguiente fue desarrollado en base al trabajo presentado por T. Ida, M. Ando, and H. Toraya, J. Applied Crystal. 33, 1311-1316 (2000), en en cual se añaden dos funciones adicionales que poseen una forma intermedia entre las funciones gaussiana y lorentziana: una irracional y una función secante hiperbólica cuadrada.

Tabla de coeficientes polinomiales optimizados:

```
parameters = Import["C:/Users/Andrés/Desktop/Tesis/PVoigt parameters Ida.txt", "Table"];
```

```
parameters//TableForm
```

i	ai	bi	ci	di	fi	gi	hi
0	0,66	-0,42179	1,19913	1,10186	-0,30165	0,25437	1,01579
1	0,15021	-1,25693	1,43021	-0,47745	-1,38927	-0,14107	1,50429
2	-1,24984	10,3	-15,3633	-0,68688	9,3155	3,23653	-9,21815
3	4,74052	-23,4565	47,0607	2,76622	-24,1074	-11,0922	23,5972
4	-9,48291	29,1416	-73,6182	-4,55466	34,9649	22,1054	-39,7113
5	8,48252	-16,5045	57,9256	4,05475	-21,1886	-24,1241	32,8302
6	-2,95553	3,19974	-17,8061	-1,26571	3,7029	9,76947	-10,0214

$$\text{rho}[\text{Wg_}, \text{Wl_}] := \frac{\text{Wl}}{\text{Wg} + \text{Wl}};$$

$$\text{wg}[\text{rho_}] := 1 - \text{rho} \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[2]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{wl}[\text{rho_}] := 1 - (1 - \text{rho}) \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[3]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{wi}[\text{rho_}] := \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[4]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{wp}[\text{rho_}] := \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[5]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{nl}[\text{rho_}] := \text{rho} \left(1 + (1 - \text{rho}) \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[6]] \text{rho}^{i-2} \right)$$

$$\text{ni}[\text{rho_}] := \text{rho} (1 - \text{rho}) \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[7]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{np}[\text{rho_}] := \text{rho} (1 - \text{rho}) \sum_{i=2}^{\text{Length}[\text{parameters}]} \text{parameters}[[i]][[8]] \text{rho}^{i-2}$$

$$\text{Plot}[\{\text{nl}[\text{ro}], \text{ni}[\text{ro}], \text{np}[\text{ro}]\}, \{\text{ro}, 0, 1\}];$$

$$\text{Plot}[\{\text{wg}[\text{ro}], \text{wl}[\text{ro}], \text{wi}[\text{ro}], \text{wp}[\text{ro}]\}, \{\text{ro}, 0, 1\}];$$

Esta es la función de pseudo-Voigt que incluye cuatro partes. Las definiciones ya implementadas anteriormente son: la razón $\text{Wl}/(\text{Wl} + \text{Wg})$, donde Wl y Wg son los anchos de las componentes gaussianas y lorentzianas. Los pesos ng , nl , ni , y np ($\text{ng} + \text{nl} + \text{ni} + \text{np} = 1$) se definen en base a relaciones polinómicas cuyos coeficientes ya han sido obtenidos en base a mejores ajustes. De la misma manera los anchos correspondientes a las cuatro funciones wg , wl , wi , y wp han sido determinados. El parámetro fa es un factor de normalización y xc es el centro del pico.

$$\text{PVoigtMod}[\text{x_}, \text{xc_}, \text{ro_}, \text{fa_}, \text{A_}, \text{b_}] :=$$

$$\text{Block}[\{\text{nl} = \text{nl}[\text{ro}], \text{ni} = \text{ni}[\text{ro}], \text{np} = \text{np}[\text{ro}], \text{wg} = \text{wg}[\text{ro}], \text{wl} = \text{wl}[\text{ro}], \text{wi} = \text{wi}[\text{ro}],$$

$$\text{wp} = \text{wp}[\text{ro}]\},$$

$$\frac{\text{A}}{\text{fa}} \left((1 - \text{nl} - \text{ni} - \text{np}) \frac{\sqrt{4\text{Log}[2]}}{\sqrt{\pi\text{wg}}} e^{-\frac{4\text{Log}[2](\text{x}-\text{xc})^2}{\text{fa}^2\text{wg}^2}} + \text{nl} \frac{2}{\pi \text{wl}} \left(1 + \frac{4(\text{x}-\text{xc})^2}{\text{fa}^2\text{wl}^2} \right)^{-1} +$$

$$\text{ni} \frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{2\text{wi}} \left(1 + \left(\frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{\text{fa}} \right)^2 \left(\frac{\text{x}-\text{xc}}{\text{wi}} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}} +$$

$$\text{np} \frac{2\text{Log}[\sqrt{2}+1]}{2\text{wp}} \text{Sech} \left[\frac{2\text{Log}[\sqrt{2}+1]}{\text{fa}} \frac{\text{x}-\text{xc}}{\text{wp}} \right]^2 \right) + \text{b}$$

Ésta es la primera derivada de la función de pseudo-Voigt: $\text{PVoigtMod}[\text{x}, \text{xc}, \text{ro}, \text{fa}, \text{A}, \text{b}]$

$$\text{Der1PVoigtMod}[\text{x_}, \text{xc_}, \text{ro_}, \text{fa_}, \text{A_}] :=$$

$$\text{Block}[\{\text{nl} = \text{nl}[\text{ro}], \text{ni} = \text{ni}[\text{ro}], \text{np} = \text{np}[\text{ro}], \text{wg} = \text{wg}[\text{ro}], \text{wl} = \text{wl}[\text{ro}], \text{wi} = \text{wi}[\text{ro}],$$

$$\begin{aligned}
& \text{wp} = \text{wp}[\text{ro}], \\
& \frac{A}{fa} \left((1 - \text{nl} - \text{ni} - \text{np}) \frac{\sqrt{4\text{Log}[2]}}{\sqrt{\pi\text{wg}}} \left(-\frac{2^{3-\frac{4(x-xc)^2}{fa^2\text{wg}^2}} (x-xc)\text{Log}[2]}{fa^2\text{wg}^2} \right) + \right. \\
& \left. \text{nl} \frac{2}{\pi \text{wl}} \left(-\frac{8fa^2\text{wl}^2(x-xc)}{(fa^2\text{wl}^2+4(x-xc)^2)^2} \right) + \text{ni} \frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{2 \text{wi}} \left(-\frac{12(-1+2^{2/3})(x-xc)}{fa^2\text{wi}^2 \left(1 + \frac{4(-1+2^{2/3})(x-xc)^2}{fa^2\text{wi}^2} \right)^{5/2}} \right) + \right. \\
& \left. \left. \text{np} \frac{2\text{Log}[\sqrt{2}+1]}{2\text{wp}} \left(-\frac{2\text{Log}[1+\sqrt{2}]\text{Sech}\left[\frac{2(x-xc)\text{Log}[1+\sqrt{2}]}{fawp}\right]\text{Tanh}\left[\frac{2(x-xc)\text{Log}[1+\sqrt{2}]}{fawp}\right]}{fawp} \right) \right) \right) \right]
\end{aligned}$$

y su gráfica,

`Plot[Der1PVoigtMod[x, 2, 0, 5, 2, 1], {x, -2, 6}];`

`Der2PVoigtMod[x_, xc_, ro_, fa_, A_, b_, c_] :=`

`Block[{nl = nl[ro], ni = ni[ro], np = np[ro], wg = wg[ro], wl = wl[ro], wi = wi[ro],`

`wp = wp[ro]},`

$$\begin{aligned}
& \frac{A}{fa} \left((1 - \text{nl} - \text{ni} - \text{np}) \frac{\sqrt{4\text{Log}[2]}}{\sqrt{\pi\text{wg}}} \frac{2^{3-\frac{4(x-xc)^2}{fa^2\text{wg}^2}} \text{Log}[2] (-fa^2\text{wg}^2+8(x-xc)^2\text{Log}[2])}{fa^4\text{wg}^4} + \right. \\
& \left. \text{nl} \frac{2}{\pi \text{wl}} - \frac{8fa^2\text{wl}^2(fa^2\text{wl}^2-12(x-xc)^2)}{(fa^2\text{wl}^2+4(x-xc)^2)^3} + \right. \\
& \left. \text{ni} \frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{2 \text{wi}} \frac{12(-1+2^{2/3})fa^2\text{wi}^2(-fa^2\text{wi}^2+16(-1+2^{2/3})(x-xc)^2)}{(fa^2\text{wi}^2+4(-1+2^{2/3})(x-xc)^2)^3 \sqrt{1+\frac{4(-1+2^{2/3})(x-xc)^2}{fa^2\text{wi}^2}}} + \right. \\
& \left. \left. \text{np} \frac{2\text{Log}[\sqrt{2}+1]}{2\text{wp}} \frac{2 \left(-3 + \text{Cosh}\left[\frac{4(x-xc)\text{Log}[1+\sqrt{2}]}{fawp}\right] \right) \text{Log}[1+\sqrt{2}]^2 \text{Sech}\left[\frac{2(x-xc)\text{Log}[1+\sqrt{2}]}{fawp}\right]^3}{fa^2\text{wp}^2} \right) \right) + \right. \\
& \left. b - 0,1 + cx \right]
\end{aligned}$$

Aquí se define una forma general para obtener la n-ésima derivada de la función de pseudo-Voigt.

`DerivPVoigtMod[x_, xc_, ro_, fa_, A_, order_, b_, k_] :=`

`Block[{nl = nl[ro], ni = ni[ro], np = np[ro], fu, wg = wg[ro], wl = wl[ro], wi = wi[ro],`
`wp = wp[ro], f1 = D` $\left[e^{-\frac{4\text{Log}[2](z-xc)^2}{fa^2\text{wg}^2}}, \{z, \text{order}\} \right]$, `f2 = D` $\left[\left(1 + \frac{4(z-xc)^2}{fa^2\text{wl}^2} \right)^{-1}, \{z, \text{order}\} \right]$,

`f3 = D` $\left[\left(1 + \left(\frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{fa} \right)^2 \left(\frac{z-xc}{wi} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}}, \{z, \text{order}\} \right]$,

$$f4 = D \left[\text{Sech} \left[\frac{2 \text{Log}[\sqrt{2}+1]}{fa} \frac{z-xc}{wp} \right]^2, \{z, \text{order}\} \right],$$

$$kx + b + \frac{A}{fa} \left((1 - nl - ni - np) \frac{\sqrt{4 \text{Log}[2]}}{\sqrt{\pi wg}} f1 + nl \frac{2}{\pi wi} f2 + ni \frac{2\sqrt{2^{\frac{2}{3}}-1}}{2 wi} f3 + np \frac{2 \text{Log}[\sqrt{2}+1]}{2 wp} f4 \right) /.$$

$z \rightarrow x]$

DerivPVoigtMod[x, xc, ro, fa, A, 2, b, k];

y sus gráficas:

Plot[{PVoigtMod[x, 2, 0, 5, 2, 1, 0], DerivPVoigtMod[x, 2, 0, 5, 2, 1, 1, 0, 0],

DerivPVoigtMod[x, 2, 0, 5, 2, -1, 2, 0, -0,05],

DerivPVoigtMod[x, 2, 0, 5, 2, -1, 3, 0, -0,05]}, {x, -2, 6}, PlotRange → All];

Importar el archivo de texto que contiene los datos para el ajuste:

```
ReadFileGSM[filename_]:=Block[{str1 = OpenRead[filename], nperf = {}, mnramp, mxramp},
Find[str1, "****End_of_Header****"];
Find[str1, "Comment"];
Do[nperf = Append[nperf, SetAccuracy[Read[str1, {Number, Number, Number, Number}], 12]],
{500}];
Close[str1];
mnramp = Position[nperf[[All, 2]], Min[nperf[[All, 2]]]][[1, 1]];
mxramp = Max[{Max[Position[nperf[[All, 2]], Max[nperf[[All, 2]]]], mnramp + 360}];
Print["inicio rampa = ", mnramp, " fin rampa= ", mxramp, " los maximos: ",
Position[nperf[[All, 2]], Max[nperf[[All, 2]]]];
Return[Thread[{Take[nperf, {mnramp, mxramp}][[All, 1]] - Floor[nperf[[1, 1]],
Take[nperf, {mnramp, mxramp}][[All, 2]], Take[nperf, {mnramp, mxramp}][[All, 4]]}]]];
nper = Import["C:/Users/Desktop/escala_sba15_3.txt", "Table"][[All, {1, 2, 3}]];
ListPlot[{Thread[{nper[[All, 1]], nper[[All, 2]]}],
Thread[{nper[[All, 1]], nper[[All, 3]]}], Joined → True, Frame → True,
PlotRange → All, GridLines → Automatic]
```

```

gsmperfil = Thread[{nper[[All, 1]], nper[[All, 3]]};
sgndir = Thread[{nper[[All, 1]], nper[[All, 2]]};
mp = Position[gsmperfil[[All, 2]], Max[gsmperfil[[All, 2]]][[1, 1]]

```

```
TableForm[gsmperfil];
```

```
spec2 = ListPlot[gsmperfil, PlotRange → All];
```

Se realiza el ajuste con la segunda derivada de función de pseudo-Voigt ya implementada:

```

mifit = NonlinearModelFit[gsmperfil, Der2PVoigtMod[x, xc, ro, fa, A, 0, c],
{{xc, gsmperfil[[mp, 1]]}, {ro, 3}, {fa, 0,028}, {A, 2}, {c, 0,01}}, {x},
MaxIterations → 3000, AccuracyGoal → 25]

```

Se muestra los parámetros obtenidos con el mejor ajuste:

```

BFP = NonlinearModelFit[gsmperfil, Der2PVoigtMod[x, xc, ro, fa, A, 0, c],
{{xc, gsmperfil[[mp, 1]]}, {ro, 3}, {fa, 0,028}, {A, 2}, {c, 0,01}}, x,
MaxIterations → 3000, AccuracyGoal → 25][ToString[BestFitParameters]]

```

```
Normal[mifit]/.x → BFP[[1, 2]]
```

Se encuentran los mínimos de la función para calcular el ancho del pico y sus gráficas:

```
MinD = FindMinimum[Normal[mifit], {x, (1 - 0,5)BFP[[1, 2]]}, MaxIterations → 3000]
```

```
MinL = FindMinimum[Normal[mifit], {x, (1 + 0,3)BFP[[1, 2]]}, MaxIterations → 3000]
```

```
derlim = N[Min[nper[[All, 1]]], 3]; izqlim = N[Max[nper[[All, 1]]], 3];
```

```
spfit = Plot[Normal[mifit], {x, derlim, izqlim}, PlotStyle → {Red}, PlotRange → All]
```

```
Show[spfit, spec2, PlotRange → All, Frame → True, FrameStyle → Directive[18, Black],
```

```
ImageSize->Large, GridLines → Automatic,
```

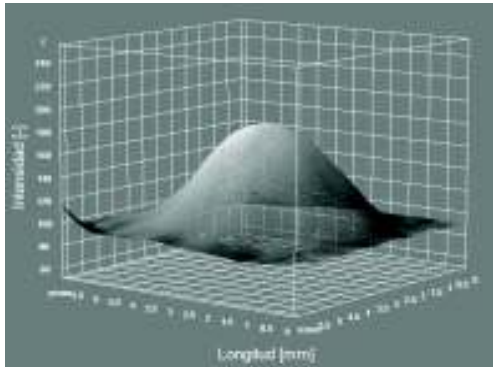
```
FrameLabel → {"Variación de frecuencia [GHz]", "Señal de absorción WMS [-]"}]
```


Anexo B

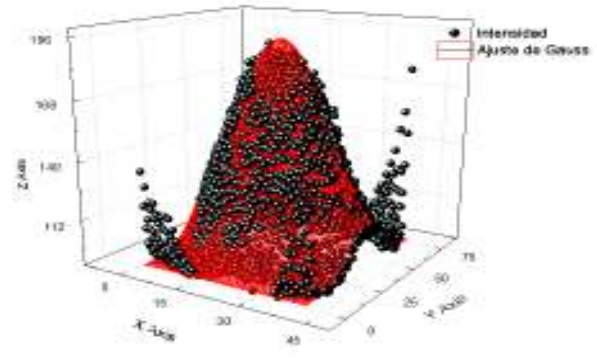
Ajustes de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar las muestras.

Gráficas de intensidades que marca la luz láser al atravesar las muestras, realizadas para el cálculo de las longitudes de camino recorrido por la luz a través de las muestras.

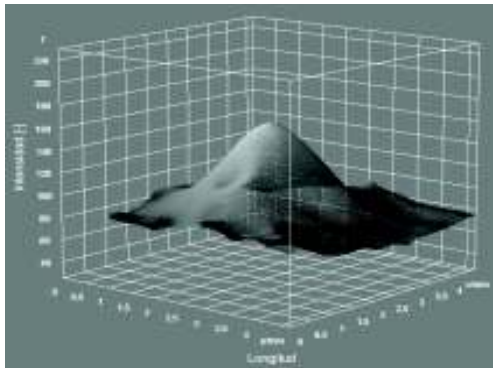
Se incluye tanto las intensidades analizadas en el programa *Image J* y el ajuste gaussiano realizado en el programa *OriginLab*, con láseres de 735 y 532 nm.



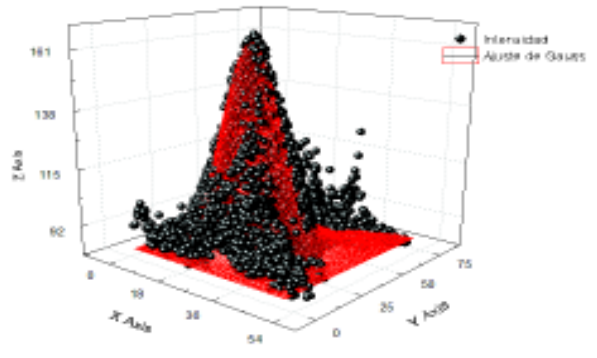
(a) MCM 41 (735 nm)



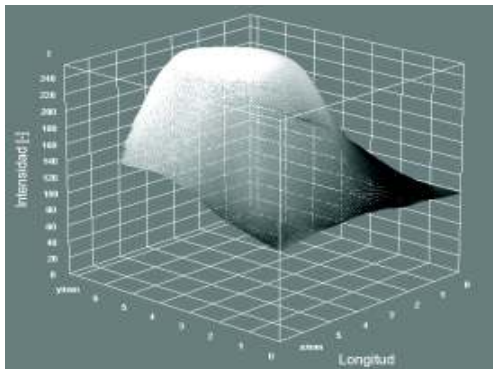
(b) Ajuste de Gauss



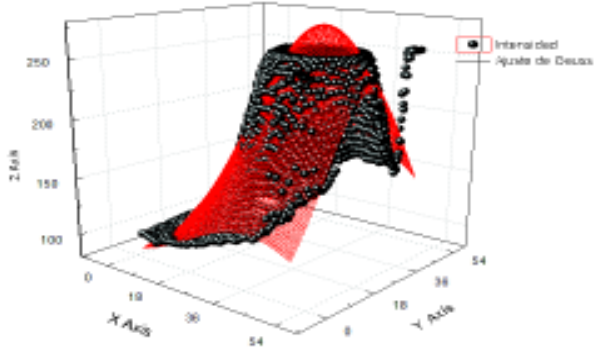
(c) MCM 41 (532 nm)



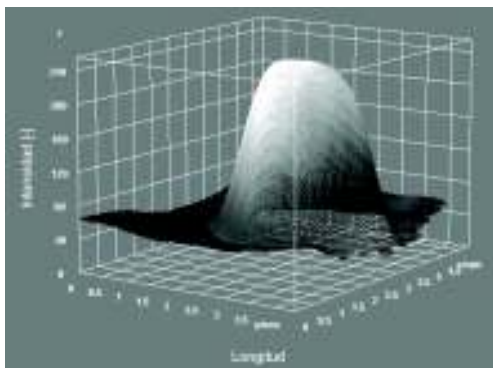
(d) Ajuste de Gauss



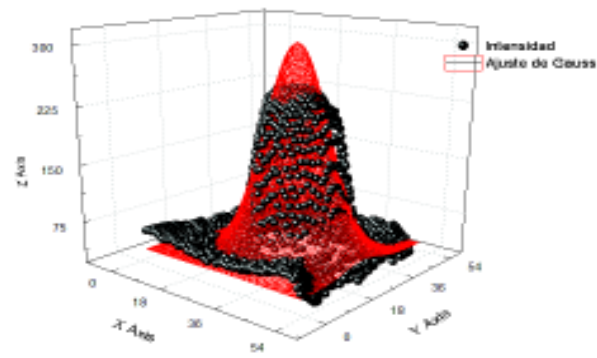
(e) SBA 15 (735 nm)



(f) Ajuste de Gauss

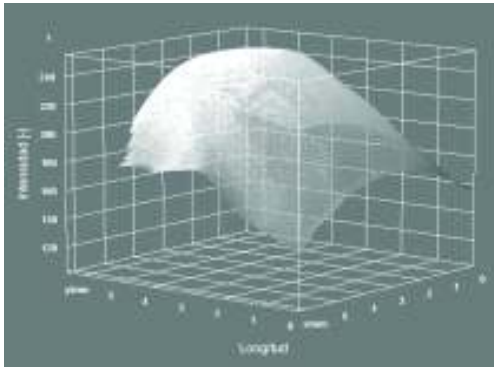


(g) SBA 15 (532 nm)

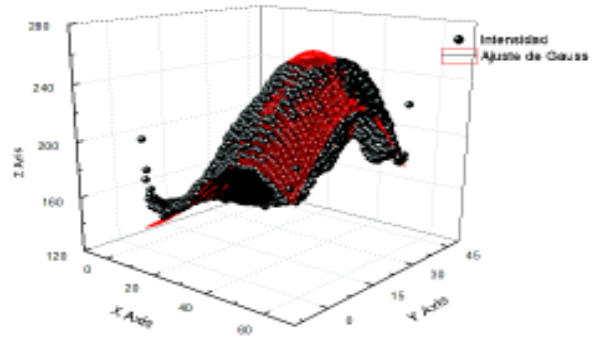


(h) Ajuste de Gauss

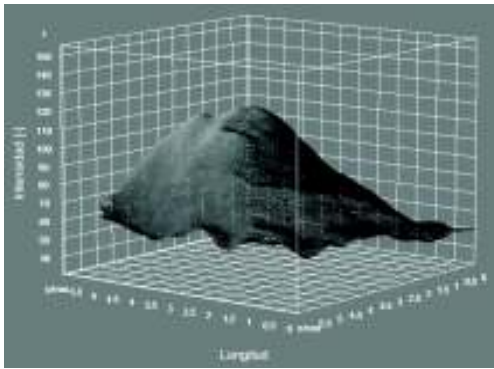
Figura B.1: Análisis de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar la muestra. (a) Perfil de intensidad de la transmisión de luz láser. (b) Ajuste gaussiano de este perfil de intensidad.



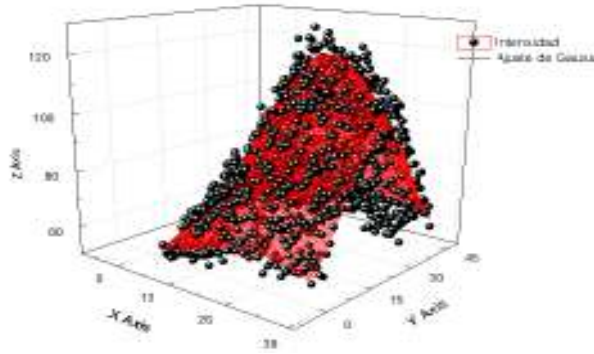
(a) SBA 40 (735 nm)



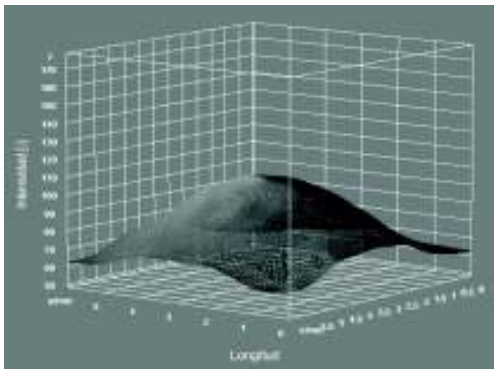
(b) Ajuste de Gauss



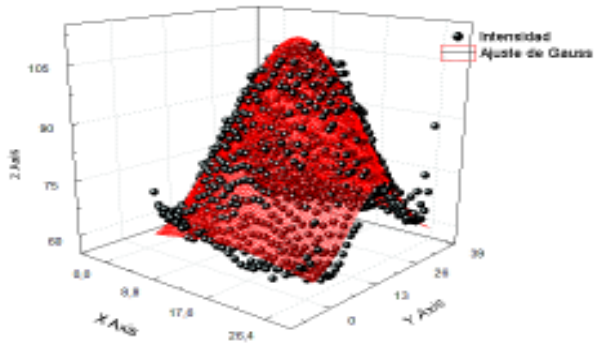
(c) SBA 40 (532 nm)



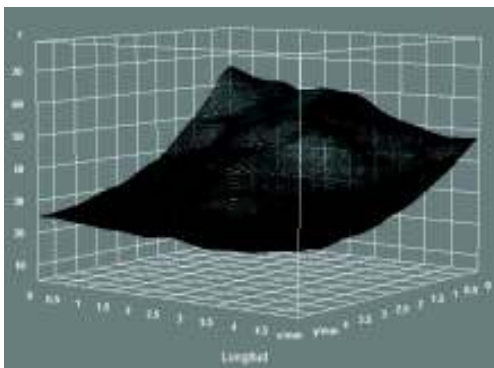
(d) Ajuste de Gauss



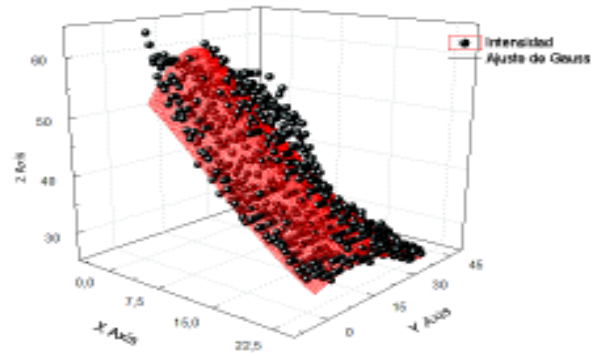
(e) SBA 130 (735 nm)



(f) Ajuste de Gauss



(g) SBA 130 (532 nm)



(h) Ajuste de Gauss

Figura B.2: Análisis de la intensidad de la marca que deja la luz al atravesar la muestra. (a) Perfil de intensidad de la transmisión de luz láser. (b) Ajuste gaussiano de este perfil de intensidad.