

Seguimiento de una reacción fotocatalítica modelo expuesta a la propagación de la superposición de dos vórtices ópticos con momento angular orbital entero definido y opuesto, por medio de espectroscopía UV-VIS

Carlos Fernando Díaz Meza^{1,*}, Diego Fernando Motta Nieto², Yezid Torres Moreno¹, Fernando Martínez Ortega²

¹ Grupo de Investigación en Óptica y Tratamiento de Señales, GOTS, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

² Centro de Investigación en Catálisis, CICAT, Universidad Industrial de Santander, UIS, Bucaramanga, Colombia

Resumen

El presente artículo realiza un análisis espectral de un conjunto de ensayos efectuados sobre una reacción fotocatalítica modelo basada en la actividad de fenol disuelto en agua con óxido de titanio dopado como catalizador e irradiada con un haz de luz coherente, cuyo frente de onda corresponde a la superposición de dos vórtices ópticos con momento angular orbital entero definido de sentido opuesto.

Como primera instancia se describe la arquitectura opto-electro-química empleada en el estudio, luego se selecciona por medio de un barrido discreto de haces propagados de 405 y 450 nm, la longitud de onda adecuada para proyectar los vórtices ópticos sobre la muestra. Por último se realiza el tratamiento y análisis de las señales adquiridas a través de espectrofotometría UV de las muestras irradiadas con las distribuciones espaciales de luz de interés controladas por un holograma generado por computador. © 2018. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

Palabras clave: Superposición; Momento Angular Orbital; Fotocatálisis; Absorbancia.

Monitoring of a photocatalytic reaction pattern exposed to the propagation of the superposition of two optical vortices with defined and opposite orbital angular momentum, by UV-VIS spectroscopy

Abstract

This paper presents a spectral analysis of tests performed on a photocatalytic model reaction based on phenol activity diluted in water with doped titanium oxide using as catalyst and irradiated with a coherent beam of light, whose wave front is the superposition of the optical vortices with integer orbital angular momentum opposite.

Primarily, the architecture of the system optoelectronics and chemistry related is described, then is selected by discrete test of beams propagated the appropriate wavelength (405 and 450 nm) to project optical vortices over the sample. Finally, the processing and analysis of the signals acquired by a spectrophotometry UV, corresponding to the samples irradiated with the controlled spatial distributions of light by hologram generated computer. © 2018. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.

Key Words: Superposition; Orbital Angular Momentum of Light; Photocatalysis; Absorbance.

Introducción

En la actualidad es reconocida la trayectoria y el impacto que tienen los procesos relacionados con la fotoquímica y la fotocatalisis inducida por láser; trabajos que se registran en la década de los sesenta como los realizados por (Tiffany, *et al.*, 1967, 1968), donde se evidencia la bromación de compuestos fluorocarbonados y en años posteriores como (Whetten, *et al.*, 1982) y (Fu, *et al.*, 1984), donde se desencadenan reacciones de isomerización de olefinas con conglomerados organometálicos en fase gaseosa y líquida, demuestran ventajas en cuanto a la selectividad, activación de moléculas y cantidad de transformaciones de los agregados químicos según la energía absorbida en forma luz coherente y térmica.

Desde entonces se han expandido los procedimientos con vista al desarrollo de soluciones en diversos sectores tales como el petroquímico, energético y ambiental entre otros. Experimentos publicados por (Gonda, *et al.*, 2004, 2009), describen una gama de fotosensibilizadores, compuestos y la arquitectura de un fotorreactor, enfocados a la conversión de metano en metanol, la separación de hidrógeno a partir de una molécula de agua, la degradación de fenol y la purificación de microorganismos E-coli presentes en aguas residuales.

*Correspondencia:

Carlos Fernando Díaz Meza, marck177@hotmail.com

Recibido: 7 de febrero de 2018

Aceptado: 25 de junio de 2018

Editor: Román Castañeda Sepúlveda

Por su parte el momento angular orbital como propiedad física presente en las dinámicas rotacionales de los frentes de onda electromagnéticos en el rango del visible, ha sido aprovechada en pinzas ópticas para rotar y trasladar nano partículas, átomos o moléculas (Andrews, 2008) y (Xavier, et al., 2012), lo cual evidencia que las singularidades insertadas en la estructura de un haz de luz producen efectos opto mecánicos, que por el momento se efectúan a nivel de demostraciones científicas o académicas.

Basado en lo anterior y teniendo en cuenta el impacto que ha tenido la variable física, es posible sugerir entonces que dicha configuración espacial de luz, también tiene el potencial de transferir su cantidad de movimiento sobre soluciones ampliamente estudiadas y trabajadas en el campo de la fotocatalisis, por ende el presente documento expone una arquitectura optoelectrónica, el conjunto de procedimientos y el análisis de los resultados concernientes al efecto de la proyección incidente de la distribución espacial de luz de interés en la fotoactividad de fenol.

Sistema optoelectrónico y químico. Las arquitecturas destinadas a la fotorreacción expuestas por (Okada, et al., 2013) y (Gondal, et al., 2003), son las disposiciones más sencillas en cuanto a la cantidad de elementos implementados y caminos ópticos. Una variante para el diseño del presente estudio consiste en incluir una matriz de cristal líquido controlada por computador inmediatamente después de la fuente de radiación coherente, con el fin de desplegar los hologramas generados e insertar la dislocación de fase en el frente de onda incidente, el cual posteriormente es difractado en diversos órdenes.

En síntesis el sistema optoelectrónico - fotocatalítico computacional empleado en el presente estudio, consiste en una fuente de luz coherente no polarizada, tipo diodo láser de 405 o 450 nm, con densidades de potencia de 80 y 200 mw/cm² respectivamente, ambas fabricadas por Huanic Corporation, un modulador espacial de luz (MEL) LC2002, seguido de una celda translúcida para la reserva y exposición de los sustratos químicos a las distintas distribuciones espaciales de luz y un agitador magnético encargado de garantizar la homogeneidad de las soluciones tal como se muestra en la figura suplementaria 1S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2780> y en la la figura suplementaria 2S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2781>. Por ultimo el producto final del experimento es llevado a un espectrofotometro UV Hewlett Packard 8453 para el analisis de la respuesta de absorbancia comprendida entre los 180 y 300 nm.

Las dimensiones del reactor se consideran de 8 cm de diámetro interno y de 10 cm de altura para el espacio útil de reacción. Por otra parte, los puertos del reactor se seleccionan con rosca 14 (puertos para una posible entrada y salida de gas) y rosca 18 (puerto para toma de muestra) para acople de tapones y elementos externos.

Reacción modelo

La reacción modelo corresponde a la fotoactividad del fenol contenido en agua, la cual ha demostrado ser sensible ante fuentes de luz en el visible y en un reactor análogo al empleado por (Gondal, et al., 2005).

Sin embargo para seleccionar cuál de las longitudes de onda comprendidas entre 405 y 450 nm bajo la proyección de su modo fundamental, proporciona la mayor actividad incorporando por separado los fotocatalizadores TiO₂ dopado con nitrógeno, puro, WO₃ estándar y nano estructurado en la solución química; se efectúan una serie de ensayos con la misma sustancia del fotocatalizador, solvente y reactivo medida en unidades de masa o de volumen, bajo la cual no se presenta apantallamiento y cuyas cantidades se relacionan en la tabla 1.

Para el caso de los sólidos puros no se evidencia actividad fotocatalítica ante las dos fuentes lumínicas, según queda expresado en los espectros UV de seguimiento de reacción, donde el pico de control de 238 nm se mantiene inalterable antes y después de someter la matriz solución/ catalizador al efecto de la radiación, tal como se evidencia en las figuras suplementarias 3S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2782> y 4S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2783>

Si bien para la soluciones mezcladas con TIO₂ puro, WO₃ estándar y nano estructurado no se aprecia dinámica alguna en el periodo de tiempo establecido bajo ninguna de las longitudes de onda irradiadas, si se presenta variación en la absorbancia del conglomerado cuando a este le es incorporado NTIO₂, causando el cambio de la pendiente presentada en el rango de 210 y 230 nm, al igual que se observa el desplazamiento en la amplitud del valle comprendido en las longitudes de onda entre 234 y 250 nm del eje de las abscisas, tal como se puede apreciar en los espectros de las figuras suplementarias 5S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2784> y 6S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2785>.

Proyección de la superposición de vórtices ópticos con momento angular orbital entero de sentido opuesto

La modulación del holograma modificado de Lohman expuesta en la ecuación (3) y producto de la multiplicación

Tabla 1. Relación de cantidades de los precursores de la reacción.

Elemento	Cantidad
Catalizador	30 miligramos
Agua (Solvente)	142 mililitros
Fenol (Reactivo)	42 miligramos
Concentración molar de la solución	0,003 M
Concentración en ppm de solución	293 pmm

de una expresión matemática cosenoidal con la función de transmitancia expresada en (1), genera la superposición de vórtices ópticos portadores de momento angular orbital entero o fraccional de sentido opuesto (Díaz, *et al.*, 2016).

$$T(x, y) = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1^n}{n^2 - 0,5^2} \left[\text{sen} \left(\frac{2n\pi x}{d} + m\varphi(x, y) \right) \right. \quad (1)$$

$$\left. + j2 \cos \left(\frac{2n\pi x}{d} + m\varphi(x, y) \right) \right]$$

$$\varphi(x, y) = \tan^{-1}[y/x] \quad (2)$$

$$T_2(x, y) = T_1(x, y) \cdot \cos(2\pi x/d) \quad (3)$$

donde en (1), n se describe como la cantidad de órdenes de difracción, d el paso interfranja del holograma y m el índice acimutal que le inserta la carga topológica al vórtice. En la figura suplementaria 7S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2786>, es posible apreciar tanto teórica como experimentalmente, el frente onda resultante de la difracción del modo fundamental que incide sobre la función de transmitancia expresada en (3), donde se representa la distribución espacial de luz relacionada a la superposición de los vórtices con momento angular orbital de sentido opuesto.

Ahora, el procedimiento consiste en irradiar sobre la solución química, los frentes de onda difractados por el holograma en cuestión, que portan las cargas topológicas superpuestas de ± 0 , ± 5 , ± 10 , ± 15 y ± 20 .

Las figuras 1 y 2, y las figuras suplementarias 8S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2787> y 9S, <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2788>, presentan los cambios de la absorbancia localizados en los 238 nm de la respuesta de espectrofotometría UV de la reacción, debido a la propagación de los modos superpuestos en longitudes de onda de 450 y 405 nm, durante media hora en intervalos de diez minutos respectivamente:

Con el fin de cuantificar la actividad de la reacción con respecto a los momentos proyectados se realiza una diferencia de absorbancias ($Dif\ Abs(238nm)$) en el mínimo del valle ubicado en los 238 nm, entre cada uno de los minutos 10, 20 y 30, con la línea del blanco correspondiente al minuto cero. El valle a los 238 nm es característico del espectro UV-VIS del fenol, el cual se disminuye a medida que avanza la reacción, discriminando el ruido en longitudes de onda muy lejanas a esta. De esta forma es posible determinar la distancia presente en las curvas en cada uno de los tiempos.

La expresión matemática que describe este procesamiento se establece como:

$$Dif\ Abs(238nm)_{\min k}^{Cts} = Abs(238nm)_{\min k}^{Cts} - Abs(238nm)_{\min 0}^{Cts} \quad (4)$$

donde $Abs(238nm)$, es el valor de la curva de absorbancia en la longitud de onda de 238 nm, Cts son las cargas topológicas superpuestas de ± 0 , ± 5 , ± 10 , ± 15 y ± 20 , por su parte $\min k$ es equivalente a cada uno de los tiempos donde se efectuaron las medidas; es decir 10, 20 y 30 minutos. Los

esquemas presentes en la figura 3 representan la tendencia del diferencial de absorbancias calculada mediante la ecuación (4).

Ahora desde el punto de vista de la superposición de los momentos angulares orbitales, la dinámica del inverso de la transmitancia es expuesta en las figuras 4 y 5.

Para establecer una posible ganancia en la velocidad de la reacción, se relacionan las diferencias de las absorbancias en los distintos tiempos, de cada uno de los momentos superpuestos con respecto al frente de onda con carga topológica cero, así como describe en la siguiente expresión matemática (5).

$$Ganancia_{\min k}^{Cts} = \frac{Dif\ Abs(238nm)_{\min k}^{Cts}}{Dif\ Abs(238nm)_{\min 0}^{Cts}} \quad (5)$$

donde Cts corresponden a las cargas topológicas superpuestas y $\min k$ los minutos en los cuales se realizó el seguimiento a la reacción química.

Las figuras 6 y 7, exponen las ganancias calculadas en los diversos tiempos y según la superposición de los momentos de los vórtices ópticos proyectados.

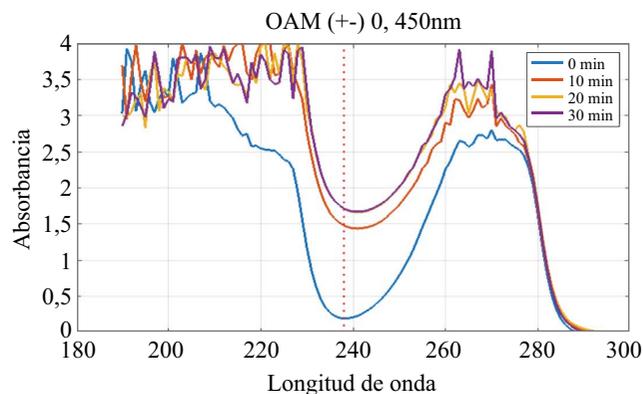


Figura 1. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 450 nm, catalizador NTIO_2 y superposición de cargas topológicas opuestas ± 0 . Fuente Autores.

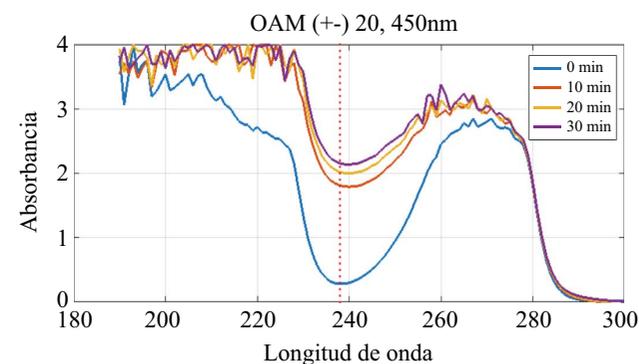


Figura 2. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 450 nm, catalizador NTIO_2 y superposición de cargas topológicas opuestas ± 20 . Fuente Autores.

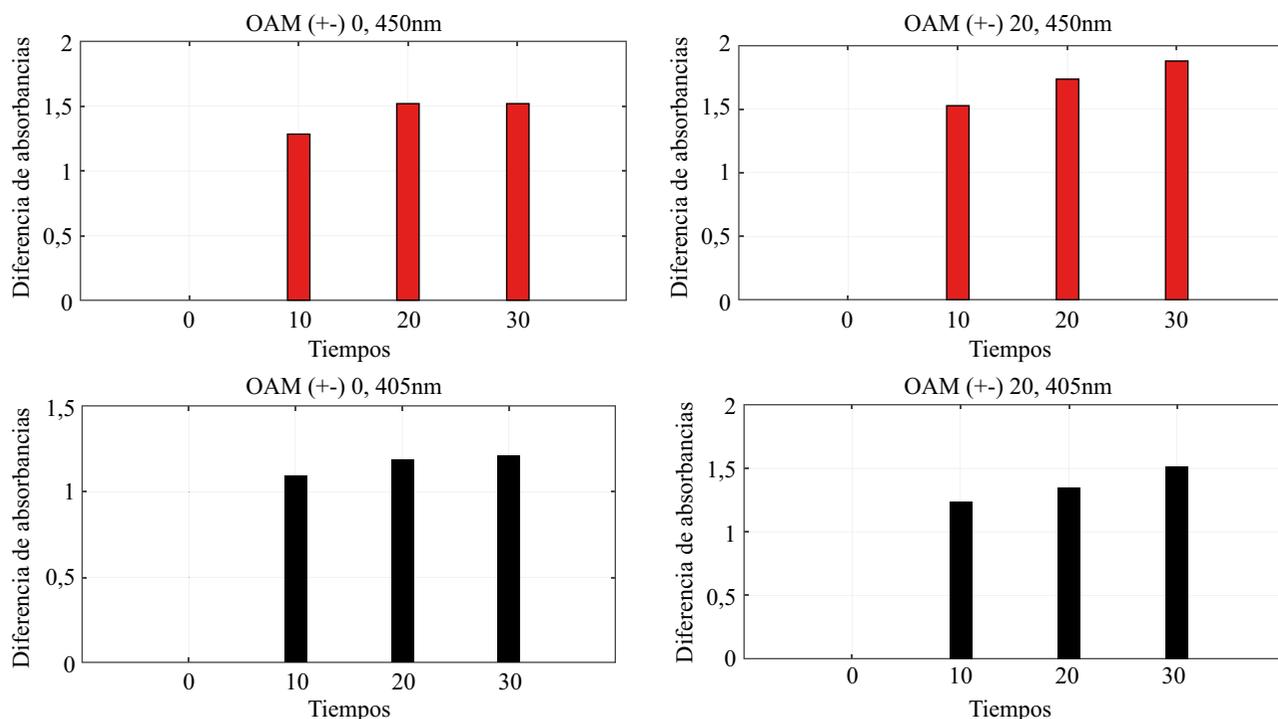


Figura 3. Diferencia de absorbancias de la reacción irradiada con un haz de 450 y 405nm, catalizador NTiO_2 y superposición de cargas topológicas opuestas desde la perspectiva temporal. Fuente Autores.

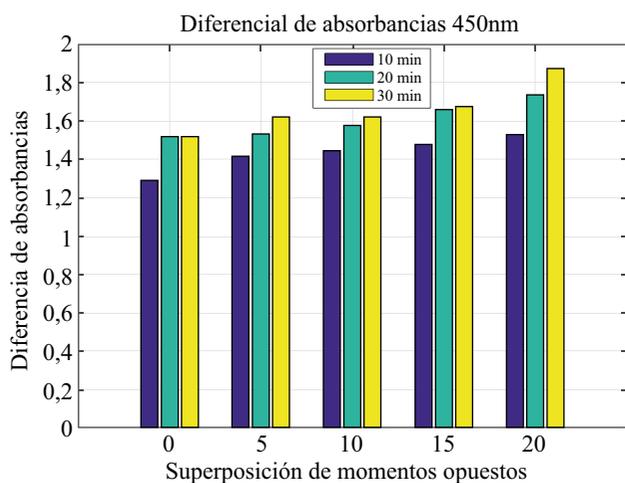


Figura 4. Diferencia de absorbancias de la reacción irradiada con un haz de 450 nm, catalizador NTiO_2 , durante 10, 20 y 30 minutos según la superposición de cargas topológicas opuestas. Fuente Autores.

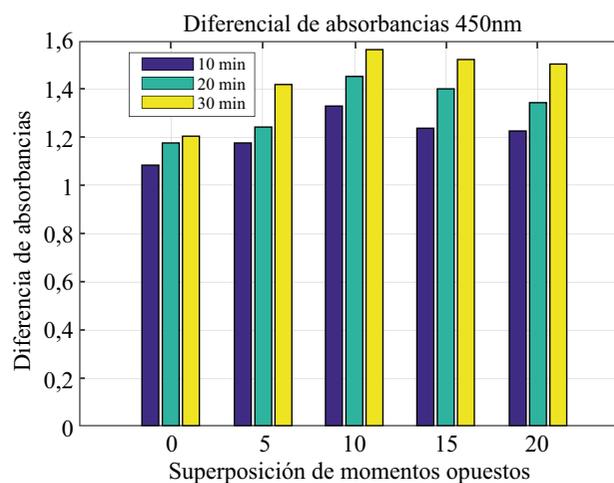


Figura 5. Diferencia de absorbancias de la reacción irradiada con un haz de 405 nm, catalizador NTiO_2 , durante 10, 20 y 30 minutos según la superposición de cargas topológicas opuestas. Fuente Autores.

Conclusiones

No se evidencia actividad cuando a la solución química de fenol diluido en agua, le son agregados los semiconductores TIO_2 , WO_3 standard y nano estructurado, bajo la proyección de distribuciones espaciales de luz con longitud de onda de 405 y 450 nm. Por su parte según los resultados de espectrofotometría UV-Vis, se reflejan dinámicas crecientes en la absorbancia cuando la matriz de reacción le es introducido TIO_2 dopado con nitrógeno bajo la propagación

de los modos fundamentales de las dos longitudes de onda citadas anteriormente, por lo tanto el semiconductor seleccionado para determinar los efectos del momento angular orbital entero y superpuesto es el NTiO_2 .

Es posible sugerir una leve ganancia en la velocidad de la reacción cuando se propagan vórtices ópticos con momento angular orbital superpuesto de sentido contrario, debido a que el diferencial de las absorbancias para las cargas topológicas propagadas de ± 5 , ± 10 , ± 15 y ± 20 , poseen una

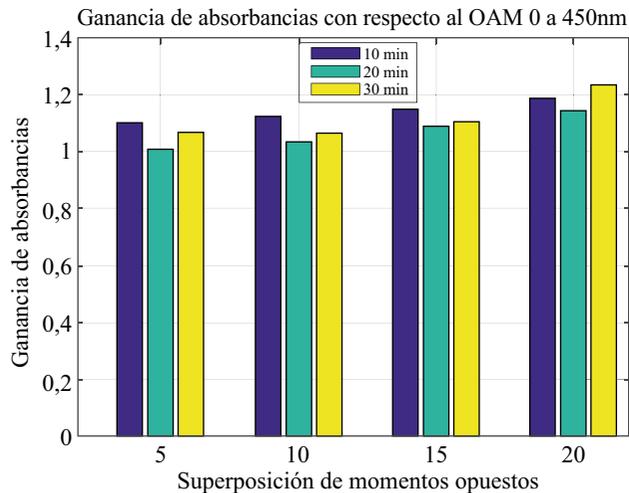


Figura 6. Ganancia de absorbancias de la reacción irradiada con un haz de 450 nm, catalizador NTiO_2 , durante 10, 20 y 30 minutos según la superposición de cargas topológicas opuestas con respecto al índice acimutal cero. Fuente Autores

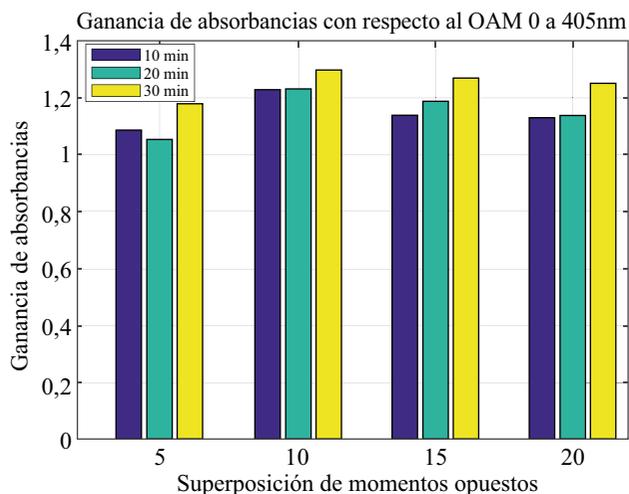


Figura 7. Ganancia de absorbancias de la reacción irradiada con un haz de 405 nm, catalizador NTiO_2 , durante 10, 20 y 30 minutos según la superposición de cargas topológicas opuestas con respecto al índice acimutal cero. Fuente Autores

tendencia creciente con respecto a la carga ± 0 , para los tiempos de 10, 20 y 30 minutos (figura 4). Así mismo la relación contemplada como la división entre el diferencial de absorbancias de los índices acimutales ± 5 , ± 10 , ± 15 y ± 20 con el modo fundamental, se sitúan por encima de la unidad (figuras 6 y 7), para los intervalos de tiempo anteriormente descritos.

Los vórtices superpuestos con longitud de onda de 405 nm, si bien no manifiestan comportamiento organizado en el diferencial de las absorbancias (figura 5), como el descrito por la fuente de 450 nm (figura 4), si refleja un incremento en el diferencial de la reacción en todos los tiempos de estudio de la matriz con respecto a la carga topológica del haz proyectado.

El presente trabajo interdisciplinar, es pionero en los campos de la física, química y optoelectrónica, que abre nuevas perspectivas hacia el control de una reacción fotocatalítica o fotoquímica a nivel computacional, modificando desde un procesador el frente de onda de un haz coherente que se propaga hacia una solución química.

Información suplementaria

Figura 1S. Diagrama de bloques del sistema optoelectrónico fotoquímico computacional. Vea la figura 1S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2780>

Figura 2S. Montaje experimental. Vea la figura 2S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2781>

Figura 3S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 450nm con catalizadores WO_3 y TIO_2 . Vea la figura 3S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2782>

Figura 4S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 405nm con catalizadores WO_3 y TIO_2 . Vea la figura 4S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2783>

Figura 5S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 450nm con catalizador NTiO_2 . Vea la figura 5S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2784>

Figura 6S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 405nm con catalizador NTiO_2 . Vea la figura 6S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2785>

Figura 7S. Perfil de intensidad teórico y experimental de la superposición de dos vórtices ópticos con cargas topológicas opuestas de ± 5 . Vea la figura 7S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2786>

Figura 8S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 405nm, catalizador NTiO_2 y superposición de cargas topológicas opuestas ± 0 . Vea la figura 8S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2787>

Figura 9S. Absorbancia de la reacción irradiada con un haz de 405nm, catalizador NTiO_2 y superposición de cargas topológicas opuestas ± 20 . Vea la figura 9S en: <https://www.racefyn.co/index.php/racefyn/article/downloadSuppFile/615/2788>

Agradecimientos

Agradecimientos a la Universidad Industrial de Santander por el apoyo brindado a través de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, VIE, con el proyecto de financiación interna, “Efecto de la proyección de luz coherente con momento angular orbital y/o momento angular spin sobre una reacción fotocatalítica y/o fotoquímica modelo” código 1845, del programa de apoyo a la consolidación de grupos de investigación año 2016.

Contribución de los autores

Carlos Fernando Díaz Meza y Yezid Torres Moreno desarrollaron el sistema optoelectrónico y las técnicas holográficas para la propagación del haz de luz coherente portador de

la superposición de momentos angulares orbitales enteros definidos de sentido opuesto, el cual se proyectó sobre la reacción química. Diego Fernando Motta Nieto y Fernando Martínez Ortega desarrollaron la sección fotocatalítica, incluyendo la selección y evaluación de los sólidos que sirvieron como fotocatalizadores de la reacción química.

Contribución de los autores

Los autores mencionados anteriormente han contribuido de manera original y eficiente para el desarrollo completo del artículo.

El trabajo fue presentado en la modalidad de póster en el XV Encuentro Nacional de Óptica y VI Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus aplicaciones (ENO-CANCOA), evento llevado a cabo en la Universidad Industrial de Santander sede Bucarica, en Bucaramanga, Colombia del 20 al 24 de noviembre de 2017.

Conflicto de intereses

Ninguno

Referencias

- Andrews, D.L.** (2008). *Structured Light and Its Applications: An Introduction to phase-structured beams and nanoscale optical forces*, First Edition, Academic Press Inc Elsevier, 373 pp.
- Díaz, C. F., Moreno, Y. T., Acevedo, C. H.** (2016). Superposition of two optical vortices with opposite integer or non-integer orbital angular momentum. *Ingeniería e Investigación*. **36** (1): 79-84.
- Fu, K. J., Whetten, R. L., Grant, E. R.** (1984). Pulsed laser initiated photocatalysis in the liquid phase. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. **23** (1): 33-40.
- Gondal, M. A., Hameed, A., Yamani, Z. H., Suwaiyan, A.** (2004). Laser induced photocatalytic oxidation/splitting of water over α -Fe₂O₃, WO₃, TiO₂ and NiO catalysts: activity comparison. *Chemical Physics Letters*. **385** (1): 111-115.
- Gondal, M. A., Dastageer, M. A., Khalil, A.** (2009). Synthesis of nano-WO₃ and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photocatalysis. *Catalysis Communications*. **11** (3): 214-219.
- Gondal, M. A., Hameed, A., Yamani, Z. H., Seddigi, Z.** (2005). Laser induced photocatalysis and its applications in petrochemicals. *Fuel Cells and phenol degradation*.
- Gondal, M. A., Hameed, A., Suwaiyan, A.** (2003). Photocatalytic conversion of methane into methanol using visible laser. *Applied Catalysis A: General*. **243** (1): 165-174.
- Okada, T., Saiki, T., Taniguchi, S., Ueda, T., Nakamura, K., Nishikawa, Y., Iida, Y.** (2013). Hydrogen production using reduced-Iron nanoparticles by laser ablation in liquids. *ISRN Renewable Energy* 2013.
- Tiffany, W. B., Moos, H. W., Schawlow, A. L.** (1967). Selective laser photocatalysis of bromine reactions laser light excites gaseous bromine molecules to single bound quantum states near the dissociation continuum. *Science*. **157** (3784): 40-43.
- Tiffany, W. B.** (1968). Selective photochemistry of bromine using a ruby laser. *The Journal of Chemical Physics*. **48** (7): 3019-3031.
- Whetten, R. L., Fu, K. J., Grant, E. R.** (1982). Pulsed-laser photocatalytic isomerization and hydrogenation of olefins. *Journal of the American Chemical Society*. **104** (15): 4270-4272.
- Xavier, J., Dasgupta, R., Ahlawat, S., Joseph, J., Kumar Gupta.** (2012). Three dimensional optical twisters driven helically stacked multi layered micro rotors. *Applied Physics Letters*. **100** (12): 121101.