

37  
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"ESTUDIO DE LOS EFECTOS PRODUCIDOS POR LA  
IRRADIACION IONIZANTE EN LAS PROPIEDADES  
OPTICAS DE MONOCRISTALES DE  $LiF$  DOPADOS CON  
 $Mg$  Y  $Ti$  Y DE GELES DE  $SiO_2$  DOPADOS CON  
RODAMINA B".

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A :  
JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA



ASESOR: DR. JORGE GARCIA MACEDO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

"Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO<sub>2</sub> dopados con Rodamina B"

realizado por REYES ESQUEDA JORGE ALEJANDRO

con número de cuenta 9262278-8 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

*JAG*  
DR. JORGE ALFONSO GARCIA NACEDO

Propietario

DR. ANGEL DACAL ALONSO *[Signature]*

Propietario

M. EN C. BEATRIZ ELIZABETH FUENTES MADARIAGA *Beatriz Fuentes M.*

Suplente

DR. JACQUES SOULLARD SAINTRAIS *[Signature]*

Suplente

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA *[Signature]*

Consejo Departamental de Física

*[Signature]*  
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA  
Coordinador de Licenciatura.

SECRETARÍA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rosa, madre, mujer invencible  
me enseñaste a jamás rendirme,  
a hacer las cosas lo mejor posible,  
siempre pediste un poco más...un poco más

Jesus, padre, el gran ejemplo que me has dado,  
no recuerdo un día que no cumplieras con el deber,  
no recuerdo jamás tu conformidad con el absurdo,  
estoy forjado en tu carácter:  
jamás dijiste: *está bien*,  
sino siempre a tu manera: *puedes más...*

Vanessa, Karina, Gabriela,  
enormes hermanas mías,  
esto también es suyo,  
siempre fuimos cuatro  
y cuatro siempre seremos,  
las quiero...

Pilita, tú me enseñaste a soñar,  
a volar al tope de mis fuerzas,  
a creer que todo es posible,  
gracias...

Abuelo, *abuelito*, me diste tus sueños,  
tu risa, siempre todo tu apoyo,  
esto es mi humilde manera de agradecerte...

Efren, Gabriel, Laura,  
con toda mi natural irreverencia,  
queridos tíos, les digo gracias...

...y llegaste, por fin, a mi vida,  
*mujer clara, que amo y me ama sin pedir nada,  
o casi nada, que no es lo mismo, pero es igual...*  
llegaste tú, Georgina,  
y mi vida, y este trabajo, se llenaron de amor...

Dr. García Macedo,  
Jorge, el amigo y asesor,  
porque en la fisira hay que meter las manos,  
y porque me enseñaste a hacerlo,  
gracias...

Piña, C'ano, Fede, Orlando, Bolivares,  
amigos míos,  
gracias por ser mis amigos...

Y a todos aquellos que no menciono,  
pero que tengo en mi mente,  
les agradezco todo su apoyo...

*"El verdadero hombre no mira de que lado se vive mejor, sino dónde está el deber".*

José Martí

# Índice.

	página
Presentación .....	3
Capítulo 1: Introducción .....	6
1.1 Defectos en cristales de LiF:Ti:Mg .....	7
1.2 Geles de $SiO_2$ dopados con Rodamina B .....	13
1.2.1 Proceso Sol-Gel .....	13
1.2.2 Colorantes láser .....	15
Capítulo 2: Técnicas y experimentos .....	21
2.1 Absorción óptica .....	25
2.2 Luminiscencia .....	29
2.3 Procedimiento experimental .....	31
2.3.1 Cristales de LiF .....	31
2.3.2 Geles de $SiO_2$ .....	33
Capítulo 3: Resultados y Análisis .....	37
3.1 Cristales de LiF .....	38
3.1.1 Resultados y Gráficas .....	38
3.1.2 Eficiencia de coloración $f_s$ .....	50
3.1.3 Análisis de los resultados de LiF .....	53
3.2 Geles de $SiO_2$ .....	57
3.2.1 Resultados y Gráficas .....	57
3.2.1.1 Resultados irradiando con rayos X .....	58
3.2.1.2 Resultados irradiando con rayos $\gamma$ .....	66
3.2.2 Análisis de los resultados de $SiO_2$ .....	69
Conclusiones .....	71
Referencias .....	76
Bibliografía .....	78

## Presentación.

El estudio de los efectos de la radiación ionizante sobre la materia es un tema de creciente interés para la ciencia debido principalmente a la constante interacción humana con dicha radiación. Como se sabe, la radiación ionizante es aquella capaz de formar iones dentro de un material, es decir, es capaz de sacar electrones de los átomos o iones que constituyen el material. Dentro de los principales tipos de radiación ionizante se tienen los rayos UV (con intervalo de energías de  $3.2\text{eV} - 1.2 \times 10^3\text{eV}$ ), rayos X ( $1.2 \times 10^3\text{eV} - 2.1 \times 10^6\text{eV}$ ), rayos  $\gamma$  ( $10^4\text{eV} - 10^9\text{eV}$ ) y el bombardeo con partículas cargadas o neutras: electrones, protones, partículas  $\alpha$  y neutrones. La interacción de la radiación con la materia depende principalmente del tipo de radiación y del tipo de material empleado como blanco (sección eficaz). Por ejemplo, la radiación  $\gamma$  puede cambiar la naturaleza química del átomo mediante una reacción nuclear. Dicha interacción causa daños o defectos en el material, los cuales pueden ser de tres tipos:

*i)* defectos electrónicos que se forman al capturar o ceder cargas, incluyen cambios de valencia de defectos previos del material.

*ii)* defectos iónicos, que se originan por desplazamiento de los iones o átomos de la red.

*iii)* defectos de gran extensión, producidos al irradiar a altas dosis y/o a altas temperaturas, como ejemplo tenemos las dislocaciones o cavidades del material.

A su vez estos defectos se forman por tres tipos de procesos.

a) procesos electrónicos, consistentes en absorción de energía radiante, produciendo ionización, excitación o energía cinética de los electrones de valencia de los iones, átomos o impurezas del material. Para energías de los fotones de radiación entre  $0.01$  y  $0.5\text{MeV}$  se produce efecto fotoeléctrico, es decir, su energía se transforma en energía de ionización y energía cinética de los electrones. Para energías entre  $0.5$  y  $5\text{MeV}$  se produce efecto Compton, el fotón transfiere sólo parte de su energía a un electrón del cristal, formándose además un fotón dispersado que lleva el resto de la energía. A energías arriba de  $1.02\text{MeV}$  se forman pares electrón-positrón.

b) procesos de radiólisis, a partir de excitaciones electrónicas se originan una serie de reacciones que provocan la formación y separación de defectos iónicos.

c) colisiones elásticas, cuando se irradia con partículas se produce movimiento de los átomos o iones del material debido a la transferencia de momento y energía.

Existen materiales cuya interacción con la radiación ionizante es de importancia para el hombre debido a la semejanza en su respuesta con la respuesta del tejido humano a dicha radiación. Uno de estos materiales es el  $LiF$ , el cual es un cristal iónico del grupo de los halogenuros alcalinos. Este ha tenido numerosas aplicaciones en dosimetría termoluminiscente, por lo que existen dos clases comerciales TLD-100 y TLD-200, que son materiales policristalinos de  $LiF:Ti:Mg$ . En este trabajo se hace un estudio de la evolución con respecto a la dosis del número de defectos producidos por la radiación en monocristales de este tipo. Estos defectos, como se verá, pueden ser la vacancia de un ión negativo que ha atrapado un electrón, llamado centro F, y entes más complejos, agregados de centros F por ejemplo.

Existen otros materiales amorfos interesantes, consistentes de una fase sólida y una fase líquida llamados geles, los cuales son materiales inorgánicos baratos y fáciles de producir que se pueden dopar con moléculas orgánicas como la Rodamina y la Fluoresceína. Estas últimas son colorantes láser sintonizables (dye-laser) generalmente usados en solución. El efecto de la radiación ionizante sobre las propiedades ópticas (absorción y luminiscencia) de estas moléculas orgánicas contenidas en una matriz inorgánica (xerogel) hacen de estos materiales un interesante objeto de estudio.

En la presente tesis se trabajó con muestras de  $LiF$  dopadas con Mg y Ti a diferentes concentraciones y muestras de geles de  $SiO_2$  dopados con Rodamina; ambos materiales fueron fabricados en el IFUNAM e irradiados con rayos  $\gamma$ , además los geles fueron también irradiados con rayos X. El contenido de esta tesis es el siguiente: en el primer capítulo se hace una revisión breve de los conocimientos básicos necesarios para apoyar los resultados experimentales obtenidos. Se presentan los diferentes tipos de defectos en halogenuros alcalinos, se explica porque se les llama centros de color y como se pueden contar, también se presentan los diferentes modelos teóricos para estos centros así como la llamada curva de coloración. Para los geles de  $SiO_2$  contaminados con Rodamina se presenta el proceso sol-gel, la estructura de la molécula de Rodamina así como las propiedades que la hacen colorante láser.

En el segundo capítulo se explican las técnicas de absorción y luminiscencia, se describe el proceso de obtención de las muestras, el equipo empleado

y se explica la forma en que se hicieron los experimentos.

En el tercer capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos; por último se proporcionan las conclusiones de este trabajo así como la bibliografía utilizada.

# Capítulo 1

## Introducción.

## 1.1 Defectos en cristales de LiF:Ti:Mg.

Un cristal es un arreglo periódico de átomos que se repite infinitamente en el espacio [B1]. En general los cristales no son perfectos, por lo que llegan a presentar defectos que se pueden clasificar en cuatro grupos de acuerdo a su dimensión:

1. defectos de dimensión cero o puntuales, son alteraciones en un punto del cristal perfecto, se dividen en defectos intrínsecos y defectos extrínsecos. Dentro de este trabajo estos son los defectos más importantes.

- Los defectos intrínsecos en general son alteraciones de los átomos o iones que constituyen el cristal. Un ión o átomo ausente en un sitio del cristal es conocido como vacancia o defecto Schottky; un ión o átomo extra que ocupa un sitio normalmente vacío entre iones o átomos del cristal es conocido como defecto intersticial o defecto Frenkel. Estos defectos deben producirse de manera de no alterar la estequiometría y neutralidad eléctrica del cristal. Por esto el defecto Schottky consiste en un par de vacancias: una de anión y otra de catión, mientras que el defecto Frenkel consiste en un ión intersticial y su vacancia respectiva [B2,B3,B4].

Dentro de estos defectos, existe uno de gran importancia particularmente para el presente trabajo, conocido como centro F. Este consiste en una vacancia de ión negativo que ha capturado el número necesario de electrones para neutralizarse. En el caso del LiF solamente hay un electrón atrapado en la vacancia. Por su parte el ión pasa a ser un defecto intersticial o trampa, llamado intersticial H, que al recombinarse con la vacancia destruye el centro F [R9,R10]. Entre sus derivados están: el centro  $F^{\cdot-}$ , que es un centro F que ha capturado un electrón adicional; el centro  $F^+$ , que es un F que ha cedido un electrón; el  $F_2$  o M, que es la asociación de dos centros F; el centro  $F_2^{\cdot-}$ , que es un  $F_2$  con un electrón adicional; el  $R_2$  que es la asociación de dos R o  $F_3$ , que a su vez es la asociación de tres F; el  $N_2$  que es la asociación de dos N o  $F_4$ , que a su vez es la asociación de cuatro F [B3,B4,R13]. Estos defectos se ilustran en la figura 1.1. En particular, el centro  $F_2^{\cdot-}$  es de gran importancia práctica en láseres de Nd:YAG como

modulador pasivo del método de Q-Switch, lo que permite la obtención de un número mayor de pulsos ultracortos en esos láseres [R19,R20].

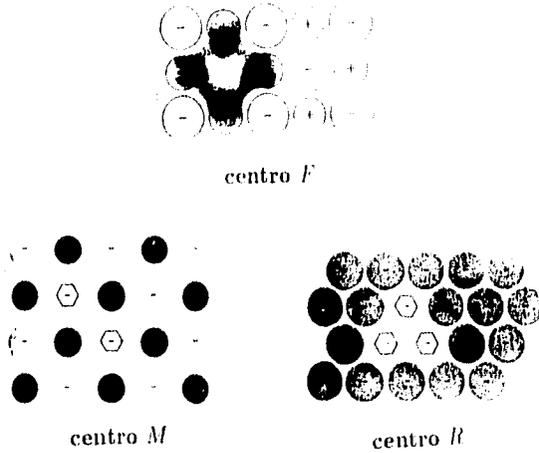


Figura 1.1. Estructura de los principales tipos de defectos puntuales presentes en halogenuros alcalinos.

- Los defectos extrínsecos en general son átomos o iones distintos a los que forman el cristal y son más conocidos como impurezas. Estas se identifican como impurezas sustitucionales si están remplazando a un ión o átomo de la red, o impurezas intersticiales si ocupan una posición normalmente vacía entre iones o átomos de la red [R11].
2. defectos de una dimensión o de línea, son más conocidos como dislocaciones, es decir, la línea donde termina un plano extra dentro del cristal.
  3. defectos de dos dimensiones o de superficie, dan lugar a superficies dentro del cristal; por ejemplo, las fronteras de grano que separan dos regiones con distinta orientación, o las fallas de apilamiento.

4. defectos tridimensionales o de bulto, ejemplos de estos son las cavidades, las grietas y la agregación de defectos puntuales.

Normalmente los halogenuros alcalinos cristalinos, en particular el LiF, son transparentes a la luz visible, ya que la región de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es del orden de 9 a 10 eV, mientras que los fotones de la luz visible tienen energías entre 1.2 y 3.1 eV por lo que no son absorbidos al pasar por el cristal. Por el contrario, algunos defectos, como el centro F y sus derivados, tienen niveles de energía localizados dentro de la región prohibida (figura 1.2) por lo que pueden ser excitados por la luz visible y por tanto absorber esa luz haciendo que los cristales se vean coloreados. Es por esto que a estos defectos también se les conoce como centros de color [B5].

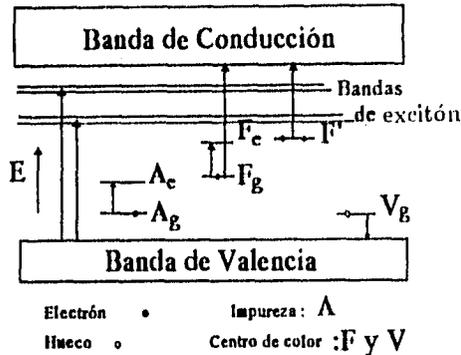


Figura 1.2. Bandas de energía del cristal de LiF y niveles de energía de algunos centros de color. El subíndice  $g$  representa el estado base y  $c$  el estado excitado.

También es necesario considerar la temperatura y la concentración de impurezas en la formación de defectos. La temperatura afecta básicamente la movilidad de los defectos [R12]. Se distinguen tres regiones de temperatura:

- Temperaturas bajas, va de  $0^\circ K$  a  $30^\circ K$  generalmente, se caracteriza por la inmovilidad de los defectos.

- temperaturas intermedias, va de  $30^{\circ}K$  a  $250^{\circ}K$ , aquí los defectos intersticiales están inmóviles pero las vacancias no.
- temperaturas altas, de  $250^{\circ}K$  en adelante (temperatura ambiente). Todos los defectos pueden moverse por lo que la explicación de los comportamientos observados se vuelve más difícil aunque eso se compensa con la menor dificultad experimental para irradiar. Además en esta región se obtiene la curva de coloración, esta es la gráfica de dosis contra número de centros  $F$   $n_F$  y se muestra en la figura 1.3. Esta curva consta de tres etapas:

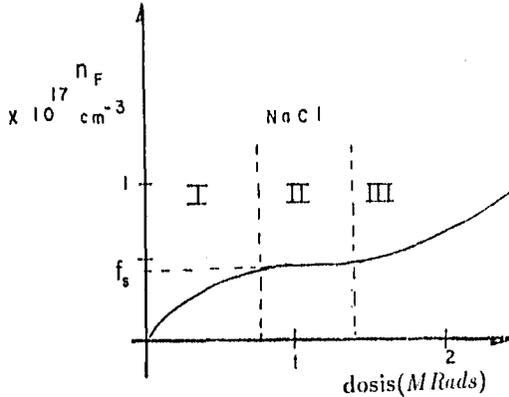


Figura 1.3. Curva de coloración típica del centro  $F$ . Como se observa consta de tres etapas, una de crecimiento inicial, otra estacionaria y una última de nuevo crecimiento del número de centros.

1. etapa I. corresponde al crecimiento rápido inicial del número de centros: este crecimiento es lineal. Está asociada con la captura de (trampas (intersticiales II) en defectos preexistentes, tales como vacancias de catión, dipolos y agregados de dipolos. El nivel de saturación  $f_s$  o eficiencia de coloración de esta etapa viene dada por la intersección de una recta que aproxima a la etapa II con el eje vertical. Esta recta es de pendiente pequeña. Se sabe que para los centros  $F$ , este nivel de saturación es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de impurezas  $s$ :  $f_s \propto s^{1/2}$ .

2. etapa II, corresponde a la estabilización del número de centros. Como se mencionó se puede aproximar por una recta de pendiente pequeña. Esta etapa estacionaria es debida al equilibrio entre el proceso de saturación de trampas y el proceso de liberación de intersticiales capturados, esta liberación puede ser causada por radiación o por cambios de temperatura. En esta etapa también se forman agregados de intersticiales, que dan lugar a puntos de nucleación para una mayor agregación de aquellos.
3. etapa III, corresponde a un nuevo aumento del número de centros. Es causada por el rápido crecimiento de los núcleos de intersticiales estables lo que disminuye el número de trampas capaces de capturar centros [R17,R18].

Se sabe que el efecto neto de las impurezas en la curva de coloración consiste generalmente en incrementar el nivel de saturación  $f_s$  de la primera etapa, aumentar la longitud de la segunda, e inhibir la tercera. Esto sucede tanto para impurezas de catión monovalentes como para divalentes. El aumento en la etapa I y la inhibición en la etapa III da lugar a un entrecruzamiento de las curvas de coloración para cristales con diferente concentración de impurezas.

Diversas consideraciones acerca de la estabilización de los centros F en la curva de coloración, llevó a plantear un modelo para dicha curva, en el cual la saturación de la primera etapa es un proceso dinámico en lugar de un proceso de llenado de trampas. Bajo esta suposición este es un modelo cinético de seis ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\dot{f} = g - \sigma i f \quad (1.1)$$

$$\dot{i} = g + \beta s_1 + \alpha s_2 - \sigma i f - \sigma i s_0 - \sigma i s_1 - \sigma i s_2 - \sigma_n i a \quad (1.2)$$

$$\dot{s}_0 = \beta s_1 - \sigma i s_0 \quad (1.3)$$

$$\dot{s}_1 = \alpha s_2 + \sigma i s_0 - \alpha i s_1 \quad (1.4)$$

$$\dot{s}_2 = \sigma i s_1 - \alpha s_2 - \sigma i s_2 \quad (1.5)$$

$$\dot{a} = \sigma i s_2. \quad (1.6)$$

donde  $f$  es la concentración de centros F,  $i$  la concentración de intersticiales libres,  $s_0$  la concentración de trampas para intersticiales vacías,  $s_1$  la

concentración de trampas que han capturado un intersticial,  $s_2$  la concentración de trampas que han capturado dos intersticiales y  $a$  la concentración de trampas que han capturado tres o más intersticiales en un instante dado.  $\sigma$  denota la rapidez de captura de un intersticial por un centro F o una trampa vacía o una trampa con un intersticial o con dos intersticiales, por  $\sigma_1$  se denota la rapidez de captura de un intersticial por un agregado, por  $\beta$  la rapidez de liberación térmica de un intersticial de una trampa que ha capturado un intersticial y por  $\alpha$  la rapidez de liberación térmica de un intersticial de una trampa que ha capturado dos intersticiales; por último  $g$  representa la rapidez de formación de defectos producidos por la radiación y permanece constante para una razón de dosis constante [13].

Como se mencionó, este modelo ajusta la curva de coloración de los centros F. Para los otros centros de color mencionados no existen modelos para sus curvas de coloración respectivas, de hecho en la literatura ni siquiera se reportan las formas de dichas curvas. Además, de inmediato se nota la complejidad de este modelo, pues tiene parámetros imposibles de medir experimentalmente por lo que se tienen que estar ajustando sus valores. Esto último implica resolver el modelo computacionalmente y de manera iterativa. Así mismo, implica que modelos semejantes para los demás centros de color podrían ser tan o más complicados que este. Por tanto, en este trabajo se busca encontrar la forma de las curvas de coloración de los demás centros de color, así como hallar modelos más simples que las ajusten. Otro objetivo muy importante es comparar los cambios en las curvas para cristales con diferente concentración de impurezas.

## 1.2 Geles de $SiO_2$ dopados con Rodamina B.

### 1.2.1 Proceso Sol-Gel.

El proceso sol-gel es un método que permite fabricar sólidos inorgánicos amorfos (vidrios óxidos) a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente. Este método permite incorporar al material, moléculas orgánicas con ciertas propiedades ópticas. Estos componentes orgánicos han sido estudiados generalmente en solución debido a su pobre estabilidad térmica que ha evitado su incorporación en matrices óxidas tradicionales, debido a las altas temperaturas de procesamiento involucradas en la fusión de dichas matrices. Así mismo, el proceso sol-gel es un proceso de alta pureza lo que permite lograr gran homogeneidad, además de ser adaptable para producir películas, fibras o piezas gruesas [R2,R3].

Este proceso generalmente involucra el uso de metales alcóxidos, que a través de hidrólisis y polimerización por condensación, dan por resultado un gel. Ordinariamente el proceso se divide en los pasos ilustrados esquemáticamente en la figura 1.4 [B1,B8].

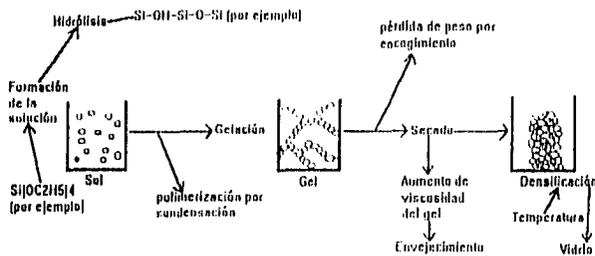


Figura 1.4. Esquema del proceso sol-gel.

#### 1. Formación de la solución (o reacción química).

En el caso de  $SiO_2$  se utiliza como metal alcóxido el *Tetraortoxisilano* mejor conocido como TEOS ( $Si(OC_2H_5)_4$ ), el cual se mezcla con agua

y etanol, este último es un solvente común al agua y al TEOS, formando así la solución. En esta etapa dan comienzo las reacciones de hidrólisis y polimerización.

## 2. Gelación (Transición sol-gel).

Como las reacciones de hidrólisis y polimerización continúan, la viscosidad aumenta hasta que la solución cesa de fluir. El tiempo de gelación es sensible a la química de la solución y a la naturaleza de la especie polimérica. La transición sol-gel es irreversible aunque muestra una dependencia del volumen inicial de la preparación.

## 3. Envejecimiento y secado del gel.

El término *envejecimiento* se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel. Estos procesos son condensación, disolución y reprecipitación de monómeros y oligómeros o transformaciones de fase dentro de la fase sólida o la fase líquida.

El proceso de secado significa la eliminación de la fase líquida; se lleva a cabo mediante la evaporación a baja temperatura. Si esta evaporación se impide entonces se retarda el secado y ocurren otros cambios físicos y químicos que afectan la estructura y las propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del solvente); incremento en el tamaño del poro y reducción del área superficial por disolución y precipitación; incremento en la conectividad de la red del gel (polimerización por condensación) o segregación (cristalización o separación de la fase).

En esta etapa hay una considerable pérdida de peso y encogimiento debido a que durante el nivel inicial de secado, las fuerzas de capilaridad causadas por el extendimiento del líquido para cubrir el gel sólido existente, imparten una tensión compresiva al gel; a medida que ésta es mayor que la fuerza de la red, provoca que aquél se contraiga tan rápido como se evapora líquido. Esta etapa es crítica pues un buen control sobre ella, permite secar sin que ocurran fracturas que limiten el tamaño de las piezas monolíticas.

## 4. Densificación (Transición gel-vidrio).

Para producir un vidrio a partir del gel seco se requiere un tratamiento térmico adicional por arriba de la temperatura ambiente para remover las partículas volátiles que permanecen en el gel así como para eliminar su porosidad. Este tratamiento que provoca encogimiento de la red se divide en tres etapas:

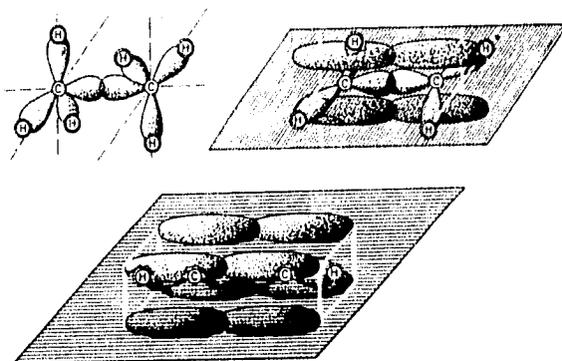
- $T < 200^{\circ}\text{C}$ , se presenta una gran pérdida de peso con un pequeño encogimiento debidos a la liberación de agua y alcohol.
- $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$ , hay también una considerable pérdida de peso así como un apreciable encogimiento debidos a la remoción de agua y a reacciones de condensación. Se presenta también relajación estructural debida a difusión atómica en la red polimérica.
- $T > 600^{\circ}\text{C}$ , se observa un gran encogimiento con poca pérdida de peso; esto y el colapso de grandes poros se debe al sinterizado viscoso.

Las altas temperaturas involucradas en esta etapa generalmente destruyen cualquier molécula orgánica incorporada, por lo que la densificación no se llevó a cabo para los geles usados en este trabajo.

### 1.2.2 Colorantes láser. [B6,B7]

Los colorantes orgánicos pertenecen a la clase de los hidrocarburos y sus derivados, pudiendo ser además, saturados o no saturados; estos últimos se caracterizan por contener además un enlace doble o triple, lo que afecta tanto su reactividad química como sus propiedades espectroscópicas. Todos los enlaces de los colorantes orgánicos no saturados están formados por electrones  $\sigma$  que tienen simetría rotacional en su función de onda con respecto a la línea que conecta los dos núcleos unidos por el enlace. Los enlaces dobles y triples además del enlace  $\sigma$ , también emplean electrones  $\pi$  para enlazar, estos tienen una función de onda con un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de una línea que cruza el núcleo pero que es normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones  $\sigma$  del carbón o heteroátomo. Esto se ilustra en la figura 1.5. Un enlace  $\pi$  se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones  $\pi$ , siendo máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. Por tanto la energía de enlace es más alta y la

energía de la molécula es mínima; esto causa un esqueleto molecular plano de alta rigidez.



**Figura 1.5.** Forma de los orbitales de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , además de la forma de los enlaces formados por estos electrones.

Si dos enlaces dobles están separados por uno sencillo, entonces dichos enlaces dobles son llamados conjugados. Se ha observado que los colorantes orgánicos con enlaces dobles conjugados absorben luz de longitud de onda arriba de los  $200\text{nm}$  (de hecho absorben en el visible), mientras que colorantes sin estos enlaces absorben abajo de los  $160\text{nm}$ ; esto significa que también hay descomposición química en cada absorción observándose degradación del colorante. Esta absorción en el visible ha provocado que los colorantes orgánicos con enlaces dobles conjugados sean llamados colorantes láser (dye laser) pues la fluorescencia debida a dicha absorción, al ocurrir a una determinada longitud de onda, permite usarlos como medios activos láser. La longitud de onda de dicha fluorescencia es mayor que las longitudes de absorción de acuerdo a la ley de Stokes o corrimiento de Stokes, que implica disipación de energía causada por vibraciones moleculares. Esto ha permitido obtener luz láser sintonizable en el visible [R7,R16].

Sin embargo, para entender el proceso de absorción de luz en los colorantes láser se ha usado un modelo cuántico altamente simplificado como lo es el modelo de gas de electrones libres. Este modelo se basa en el hecho de que las moléculas del colorante son esencialmente planas: todos los átomos de

la cadena conjugada están en un plano común y unidos por enlaces  $\sigma$ ; los electrones  $\pi$ , además de tener un nodo en dicho plano, forman una nube de carga arriba y abajo de él, a lo largo de la cadena conjugada, a una distancia de media longitud de enlace. Esto causa que el potencial electrostático para cualquier electrón  $\pi$  moviéndose en el campo del resto de la molécula pueda ser considerado constante. Además, si se asume que la cadena conjugada, que se extiende a una longitud de enlace a la izquierda y a la derecha más allá de los átomos terminales, tiene longitud  $L$ , entonces la energía del  $n$ -ésimo eigenestado de dicho electrón  $\pi$  está dada por

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2},$$

con  $h$  la constante de Planck,  $m$  la masa del electrón y  $n$  el número cuántico que da el número de antinodos de la eigenfunción a lo largo de la cadena. Ahora, de acuerdo al principio de Pauli, cada estado puede ser ocupado por dos electrones. Si se tienen  $N$  electrones ( $N$  par que es el caso para moléculas estables) entonces los  $N/2$  estados más bajos están llenos y los demás superiores están vacíos. La absorción de un fotón con energía  $\Delta E = hc/\lambda$  (donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación absorbida) excita un electrón de un estado ocupado a uno vacío, y por lo tanto la absorción a la mayor longitud de onda posible, o lo que es lo mismo la que menos energía requiere para efectuarse, corresponde a una transición del más alto estado ocupado al más bajo estado vacío:

$$\Delta E_{\min} = \frac{h^2}{8mL^2}(N+1) \quad \text{ó} \quad \lambda_{\max} = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1}.$$

Por consiguiente, en primera aproximación la posición de la banda de absorción del colorante láser sólo depende de la longitud de la cadena conjugada  $L$  y del número  $N$  de electrones  $\pi$ . Para moléculas grandes se ha encontrado gran acuerdo entre las longitudes de absorción calculadas y las observadas, mientras que para moléculas pequeñas se ha tenido que considerar además la repulsión entre electrones  $\pi$ .

Por otro lado, otra característica de los colorantes láser es el ancho de sus bandas de absorción, siendo este ancho de hasta decenas de nanómetros; esto se explica reconociendo que cada molécula colorante típica posee 50 o más átomos, dando lugar a alrededor de 150 vibraciones normales del esqueleto molecular. Estas vibraciones están relacionadas con las transiciones

electrónicas, ya que éstas causan cambios en las densidades electrónicas de los enlaces que constituyen la cadena conjugada. Después de que la excitación electrónica ocurre, hay un cambio en la longitud del enlace debido al cambio en la densidad electrónica, causando a su vez que los átomos enlazados empiecen a oscilar, clásicamente hablando, alrededor de su nueva posición de equilibrio.

Cuánticamente esto significa que las transiciones han ocurrido del estado base electrónico y vibracional  $S_0$  de la molécula a un estado electrónico y vibracional excitado  $S_1$ . Esto aunado a las perturbaciones electrostáticas y colisionales provocadas por las moléculas del solvente y al hecho de que cada subnivel vibracional de cada estado electrónico, incluyendo al estado base, tiene sobreimpuesta toda una serie de subniveles excitados rotacionalmente, causa que la absorción sea prácticamente continua sobre toda la banda de absorción y por tanto cada nivel electrónico se desdoble en un quasi-continuo de estados vibracionales, como se aprecia en la figura 1.6, separados energéticamente en  $h\nu_0(\nu + 1/2)$  con  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ . Todo esto también se cumple para la emisión de fluorescencia correspondiente a la transición del estado excitado electrónicamente al estado base. Por lo que, tanto el espectro de absorción como los espectros de luminiscencia de un colorante láser, tienen la característica de presentar bandas con un ancho de decenas de nanómetros.

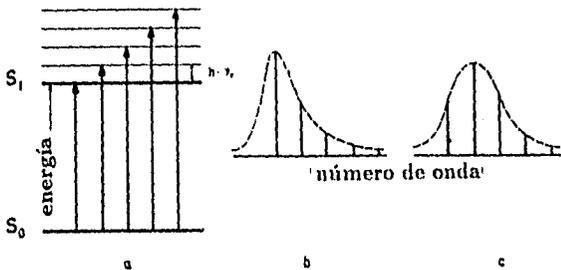


Figura 1.6. a) Niveles de energía electrónicos y vibracionales de un colorante láser.  $S_0$  estado base,  $S_1$  estado excitado. b) y c) presentan la posible forma de los espectros de absorción asociados a dicha distribución.

Así mismo, el modelo de gas de electrones permite explicar la posición de los niveles de triplete de la molécula con respecto a la posición de los niveles de singulete de la misma. En el estado base de la molécula, los espines de dos electrones ocupando el mismo nivel son necesariamente antiparalelos, por lo que el espín total es cero. Sin embargo, si uno de los electrones se excita a un nivel más alto entonces el arreglo de espines puede ser paralelo dando un espín total uno, que puede ser paralelo, antiparalelo u ortogonal a un campo magnético externo. Entonces el arreglo paralelo de espines de los dos electrones más energéticos de la molécula da un estado triplete de la misma energía que el estado singulete con espín cero dentro del marco de funciones de un electrón. Pero la formulación de Dirac del principio de exclusión de Pauli establece que la función de onda total debe ser antisimétrica, por lo que para el caso considerado de dos electrones se tienen las siguientes funciones de onda:

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

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

Nótese que el factor espacial de estas funciones es simétrico para la función de onda singulete y antisimétrico para la función de onda triplete. Pero estos factores espaciales de funciones unidimensionales de dos electrones pueden ser interpretados en términos de funciones bidimensionales de un electrón como sigue:  $v_{m,n}(s_1, s_2) + v_{n,m}(s_1, s_2)$  para el caso singulete y  $v_{m,n}(s_1, s_2) - v_{n,m}(s_1, s_2)$  para el caso de triplete. A primera vista uno puede pensar al electrón 1 viajando en el lóbulo superior de la nube de electrones a lo largo de la cadena molecular con coordenada  $s_1$  y al electrón 2 en el lóbulo inferior con coordenada  $s_2$ , como se muestra en la figura 1.7. Entonces para cada configuración de los dos electrones la energía de repulsión entre ellos está dada por  $V = \frac{e_1^2 e_2^2}{D} = \frac{e_1^2 e_2^2}{D[(s_1 - s_2)^2 + r^2]^{1/2}}$ , donde  $r$  es la distancia entre los dos

electrones.  $d = 0.12nm$  es la distancia entre los centros de los lóbulos superior e inferior (distancia promedio entre dichos centros para moléculas láser en general) y  $D$  es la constante dieléctrica del medio. Esta energía potencial tiene un perfil con una cresta a lo largo del eje de simetría  $s_1 = s_2$  (figura 1.7), pero puesto que el factor espacial de la función singulete es simétrico con respecto a este eje entonces debe tener antinodos ahí. Por el contrario, el factor espacial antisimétrico de las funciones de onda triplete implica una línea nodal a lo largo de  $s_1 = s_2$ . Por lo tanto, la energía potencial media de los electrones en el estado singulete con números cuánticos  $n, m$  es más alta que la de los estados triplete con los mismos números cuánticos.

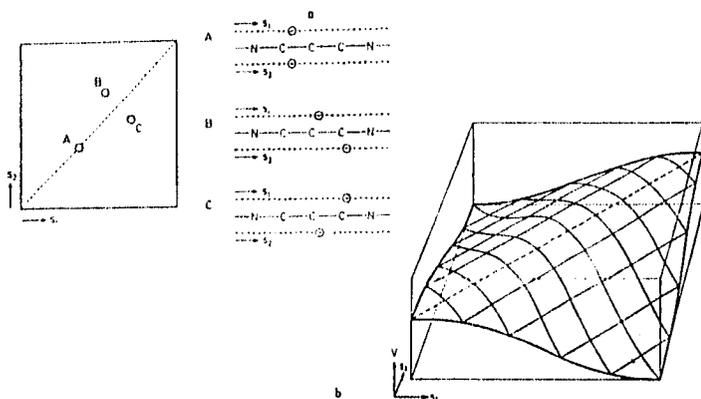


Figura 1.7. a) Tres configuraciones de un sistema de dos electrones. b) Energía potencial  $V(s_1, s_2)$  de dicho sistema.

Así, este simple modelo da el importante resultado de que para cada estado excitado singulete existe un estado triplete con energía un poco menor. Debe señalarse que la observación de transiciones de absorción del estado base singulete a estos estados tripletes es muy difícil pues las transiciones son *espín-prohibidas*. Entonces, sólo se encuentra un electrón en algún estado de triplete cuando decae a él desde el estado de singulete inmediato superior. Este decaimiento, llamado *entrecruzamiento de sistemas*, también es espín-prohibido por lo que es no radiativo (mediante fonones). Puede ser debido a acoplamiento espín-órbita o a sustituyentes con núcleos más pesados.

En términos de decaimiento, se define a la fluorescencia como el decaimiento radiativo de los estados de singlete  $S_i$  al estado base  $S_0$ . Este decaimiento ocurre muy rápido, en alrededor de  $1\text{ nseg}$ . Por el contrario, el tiempo de vida media de los estados de triplete es muy largo, es por esto que su decaimiento al estado base produce fosforescencia cuando se produce vía un fotón, pues también puede decaer mediante procesos no radiativos [R21].

Generalizando de la función de onda de dos electrones a la función de onda de  $N$  electrones, se obtiene la imagen de los eigenestados de la molécula dye mostrada en la figura 1.8. Esta consiste en una *escala* de estados singlete  $S_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) conteniendo también al estado base  $G$ ; desplazados a energías ligeramente más bajas está la *escala* de estados triplete  $T_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ). La longitud de onda de absorción más grande es la de  $G$  a  $S_1$ , la siguiente banda de absorción es la de  $G$  a  $S_2$ , etc. Por el contrario la absorción de  $G$  a  $T_1$  y viceversa es espín-prohibida, y como se mencionó sólo se da mediante procesos no radiativos. Como se observa en la figura 1.8, el tiempo de vida del estado triplete es de  $1\mu\text{seg}$  mientras que la del estado singlete es de  $1\text{ nseg}$ , es decir, tres órdenes de magnitud mayor [R8]. Esto significa que un electrón excitado a un estado de triplete permanecerá ahí tres veces más que un electrón excitado a un estado singlete.

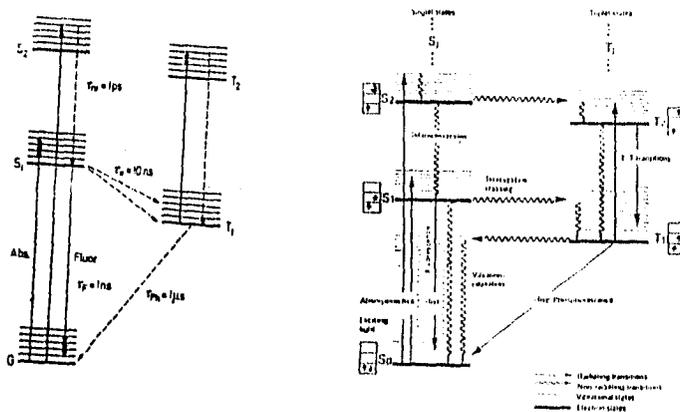


Figura 1.8. Diagrama de Jablonski que muestra los eigenestados de una molécula colorante láser típica.

Es muy importante reconocer que la fluorescencia que define a un colorante láser, no depende de la longitud de onda de excitación usada. Esto es debido a que electrones excitados a estados de singulete diferentes del primero, decaen siempre a este de manera no radiativa. La fluorescencia, que permite usar a estos colorantes como medios activos láser, tiene lugar al decaer el electrón radiativamente del primer estado excitado de singulete al estado base, aunque también podría decaer no radiativamente. Este último caso, así como el decaimiento no radiativo de  $S_1$  a  $S_1$  es conocido como *conversión interna*. Este proceso y el entrecruzamiento de sistemas presentan una alta competencia con el decaimiento normal radiativo del primer estado de singulete al estado base, que produce la fluorescencia o emisión láser.

En este trabajo se utilizó el colorante láser Rodamina B ( $C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$ ) cuya estructura molecular se presenta en la figura 1.9. Este colorante presenta una banda principal de absorción en el visible con máximo en  $510nm$  (verde), también presenta otras dos bandas menores de absorción con máximos en  $360nm$  y  $400nm$  respectivamente. De acuerdo al esquema de la figura 1.8, la molécula de Rodamina B tiene el diagrama de niveles de energía que se muestra en la figura 1.10. Los estados excitados de singulete correspondientes a las tres bandas anteriores se representan por  $S_1(\pi, \pi^*)$  y los estados de triplete correspondientes por  $T_1(\pi, \pi^*)$ . Esto significa que en la absorción de un fotón, un electrón  $\pi$  es excitado al orbital  $\pi^*$ . En el caso de los estados de triplete, como se mencionó anteriormente, se presenta también una inversión de espín [R1,R5].

Su banda de emisión principal tiene su máximo ubicado en  $600nm$ . Esto es debido a que electrones excitados a los niveles de singulete superiores,  $S_{100}(\pi, \pi^*)$  y  $S_{300}(\pi, \pi^*)$ , son inestables con un tiempo de vida muy corto y decaen rápidamente al estado singulete  $S_{510}(\pi, \pi^*)$  de donde decaen al estado base presentándose la emisión observada. La longitud de onda de esta emisión es de  $600nm$  pues de acuerdo al corrimiento de Stokes, la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la radiación absorbida [R1,R6].

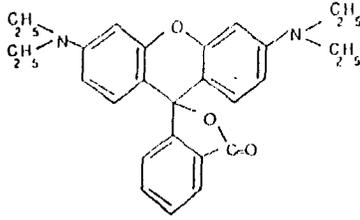


Figura 1.9. Estructura molecular de la molécula de Rodamina B.

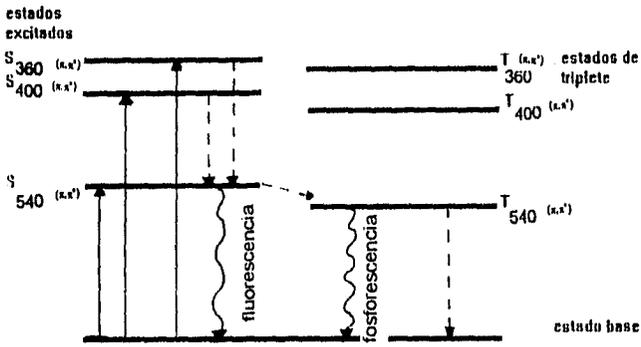


Figura 1.10. Diagrama de niveles electrónicos de la Rodamina B.

## Capítulo 2

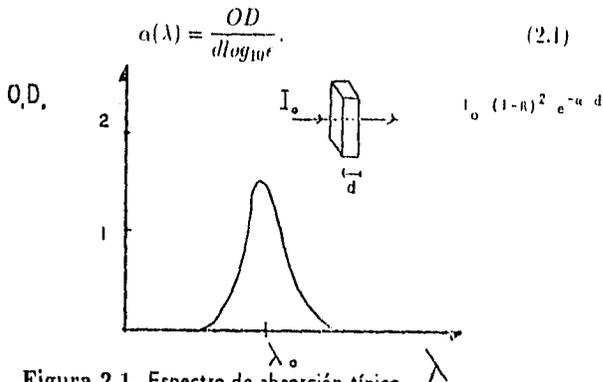
### Técnicas y experimentos.

## 2.1 Absorción óptica.

Para conocer el número de centros generados al irradiar un cristal de  $\text{LiF}$  ó para conocer el daño causado por la irradiación en el gel de  $\text{SiO}_2$  dopado con Rodamina B, se utiliza la técnica de absorción óptica. Esta consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra en estudio, cristal o gel; de manera alternada este mismo haz se hace incidir sobre una muestra de la misma naturaleza que la anterior (cristal o gel), pero sin irradiar (muestra de referencia). El objetivo de esto es comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

Se sabe que la intensidad del haz en la muestra disminuye con la distancia  $z$  debido a la absorción como:  $I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z}$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda  $\lambda$  e  $I_0$  es la intensidad inicial del haz [B12,B13]. Si la muestra tiene un espesor  $d$  se tiene que:  $I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d}$  y por tanto el haz transmitido por la muestra será:  $I_m = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda)d}$ , con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia la intensidad del haz transmitido será:  $I_r = I_0(1-R)^2$ . La comparación entre los dos haces resulta ser:  $\frac{I_m}{I_r} = e^{-\alpha(\lambda)d}$ .

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental la llamada *densidad óptica* (*O.D.*) definida como:  $OD = \log_{10} \frac{I_r}{I_m} = \alpha(\lambda)d \log_{10} e$ . La gráfica de la variación de *OD* con  $\lambda$  es lo que se conoce como espectro de absorción de la muestra (figura 2.1). De la ecuación anterior se puede escribir el coeficiente de absorción como:



En el caso de los geles se obtuvo el coeficiente de absorción para cada máximo de las bandas de absorción en el espectro inicial. Estas medidas se repitieron después de cada irradiación y de esta manera se obtuvo la variación del coeficiente de absorción  $\alpha$  como función de la dosis de irradiación para cada pico.

En el caso del *LiF* se midió el coeficiente de absorción de la misma manera, aunque ahora cada una de las bandas de absorción es debida a cada uno de los centros de color seguidos en el experimento. Dado que se desea obtener la curva de coloración de cada defecto generado por la irradiación, es necesario conocer el número de centros absorbentes para cada dosis administrada. Esto se logra partiendo de una aproximación semiclásica: se considera al campo de radiación clásicamente y a los centros absorbentes desde un punto de vista cuántico, obteniéndose como resultado la fórmula de *Smakula*:

$$N f_{km} = 8.7 \times 10^{16} \alpha_{km}(\lambda_{max}) U_{km} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \text{cm}^{-1},$$

donde  $f_{km}$  es la *intensidad del oscilador*;  $\alpha_{km}(\lambda_{max})$ , como ya se dijo, es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda;  $U_{km}$  es la anchura de la banda, en eV, a la mitad del valor de  $\alpha_{km}(\lambda_{max})$  y  $n$  es el índice de refracción del material en el pico de la banda [R22]. De este resultado se observa que el número de centros  $n$  es directamente proporcional al coeficiente de absorción, por lo que las gráficas de  $n$  con respecto a la dosis de radiación  $d$  son equivalentes a las de  $\alpha(d)$ . Puesto que las intensidades del oscilador no se conocen para todos los centros de color seguidos, las diversas curvas de coloración obtenidas se basaron en el comportamiento del coeficiente de absorción de cada defecto con respecto a la dosis de radiación.

Estas mediciones de absorción óptica se realizaron, para el caso del *LiF* en un espectrofotómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo 330 con un intervalo de barrido de 185nm a 2600nm, usando en el intervalo de longitudes de onda de 185nm a 350nm una lámpara de deuterio y en el intervalo de 350nm a 2600nm una lámpara de tungsteno. La incertidumbre en la medición de longitudes de onda es de  $\pm 1\text{nm}$ . En la figura 2.2 se muestra el diagrama de bloques de este espectrofotómetro. La luz de la lámpara se descompone mediante una rejilla de difracción por medio del monocromador; de este sale un haz monocromático que es dividido en dos por el separador de haz, haciéndose llegar en forma alternada, uno de los haces a la muestra y otro a la referencia. Después de esto, estos haces se recombinan y el haz total

pasa al fotomultiplicador donde se amplifica, esta señal amplificada se divide y compara en el discriminador. Por último el logaritmo del cociente de las intensidades de estas señales alternadas se envía al graficador.

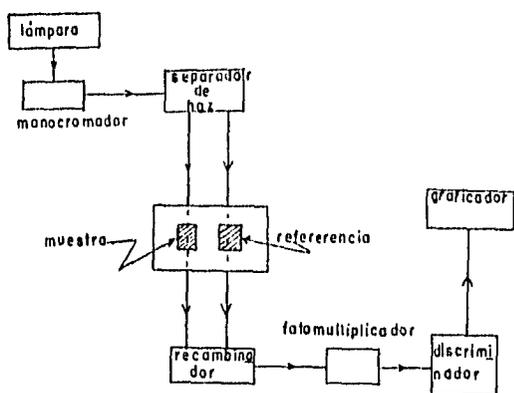


Figura 2.2. Diagrama de bloques del espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 330.

En el caso de los geles se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array que contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con un tamaño de apertura de  $2\text{mm}$ . Su intervalo de barrido es de  $200\text{nm}$  a  $900\text{nm}$ , además presenta la señal de salida vía una computadora IBM compatible MS-DOS con un software espectroscópico que permite diversas aplicaciones. En la figura 2.3 se muestra el diagrama de bloques de este espectrofotómetro. La luz de la lámpara (de deuterio desde  $200\text{nm}$  hasta  $555\text{nm}$  y de tungsteno de  $555\text{nm}$  a  $900\text{nm}$ ) pasa a través de la muestra y entra al espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Este enfoca la luz en una de las aberturas: una de ellas permite el paso de la luz UV, mientras que la segunda permite el paso de la luz visible, siendo dispersada entonces la luz por la posición fija de la rejilla. El arreglo del detector colecta esa luz dispersada sobre dos intervalos de longitudes de onda:  $200\text{nm}$  a  $550\text{nm}$  y de  $550\text{nm}$  a  $900\text{nm}$ , lo que permite que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido

completo de longitudes de onda, esto es, doblar la resolución del barrido. Al final se tiene una resolución efectiva de  $2\text{nm}$  sobre todo el intervalo espectral.

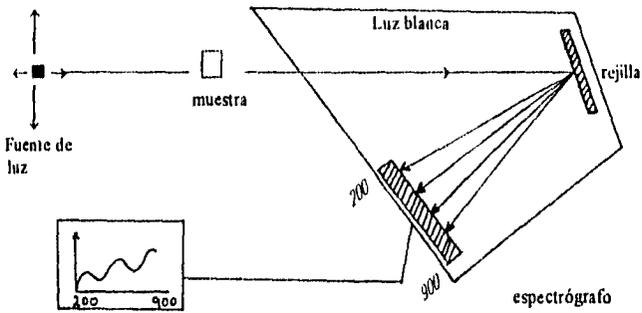


Figura 2.3. Diagrama de bloques del espectrofotómetro Milton-Roy Spectronic 3000 Array.

De ambos tipos de espectrofotómetro se obtienen espectros de absorción del tipo mostrado en la figura 2.1.

## 2.2 Luminiscencia.

La técnica de luminiscencia se utilizó sólo en los geles de  $\text{SiO}_2$ . Sirvió para conocer el daño causado por la irradiación en la molécula de Rodamina B.

Si un material emite luz después de excitarlo, se dice que luminesce. Si esta emisión es breve, es decir, si dura alrededor de  $10^{-7}$  seg después de que la excitación se suspendió, se dice que el material fluoresce (o hay fluorescencia). Por el contrario, si la emisión dura un largo periodo, que puede llegar a ser de hasta horas, se dice que el material fosforece (o hay fosforescencia). La excitación puede realizarse térmicamente, irradiando con rayos X, con electrones, con luz, etc., siendo los nombres que recibe en cada caso: termoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, catodoluminiscencia y fotoluminiscencia respectivamente. Esta última es la utilizada en el presente trabajo.

Para tomar los espectros de fotoluminiscencia se usó un fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-10S que consta de una lámpara de xenón de 150watts; dos monocromadores que operan entre 220nm y 830nm con una incertidumbre de  $\pm 2\text{nm}$ ; un fotomultiplicador tipo R372F; el diagrama del dispositivo experimental se muestra en la figura 2.1. El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión es de  $30^\circ$ . La salida se envió a una graficadora de una pluma Perkin-Elmer modelo 56. La luz de la lámpara pasa a través del monocromador de excitación, este selecciona un haz de luz de excitación con longitud de onda  $\lambda_{ex}$  que excita a la muestra provocando la fotoluminiscencia. De las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra el monocromador de emisión selecciona una,  $\lambda_{em}$ ; el haz con esta longitud de onda pasa al fotomultiplicador donde se mide su intensidad, enviándose a la graficadora una señal proporcional a dicha intensidad. El monocromador de emisión se coloca a un ángulo  $\theta$  con respecto al haz incidente (o al monocromador de excitación) para evitar el haz directo transmitido que saturaría el fotomultiplicador.

Con esta técnica se pueden obtener tanto espectros de emisión como espectros de excitación. En los espectros de emisión el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor  $\lambda_{ex}$ , que se escoge usando la información del espectro de absorción; normalmente el valor de  $\lambda_{ex}$  es muy aproximado a alguna de las longitudes de onda donde se ubica un máximo de absorción. Por el contrario, el monocromador de emisión hace un barrido espectral registrando la intensidad de emisión para cada longitud de onda en la graficadora.

La gráfica de  $I_m(\lambda_m; \lambda_x = cte)$  constituye el espectro de emisión.

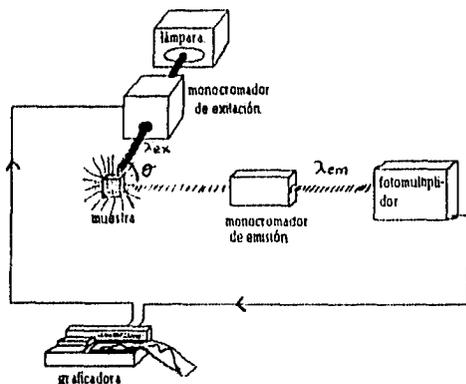


Figura 2.4. Diagrama del Fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-105.

De manera análoga, en los espectros de excitación el monocromador de emisión está fijo en un valor  $\lambda_{em}$ . Este valor se selecciona del espectro de emisión de la muestra, siendo generalmente la longitud de onda donde se obtuvo el máximo de emisión. Ahora el monocromador de excitación es el que hace el barrido espectral. De igual manera se registra en la graficadora la intensidad de emisión para cada longitud de onda de excitación. La gráfica de  $I_m(\lambda_m = cte; \lambda_x)$  constituye el espectro de excitación.

Al tomar ambos tipos de espectros es necesario tener en cuenta el corrimiento de Stokes que, como se menciona en el capítulo anterior, implica que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la radiación excitante.

## 2.3 Procedimiento experimental.

### 2.3.1 Cristales de LiF.

Las muestras de LiF utilizadas en este trabajo fueron crecidas en el Instituto de Física de la UNAM por el método de Czochralski [R15] por el técnico Ricardo Guerrero y la pasante de Físico Claudia Ramírez. La técnica empleada regularmente para medir concentraciones de impurezas en estos cristales es la de absorción atómica, pero debido a las bajas concentraciones de Ti y Mg utilizadas, dicha técnica presentó una sensibilidad muy baja lo que obligó a tomar en cuenta las siguientes consideraciones. Se sabe que el Mg se distribuye uniformemente en el cristal. Por esto se tomó la concentración de Mg en el cristal como la concentración de Mg en el fundente. Por otro lado, el Ti presenta un coeficiente de segregación de  $k = 1.7$  sobre el eje de crecimiento, esto significa que la impureza se concentra en la parte superior del cristal. La fórmula de *Pfann* [R11] toma en cuenta este comportamiento y proporciona la concentración de Ti en cualquier posición del cristal. Esta fórmula está dada por:

$$C(x) = C_0 k \left(1 - \frac{x}{d}\right)^{k-1} \quad (2.2)$$

donde  $C_0$  es la concentración de Ti en el fundente,  $k = 1.7$ ,  $d$  la longitud del cristal y  $x$  la posición dentro de él.

Se estudiaron ocho cristales de LiF, puros y dopados con Mg y Ti a diferentes concentraciones, así como muestras de TLD-100, que son materiales policristalinos de LiF:Mg:Ti cuya concentración de impurezas no se conoce de manera exacta. En la tabla 2.1 se indican los cristales usados, con sus respectivas concentraciones de impurezas y sus respectivos espesores. También se muestra en la tabla la razón de dosis de irradiación usada para cada cristal. Con el objeto de elevar la eficiencia del proceso experimental así como para analizar mejor los resultados, los cristales se irradiaron por grupos. En total se formaron tres grupos, en el primero se irradiaron un cristal puro y los cristales 1:3 y 2:1. En el segundo se irradiaron los cristales 4:2, 4:3, 5:2 y un TLD-100. En el último grupo se irradiaron otro cristal puro, otro cristal 2:1 y otro TLD-100. Cabe señalar que el cristal 4:2 se perdió a mitad del proceso de irradiación.

Antes de irradiarse las muestras se sometieron al proceso de templado. Este proceso se divide en dos etapas. La primera consiste en calentar a altas

temperaturas los cristales durante veinte minutos con el objetivo de disolver las impurezas en el cristal. La segunda etapa consiste en enfriar bruscamente los cristales con el objetivo de mantener a las impurezas inmóviles en el transcurso del experimento.

cristal	concentración de impurezas		espesor d(cm)	razón de dosis de irradiación (MRads/hr)	grupo
	Ti (ppm)	Mg (ppm)			
puro(1)	0	0	0.1280	0.65	1
puro(2)	0	0	0.0990	0.60	3
1:3	4.62	3.80	0.1170	0.65	1
2:1(1)	6.29	3.80	0.1055	0.65	1
2:1(2)	6.29	3.80	0.0930	0.60	3
4:2	10.60	15.60	0.0730	0.60	2
4:3	16.70	15.60	0.1110	0.60	2
5:2	12.01	130.10	0.1030	0.60	2
TLD-100(1)	20	80-100	0.0910	0.60	2
TLD-100(2)	20	80-100	0.1032	0.60	3

Tabla 2.1 Se muestran los cristales usados, sus concentraciones de impurezas, espesores, la razón de dosis así como el grupo de irradiación.

Como fuente de rayos  $\gamma$  se utilizó el Irradiador C51PP Gammabeam del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM. Las irradiaciones se efectuaron a temperatura ambiente. La metodología usada es la siguiente: después del templado, a cada cristal se le tomó su espectro de absorción inicial; a continuación a cada cristal se le aplicó una dosis de radiación preseleccionada, después de la cual se tomó el espectro de absorción del cristal nuevamente. Sin templarlo, se le volvió a irradiar otra cierta dosis y se volvió a tomar su espectro de absorción. Se procedió sucesivamente de esta forma hasta acumular dosis del orden de 460MRads para cada cristal. En la tabla 2.2 se presentan los defectos o centros de color seguidos por absorción óptica junto con las posiciones de sus máximos de absorción y los intervalos de espectroscopía para cada centro. Los espectros de absorción se tomaron sin una referencia física, excepto para una de las muestras de TLD-100 para la cual se tomaron sus espectros con referencia física y sin ella.

centro	máximo $\lambda_0 (nm)$	intervalo de barrido (nm)
$F^-$	250	200-320
$R_2$	380	300-400
$F_2$ o $M$	441	400-520
$N_2$	510	500-800
$F_2^-$	960	900-1200

Tabla 2.2 Centros de color con sus máximos de absorción e intervalos de barrido.

De los espectros de absorción de cada muestra se calculó el coeficiente de absorción de cada defecto usando la ecuación 2.1. Para cada cristal se graficó el comportamiento del coeficiente de absorción de cada defecto con respecto a la dosis de irradiación.

### 2.3.2 Geles de $SiO_2$ .

La preparación de pastillas de geles de  $SiO_2$  se basó en el proceso sol-gel hasta la tercera etapa. Se mezclaron los reactivos TEOS, alcohol, agua, Rodamina B y ácido fluorhídrico (HF) en la proporción molar [ $TEOS : EtOH : H_2O$ ] = [2, 1, 1], agregando ácido y 0.5ml de Rodamina en solución. La solución de Rodamina se elaboró mezclando 0.3gr de colorante en polvo con agua. La mezcla de todos los reactivos se agitó durante 5min, después se cubrió el contenedor con una película de parafilm a la que se le hicieron pequeños orificios para permitir la evaporación. Por último se permitió que la solución secase algunos días a temperatura ambiente. El secado se continuó hasta observar que la pastilla resultante no se fracturaba al manipularla. Esta pastilla tenía un volumen de aproximadamente la tercera parte del volumen inicial de la solución.

A continuación se cortaron pequeñas muestras de la pastilla, estas se rebajaron con una lija y se pulieron con un trozo de paño agregando un abrasivo adecuado hasta obtener un terminado tipo espejo. De esta forma se obtuvieron cuatro muestras con dimensiones aproximadas de  $10 \times 10 \times 2 mm^3$ . En la tabla 2.3 se presentan el número de muestras utilizadas, sus espesores, el tipo de irradiación a que se sometieron, las máximas dosis aplicadas a cada muestra y el número de veces que se aplicó el proceso de irradiación a cada gel. Esto último significa que el proceso de irradiación, que culmina con la

máxima dosis aplicada, se repitió empezando desde los espectros iniciales y terminando con la máxima dosis (y sus respectivos espectros).

<i>muestra</i>	<i>espesor d(cm)</i>	<i>irradiación</i>	<i>máxima dosis</i>	<i>número de irradiaciones</i>
1	0.0887	X	411min	3
2	0.0896	X	111min	2
3	0.1364	X	111min	1
4	0.0758	$\gamma$	150MRads	1

**Tabla 2.3** Geles irradiados con su espesor, tipo de irradiación utilizada, máxima dosis aplicada y número de irradiaciones sufridas.

Para la irradiación  $\gamma$  se utilizó el mismo equipo que para el LiF. En el caso de rayos X se empleó un generador Phillips modelo PW1729/00 de corriente directa estabilizada y un tubo con blanco de tungsteno. Este equipo se operó con 30KV de voltaje de aceleración y 20mA de corriente en el filamento. Ambos tipos de irradiación se aplicaron a temperatura ambiente. Al igual que en el caso de los cristales de LiF, antes de irradiar cada muestra se tomaron sus espectros iniciales de absorción y luminiscencia. La irradiación se llevó a cabo siguiendo la misma metodología seguida para los cristales de LiF con la excepción de que después de cada dosis aplicada se tomaron los espectros de absorción y luminiscencia. Esto es en sí el proceso de irradiación. La dosis total acumulada empleando irradiación  $\gamma$  fue de 150MRads. En el caso de rayos X la dosis más alta fue de 411min para una muestra y de 111min para las restantes, estas dosis equivalen a 1445.31Grays y 5351.56Grays respectivamente; las dosis se escriben en min en la presentación de resultados, pues la diferencia sólo es un factor de conversión que no los afecta. En la tabla 2.4 se presentan las posiciones de los máximos de las bandas de absorción y luminiscencia estudiadas.

tipo de banda	posición del máximo (nm)
absorción	359
	400
	510
emisión	600
excitación	359
	400
	510

Tabla 2.4 Se observan las bandas estudiadas así como la posición de sus máximos.

De los espectros de absorción de cada muestra se calculó el coeficiente de absorción del máximo de cada banda usando la ecuación 2.1. Se graficó, para cada muestra, el comportamiento de este coeficiente con respecto a la dosis de irradiación. Así mismo, de los espectros de luminiscencia de cada muestra se graficó el comportamiento de la intensidad de cada banda con respecto a la dosis de irradiación. En los espectros de emisión se excitó en dos posiciones:  $\lambda_{ex} = 360nm$  y  $\lambda_{ex} = 550nm$ . En los espectros de excitación la longitud de emisión se fijó en  $\lambda_{em} = 610nm$ .

Cabe mencionar que para los geles de  $SiO_2$ , se tuvo mucho cuidado en mantener siempre la misma posición de la muestra, tanto en las irradiaciones como en la medición de los espectros, para asegurar la reproducibilidad de los resultados. En el caso de rayos X se montó la muestra en un portamuestras metálico negro (para evitar la medición de reflexiones), manteniéndose en esa posición durante todo el experimento, pues ese mismo portamuestras se usó para tomar los espectros como se indica en las figuras 2.5 y 2.6. Esto permitió asegurar que la cara irradiada de la muestra fuera sobre la que se medían los espectros de absorción y luminiscencia. Para irradiar con rayos  $\gamma$  se metió a la muestra en una cajita negra como se indica en la figura 2.7 (debe mencionarse que esto también se hizo para los cristales de LiF), cuidando que siempre fuera la misma cara la que se presentaba a la fuente de irradiación. Para la medición de los espectros se fijó la posición de la muestra en el portamuestras, con la cara irradiada apuntando hacia el detector del equipo respectivo, figuras 2.5 y 2.6.

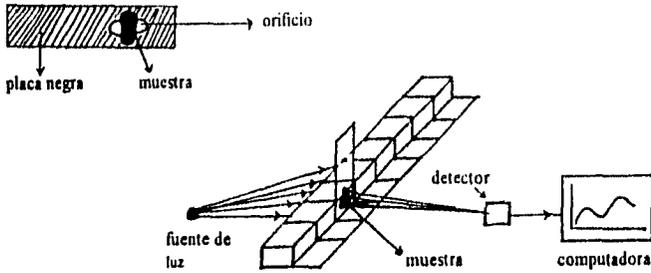


Figura 2.5. Montaje experimental para el espectrofotómetro Milton-Roy.

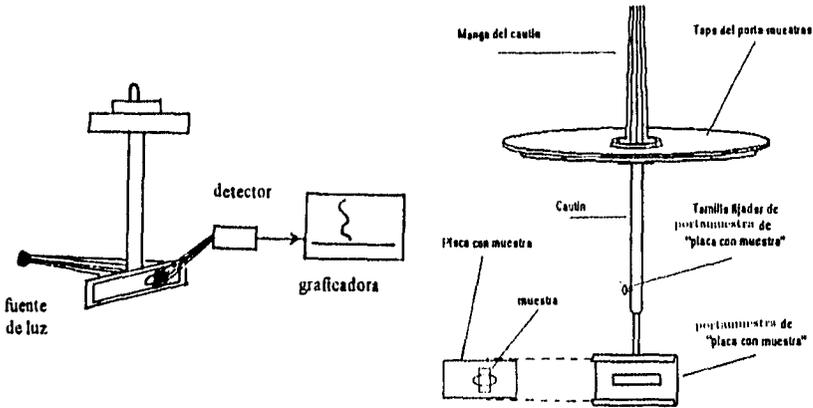


Figura 2.6. Montaje experimental para el fluorómetro Perkin-Elmer.

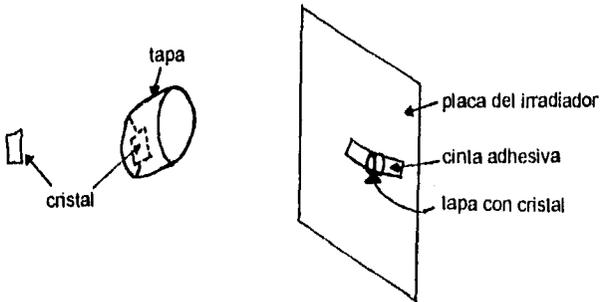


Figura 2.7. Montaje experimental al irradiar con el Irradiador Gammabeam.

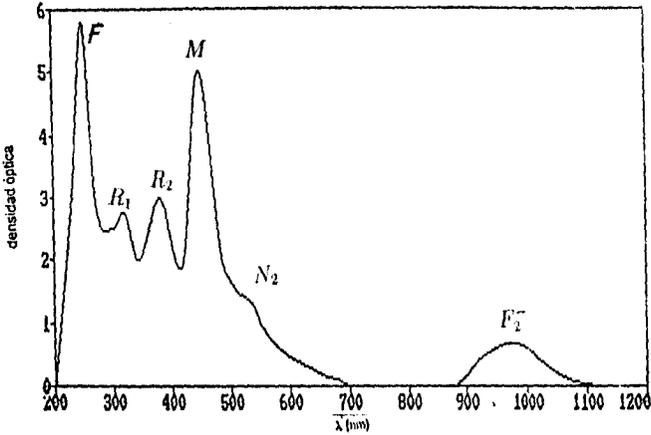
## **Capítulo 3**

### **Resultados y Análisis.**

### 3.1 Cristales de LiF.

#### 3.1.1 Resultados y Gráficas.

En la gráfica 3.1 se muestra el espectro de absorción óptica típico de un cristal irradiado de LiF:Mg:Ti. En este caso el espectro se tomó después de 180MRads de irradiación  $\gamma$  acumulada. Como se puede ver, la banda del centro  $F$  es la que presenta mayor absorción; se identifican también las bandas de los centros  $M$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $N_2$ , que presentan menor absorción que el centro  $F$ . Además se observa que el centro  $F_2^-$ , aparte de absorber en el infrarrojo, es el que presenta menor absorción comparado con los demás. En la gráfica se ilustran las posiciones de los picos de absorción de cada centro que también pueden ser consultados en la tabla 2.2.



Gráfica 3.1. Espectro de absorción óptica de un cristal de LiF:Mg:Ti irradiado.

Para un mejor seguimiento de las gráficas, en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3 se muestra la distribución en grupos de los cristales de LiF usados, cada tabla corresponde a cada uno de los grupos en que se hizo la distribución.

<i>crystal</i>	<i>concentración de impurezas</i>	
	Ti (ppm)	Mg (ppm)
puro(1)	0	0
1:3	4.62	3.80
2:4(1)	6.29	3.80

Tabla 3.1 Cristales del grupo 1, con su respectiva concentración de impurezas.

<i>crystal</i>	<i>concentración de impurezas</i>	
	Ti (ppm)	Mg (ppm)
4:2	10.60	15.60
4:3	16.70	15.60
5:2	12.01	130.10
TLD-100(1)	20	80-100

Tabla 3.2 Cristales del grupo 2, con su respectiva concentración de impurezas.

<i>crystal</i>	<i>concentración de impurezas</i>	
	Ti (ppm)	Mg (ppm)
puro(2)	0	0
2:4(2)	6.29	3.80
TLD-100(2)	20	80-100

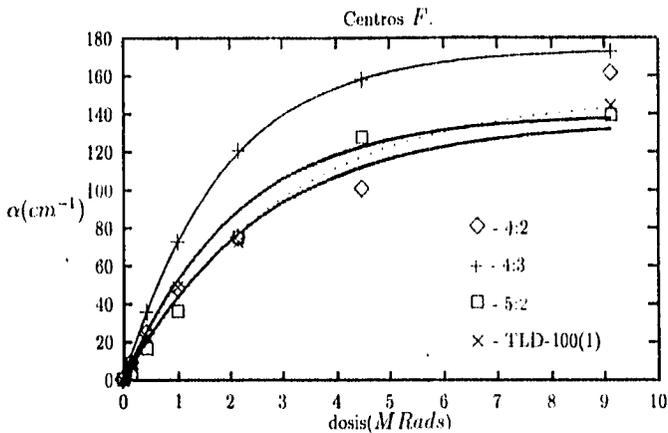
Tabla 3.3 Cristales del grupo 3, con su respectiva concentración de impurezas.

#### 1. centros *F*.

En las gráficas 3.2 y 3.3 se muestra el comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  de los centros *F* como función de la dosis de irradiación. Como se dijo en el capítulo 2 sección 1, este comportamiento nos proporciona información equivalente a la del número de centros *F* generados por la irradiación. Debe mencionarse que en las gráficas restantes (3.4-3.15), también se estudia el comportamiento del coeficiente de absorción  $\alpha$  como función de la dosis de irradiación.

En la gráfica 3.2 se observa que el cristal 4:3 tiene la respuesta más alta del grupo de cristales mostrado en esta gráfica (segundo grupo). Este cristal tiene la concentración de Ti más alta y la de Mg más

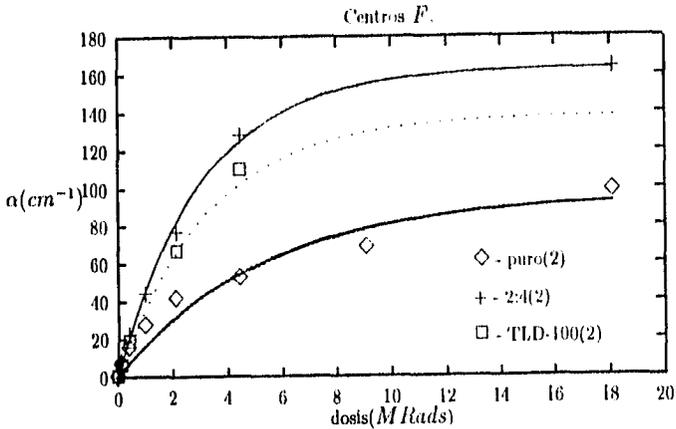
baja de este grupo. Los tres cristales restantes, 4:2, 5:2 y TLD-100, tienen una respuesta muy semejante entre sí. En particular el cristal 5:2, que presenta la concentración más alta de Mg de este grupo, es el que presenta la respuesta más baja. También es de notarse que para este grupo, el crecimiento del número de centros  $F$  fue tal que hubo saturación del espectrofotómetro a los 9.135  $MRads$  de irradiación.



Gráfica 3.2. Cristales 4:2, 4:3, 5:2, TLD-100(1). Coeficiente de absorción  $\alpha$  vs dosis.

En el grupo de cristales de la gráfica 3.3 se observa que la dosis alcanzada antes de saturar el equipo fue de 18.145  $MRads$ . Las mediciones del espectro del cristal de TLD-100 de este grupo (tercer grupo) se hicieron con referencia física (otro cristal de TLD-100 sin irradiar) y sin ella, siendo muy parecida la respuesta en ambos casos. Para este cristal la dosis de saturación del espectrofotómetro fue de 4.195  $MRads$ . El cristal 2:1 presentó la respuesta más alta de este grupo. Comparando su respuesta con la de los cristales del segundo grupo, esta fue sólo ligeramente superada por la del cristal 4:2. Debe señalarse que, para ambos grupos, el cristal 2:4 tiene las concentraciones de Mg y Ti más bajas, exceptuando al cristal puro que, por el contrario, presentó la respuesta más baja. De los dos cristales TLD-100 se puede concluir

poco al comparar su respuesta, aunque el TLD-100 del segundo grupo presentó una respuesta inicial más alta que la del TLD-100 del tercero.



Gráfica 3.3. Cristales puro(2), 2:4(2), TLD-100(2).

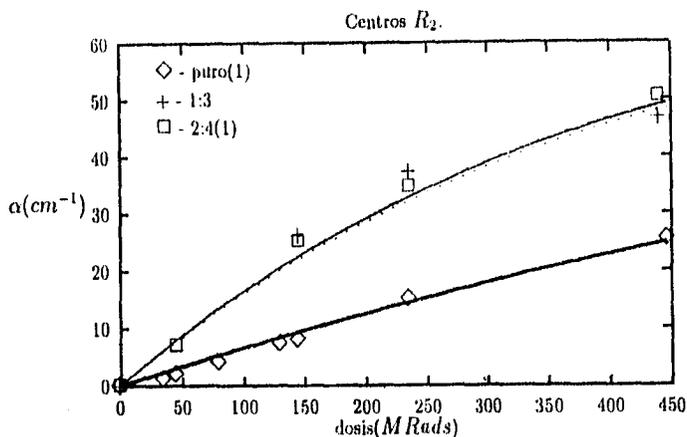
Es muy importante señalar que las líneas continuas de las gráficas 3.2 y 3.3, así como las mostradas en las demás gráficas de los otros centros de color seguidos en este trabajo, se obtuvieron con ayuda de un programa que proporciona la curva que se ajusta de manera más correcta a los datos experimentales. El criterio para encontrar dicha curva, así como el funcionamiento y los fundamentos de este programa se explican en la sección 3.1.3.

## 2. centros $R_2$ y $N_2$ .

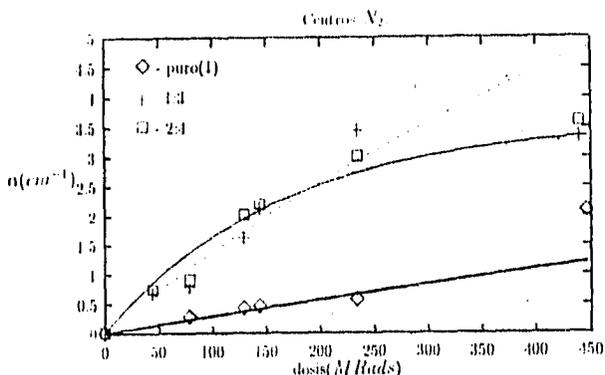
El comportamiento del coeficiente de absorción de los centros  $R_2$  como función de la dosis de irradiación se muestra en las gráficas 3.1, 3.5 y 3.6. Este comportamiento es similar al que presenta el coeficiente de absorción de los centros  $N_2$  que se muestra en las gráficas 3.7, 3.8 y 3.9. La única diferencia es un factor de 10 en la magnitud de ambos coeficientes, siendo el del centro  $R_2$  el mayor. La absorción de estos dos centros de color se pudo medir en el espectrofotómetro durante todo

el proceso de irradiación, es decir, no hubo saturación hasta la dosis máxima empleada.

En las gráficas 3.4 y 3.7 se observa que los cristales 2:1(1) y 1:3 se comportan de manera semejante siendo su respuesta casi del doble de la del cristal puro(1). Ambos cristales, 2:1(1) y 1:3, difieren sólo en la concentración de Ti por un factor de 1.5 lo que explica la semejanza en la respuesta. También se observa que el comportamiento del coeficiente de absorción de estos dos cristales, tanto para el centro  $R_2$  como para el  $N_2$ , presenta una etapa de crecimiento lineal seguida de una especie de saturación. Es decir, se observan dos etapas análogas a las dos primeras de la curva de coloración de los centros  $F$ . Por el contrario, el cristal puro(1) presenta sólo una etapa de crecimiento lineal, que también es análoga a la primera etapa de la curva de coloración.

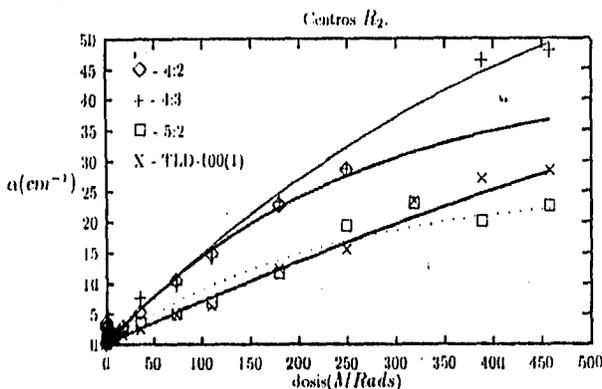


Gráfica 3.4. Cristales puro(1), 1:3, 2:4(1).

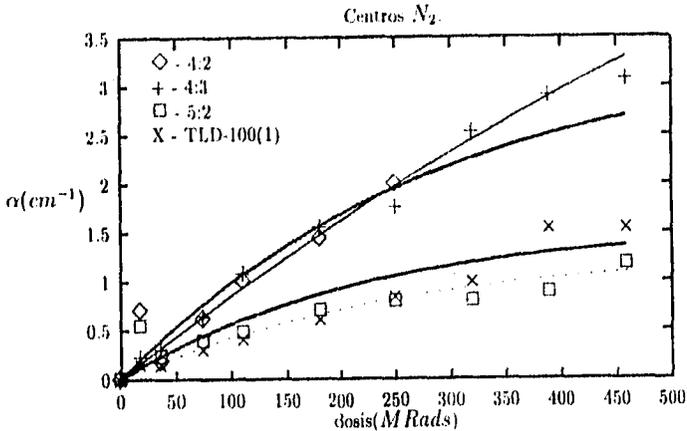


Gráfica 3.7. Cristales puros(1), 1:3, 2:1(1).

En el grupo de cristales de las gráficas 3.5 y 3.8 (segundo grupo) se observa que la respuesta de los cristales 4:2 y 4:3 es muy parecida, y más alta que la de los cristales 5:2 y TLD-100(1), que también tienen una respuesta semejante. De nuevo se tiene que los cristales 4:2 y 4:3 sólo difieren en la concentración de Ti por un factor de 1.5, presentando la misma concentración de Mg. Esto explicaría lo parecido de su comportamiento. Al igual que en los centros  $F$ , el cristal 5:2, que tiene la mayor concentración de Mg, presentó la respuesta más baja de este grupo. Este descenso se observa en las dosis finales de irradiación. El comportamiento del coeficiente de absorción para este grupo de cristales presenta la etapa de crecimiento lineal, tanto para el centro  $R_2$  como para el  $N_2$ . Debe notarse que el último punto experimental del cristal 4:3 parece indicar un inicio de saturación.

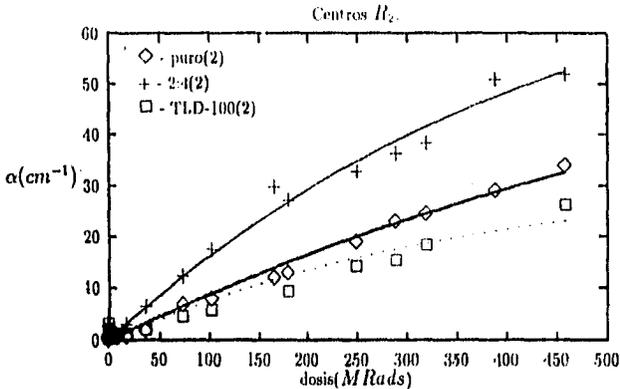


Gráfica 3.5. Cristales 4:2, 4:3, 5:2, TLD-100(1).

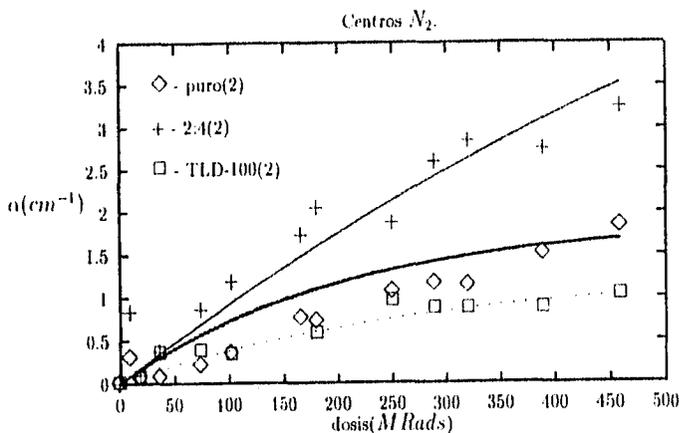


Gráfica 3.8. Cristales 4:2, 4:3, 5:2, TLD-100(1).

Para el último grupo de cristales, gráficas 3.6 y 3.9, se observa lo siguiente: la respuesta del cristal 2:4(2) fue la más alta, seguida por la del cristal puro(2) y por último la respuesta del cristal TLD-100(2). Para ambos centros sólo se observó la etapa de crecimiento lineal en los cristales puro(2) y TLD-100(2). El cristal 2:4(2) presenta el inicio de la etapa de saturación casi al final del proceso de irradiación.



Gráfica 3.6. Cristales puro(2), 2:4(2), TLD-100(2).



Gráfica 3.9. Cristales puro(2), 2:4(2), TLD-100(2).

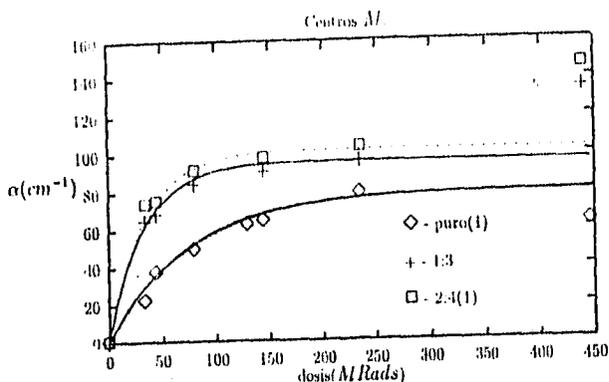
Del conjunto total de cristales se observa que para el centro  $R_2$ , el cristal 2:1(2) tuvo la respuesta más alta, seguida por la de los cristales 2:1(1), 1:3 y 4:3. La respuesta más baja fue la del cristal 5:2. La respuesta de los cristales puro(1), TLD-100(1) y TLD-100(2) fue semejante, superada ligeramente por la del cristal puro(2).

Para el centro  $N_2$  la respuesta más alta fue la de los cristales 1:3, 2:1(1) y 2:1(2), seguida de la respuesta del cristal 4:3. Otra vez la respuesta más baja fue la del cristal 5:2, mientras que la respuesta de los TLD-100 fue igual y ligeramente más pequeña que la de los cristales puros.

### 3. centros $M$ .

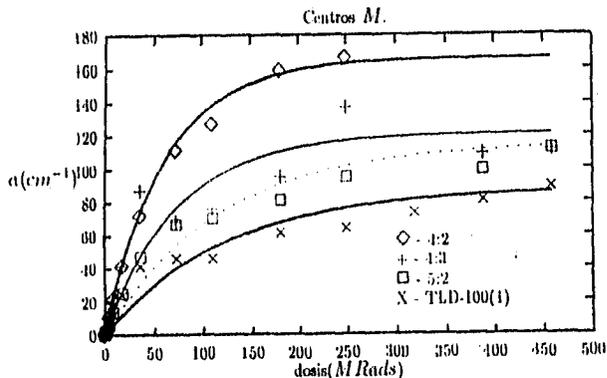
En las gráficas 3.10, 3.11 y 3.12 se ilustra el comportamiento del coeficiente de absorción de los centros  $M$ . La medición de absorción de este centro se logró efectuar durante todo el proceso de irradiación, es decir, no hubo saturación del espectrofotómetro.

En la gráfica 3.10 se muestra lo sucedido para el primer grupo de cristales. Al igual que en los centros anteriores, la respuesta de los cristales 1:3 y 2:4(1) fue esencialmente la misma. La magnitud de esta respuesta fue dos veces la del cristal puro (1). El comportamiento del coeficiente de absorción del centro  $M$  con respecto a la dosis de radiación muestra claramente, para estos tres cristales, tanto el crecimiento lineal inicial como la saturación. Este comportamiento es análogo al de la curva de coloración del centro  $F$  en sus dos primeras etapas.



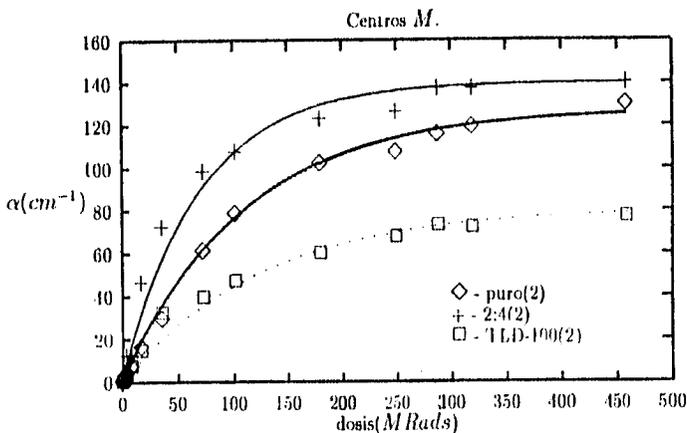
Gráfica 3.10. Cristales puro(1), 1:3, 2:4(1).

En el grupo de cristales de la gráfica 3.11 se observan resultados notables. La respuesta más alta parece ser la del cristal 4:2; la pérdida de este cristal impidió completar el proceso de irradiación y concretar dicho resultado. Por otro lado, le siguen en respuesta los cristales 4:3, 5:2 y TLD-100(1), con magnitud en el orden listado. Es de notar que los cristales 4:2 y 5:2 tienen una concentración de Ti más baja que la del cristal 4:3. Esto parece haber influido en el sensible incremento de la respuesta de ambos cristales para este centro, pues mientras que en otros centros la respuesta del cristal 4:2 fue semejante a la del 4:3 y la respuesta del 5:2 fue la más baja, en éste se observa que el cristal 4:2 tuvo la mayor respuesta y la del 5:2 casi alcanzó la del 4:3. También en la respuesta de estos cristales se observa un comportamiento análogo al de la curva de coloración del centro *F*.



Gráfica 3.11. Cristales 4:2, 4:3, 5:2, TLD-100(1).

La gráfica 3.12 ilustra lo ocurrido para el último grupo de cristales. El cristal 2:1(2) presentó la respuesta más alta. A poca distancia se observó la respuesta del cristal puro(2), mientras que el TLD-100(2) presentó la respuesta más baja. El comportamiento del coeficiente de absorción en este grupo de cristales presenta también las dos etapas anteriormente mencionadas.



Gráfica 3.12. Cristales puro(2), 2:4(2), TLD-100(2).

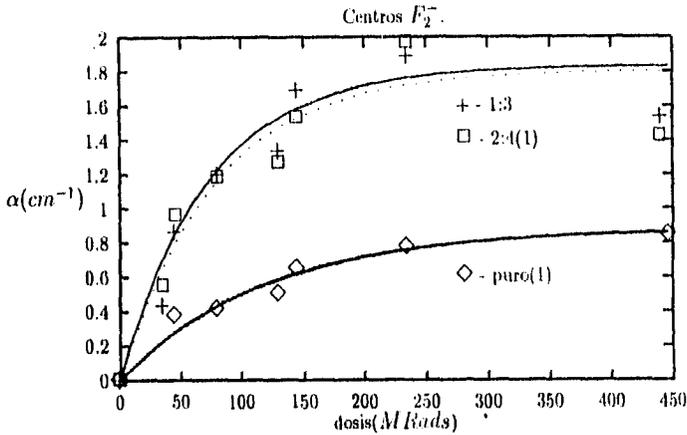
Del grupo completo de cristales se concluye que el cristal 4:2 iba presentando la mayor respuesta. Los siguientes cristales con más alta respuesta fueron el 2:4(1) y el 2:4(2), seguidos de los cristales puro(2), 1:3, 4:3 y 5:2. Los cristales puro(1), TLD-100(1) y TLD-100(2) presentaron una respuesta similar al igual que en los centros anteriores; esta respuesta fue la más baja.

Otro hecho importante fue el de que en la etapa de crecimiento lineal la respuesta del cristal 2:4(1 y 2) fue dos veces la del cristal puro(1 y 2). También se observó en esa etapa que la respuesta del cristal puro(2) fue la misma que la del TLD-100(2). La respuesta de los cristales puro(1) y TLD-100(1) no se comparó puesto que se irradiaron en diferentes grupos y en diferentes condiciones.

### 1. centros $F_2^-$ .

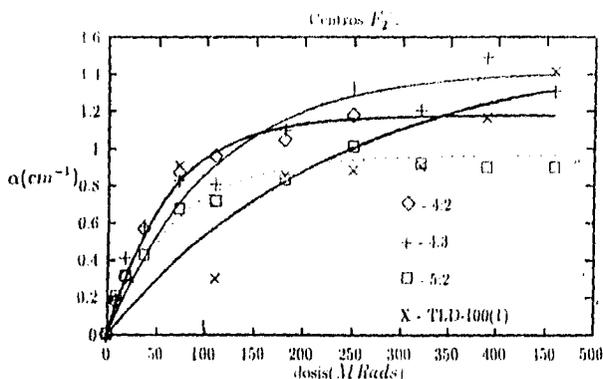
El comportamiento del coeficiente de absorción de los centros  $F_2^-$  se muestra en las gráficas 3.13, 3.14 y 3.15. Este coeficiente se pudo medir durante todo el proceso de irradiación. Debe señalarse que la respuesta de este centro es 100 veces menor a la del centro  $M$ .

La gráfica 3.13 muestra lo sucedido para los cristales 1:3, 2:1(1) y puro(1). En este grupo de cristales se observa exactamente lo mismo que lo sucedido para el centro  $M$ . Los cristales 1:3 y 2:1(1) tuvieron la misma respuesta, esta fue dos veces la del cristal puro(1). Otra vez se observan en la respuesta de los cristales, el crecimiento lineal y la saturación.



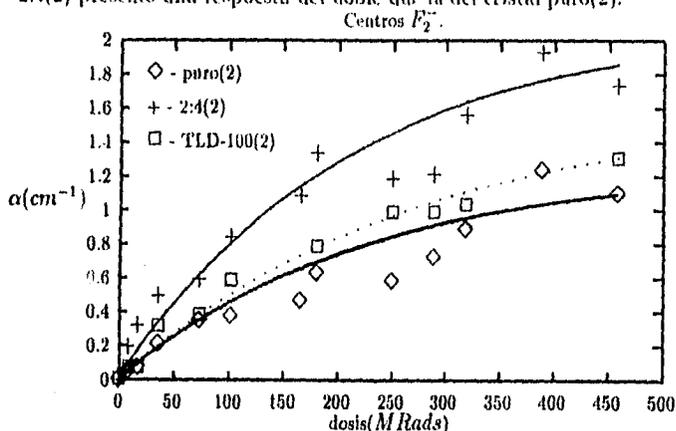
Gráfica 3.13. Cristales puro(1), 1:3, 2:1(1).

En el grupo de cristales de la gráfica 3.14 se observa una respuesta muy parecida entre los cristales 4:2 y 4:3, así como entre la de los cristales 5:2 y TLD-100(1), aunque esta es un 25% más baja comparada con la del primer par. Sus curvas muestran también las dos etapas mencionadas.



Gráfica 3.14. Cristales 4:2, 4:3, 5:2, TLD-100(1).

En el último grupo de cristales, gráfica 3.15, se observa que la respuesta más alta es la del cristal 2:4(2), seguida de la del cristal puro(2) y de la del TLD-100(2). La diferencia entre la respuesta de este último par de cristales es muy pequeña. Como se observa en la gráfica, la curva del cristal 2:4(2) muestra crecimiento lineal y saturación, aunque ésta no es significativa, como si aun no se llegara a una saturación real. De igual manera los cristales puro(2) y TLD-100(2) muestran una saturación todavía menos pronunciada, que incluso hace pensar que sólo se observa crecimiento lineal. Esto parece indicar que para este grupo de cristales, todavía se podía esperar un aumento en su respuesta de haberlos seguido irradiando. Por último, cabe señalar que en los puntos experimentales se observó generalmente que el cristal 2:4(2) presentó una respuesta del doble que la del cristal puro(2).



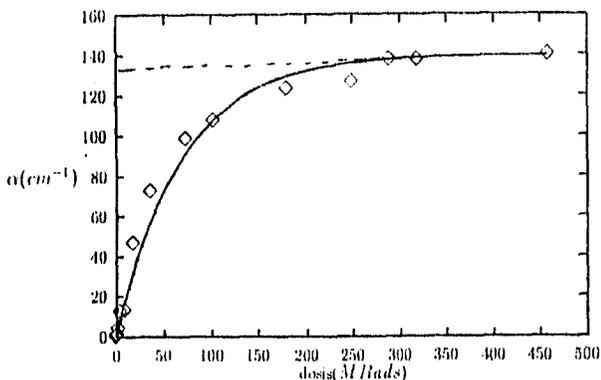
Gráfica 3.15. Cristales puro(2), 2:4(2), TLD-100(2).

Del grupo completo de cristales se observa que los cristales 1:3, 2:1(1) y 2:1(2) tuvieron la respuesta más alta. La siguiente respuesta en magnitud fue la de los cristales 1:2 y 1:3, seguida de la de los cristales 5:2, TLD-100(1), TLD-100(2) y puro(2). La respuesta más baja fue la del cristal puro(1). Otra vez se observa semejanza en la respuesta de los cristales puros y TLD-100. Debe resaltarse que para este centro, la respuesta de los cristales 2:1 fue mayor en un factor de dos a la de los cristales puros.

### 3.1.2 Eficiencia de coloración $f_s$ .

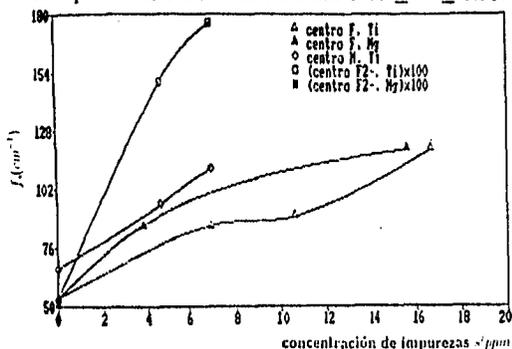
Como se mencionó en el capítulo 1 sección 1, la eficiencia de coloración de la primera etapa de la curva de coloración de los centros  $F$  no es más que el número de centros  $F$  de saturación de dicha etapa. La eficiencia de coloración se obtiene de la intersección de una recta de pendiente pequeña, que aproxima a la etapa II, con el eje vertical que en teoría es el número de centros. En este trabajo, como ya se dijo, el eje vertical representa al coeficiente de absorción que es directamente proporcional al número de centros.

Una de las principales observaciones que se obtuvieron de la sección anterior, es que los coeficientes de absorción de los centros  $M$  y  $F_2^-$  presentaron un comportamiento análogo al de las dos primeras etapas de la curva de coloración de los centros  $F$ . Por este motivo, dadas las gráficas de estos tres centros para cada grupo de cristales, se aproximó lo que sería la segunda etapa con una recta que intersectara el mayor número de puntos de la misma. Esta recta se prolongó hasta intersectarla con el eje vertical, hallando así la eficiencia de coloración para los centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$ . Este procedimiento se ilustra en la gráfica 3.16. En la tabla 3.4 se muestran las eficiencias de cada centro antes mencionado, para cada cristal.

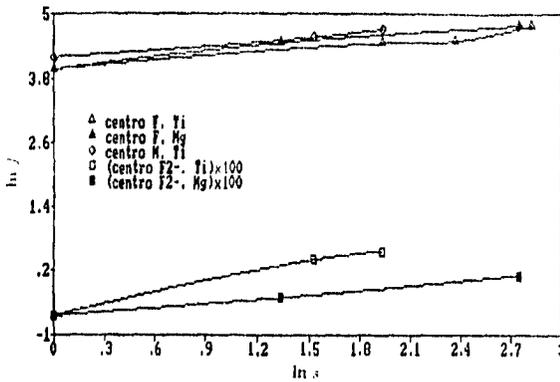


**Gráfica 3.16.** Procedimiento para hallar la eficiencia de coloración. Trazo de la línea horizontal que intersecte el mayor número de puntos de la línea continua.

Dado que en el centro  $F$  la relación entre la eficiencia de coloración  $f_s$  y la concentración de impurezas  $s$  es de la forma:  $f_s \propto s^{1/2}$ , cabe esperar lo mismo para los centros  $M$  y  $F_2^-$ . De lo anterior se deduce que a mayor concentración de impureza debe observarse mayor eficiencia de coloración. Por lo tanto de los resultados de la tabla 3.4 se escogieron los datos que mostraron dicho orden creciente. Con un asterisco se señalan los elegidos para Ti en cada centro y con dos los elegidos para Mg. Su comportamiento se muestra en la gráfica 3.17. Con estos datos escogidos de manera conveniente, y suponiendo una relación entre la eficiencia y la concentración de la forma  $f_s \propto s^m$ , se hizo un ajuste por mínimos cuadrados. Este ajuste se ilustra en la gráfica 3.18. Por último en la tabla 3.5 se muestran los resultados de este ajuste para el exponente  $m$  de cada tipo de impureza y de cada centro. De dicha tabla se observa que el valor de  $m$  oscila entre  $0.25 \leq m \leq 0.65$ .



**Gráfica 3.17.** Comportamiento de la eficiencia de coloración  $f_s$  con respecto a la concentración de impurezas  $s$ .



Gráfica 3.18. Ajuste por regresión lineal de la eficiencia de coloración  $f_s$ .

cristal	concentración de impurezas (ppm)		eficiencia de coloración $f_s$ ( $cm^{-1}$ )		
	Ti	Mg	centro $F^{\cdot}$	centro $M$	centro $F_2^{\cdot-}$
puro(1)	0	0	—	66.667 *	0.526 **
puro(2)	0	0	53.147 **, *	92.159	0.278
1:3	1.62	3.80	—	95.600 *	1.500 *
2:1(1)	6.29	3.80	—	100.267	1.763 *
2:1(2)	6.29	3.80	86.214 **, *	112.0 *	0.735 **
1:2	10.60	15.60	—	—	—
1:3	16.70	15.60	120.0 **, *	73.684	1.114 **
5:2	12.01	130.10	88.525	62.857	0.833
TLD-100(1)	20	90	—	43.459	0.872
TLD-100(2)	20	90	81.967	43.459	0.193

se marcan con asteriscos los datos utilizados en el ajuste. \*Ti, \*\*Mg.

Tabla 3.4 Se muestran las concentraciones de impurezas para cada cristal y las eficiencias de coloración para los centros  $F^{\cdot}$ ,  $M$  y  $F_2^{\cdot-}$ .

centro	exponente $m$	
	Ti	Mg
$F^{\cdot}$	0.265	0.294
$M$	0.259	—
$F_2^{\cdot-}$	0.642	0.273

Tabla 3.5 Valor del exponente  $m$  para cada tipo de impureza, para los centros  $F^{\cdot}$ ,  $M$  y  $F_2^{\cdot-}$ .

### 3.1.3 Análisis de los resultados de LiF.

De los resultados anteriores se desprenden varias observaciones. La primera es que en general, la respuesta de los cristales dopados es más alta que la de los cristales puros; aunque se notó que a bajas concentraciones la respuesta es mayor que a altas concentraciones. En particular, el cristal 2:1 con una concentración de Ti de 6.29ppm (la segunda más baja) y de Mg de 3.80ppm (la más baja) presentó la respuesta más alta de todos los cristales en todos los centros de color. Cabe destacar que su respuesta fue, en general, 50% más grande que la del cristal puro. Por el contrario, las muestras comerciales TLD-100, que tienen una concentración alta de impurezas, mostraron al inicio del proceso de irradiación un comportamiento semejante al de las muestra puras, pero al final de dicho proceso la respuesta del TLD-100 fue incluso más baja.

El hecho de que cristales con baja concentración de impurezas tengan una respuesta hasta 50% mayor que la de los cristales puros tiene una importante aplicación práctica. Los láseres de YAG:Nd utilizan en el método de Q-Switch muestras puras de LiF. Los centros de color  $F_2^-$  de estas muestras sirven como moduladores Q-Switch pasivos, y presentan la ventaja de aumentar el número de pulsos láser así como de incrementar su potencia. Mientras mayor sea el número de centros  $F_2^-$  mayor es este efecto. Por tanto, bien se podrían utilizar en lugar de muestras puras de LiF, cristales de LiF:Mg:Ti con la concentración óptima hallada en este trabajo, con esto se obtendría una respuesta aun más alta en los láseres de YAG:Nd.

Lo anterior contrasta con los resultados obtenidos en dosimetría termoluminiscente para LiF. En ellos se observa que el TLD-100 presenta la respuesta más alta (que en este caso es la emisión termooestimulada después de cada irradiación). Otro resultado también relevante que se encuentra en termoluminiscencia, es el hecho de haberse encontrado una concentración óptima de Ti y Mg, para la cual la respuesta termoluminiscente de dicho cristal es semejante a la del TLD-100. Esta concentración es similar a la de los cristales 1:2 y 1:3, que en nuestro trabajo presentan comportamientos entre los más altos.[19]

Además del seguimiento por absorción óptica realizado en este trabajo y del método normal de termoluminiscencia, también se ha hecho seguimiento de la evolución de los centros de color en LiF ante la irradiación ionizante por medio de dosimetría fotoluminiscente (que implica medición de la emisión

luminescente del cristal después de cada irradiación). Este estudio es viable y ha arrojado resultados importantes. Entre ellos destacan el que los cristales de TLD-100 se comporten de manera semejante a las muestras puras y que existe una concentración óptima de impurezas para la cual se incrementa la respuesta. En este caso tal concentración es la misma que la del cristal 1:3, que en este trabajo también presenta una respuesta alta. Otro resultado obtenido en dosimetría fotoluminiscente que es comparable a los obtenidos en el presente trabajo, es que también se observa que a mayores concentraciones la respuesta disminuye y se asemeja a la de los casos extremos, como son las muestras puras y las de TLD-100. [B11]

Otra observación importante obtenida en este trabajo es que, en los centros  $M$  y  $F_2^-$ , todos los cristales presentaron en su respuesta un crecimiento lineal inicial seguido de una etapa de saturación, es decir, un comportamiento similar al de las dos primeras etapas de la curva de coloración del centro  $F$ . Cabe señalar que para este último centro, aparte de observarse también estas dos etapas, se presentaron éstas a dosis de radiación muy tempranas. Por el contrario, para los centros  $R_2$  y  $N_2$  sólo se observó un crecimiento lineal en la respuesta de los cristales.

Del hecho de que sólo se observen las dos primeras etapas de la curva de coloración, se puede establecer una analogía entre esta forma de la respuesta y la de un circuito RC. Pensando en esto, a las curvas de coloración de los centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$  se les aplicó un ajuste del tipo exponencial saturable de la forma:

$$\alpha = \alpha_0 \left( 1 - e^{-\frac{D\alpha_0}{a}} \right). \quad (3.1)$$

Este modelo es muy simple comparado con el modelo cinético para la curva de coloración del centro  $F$  descrito por las ecuaciones (1.1)-(1.6). Como se recordará, este modelo introduce varios parámetros incalculables físicamente, por lo que su solución es muy aproximada. En contraste, este ajuste, además de realizarse de manera individual a cada cristal, sólo requiere de dos parámetros:  $\alpha_0$ , el coeficiente máximo de absorción que podría alcanzar la curva, y  $a$ , la dosis de estabilización. Dada la curva experimental, hallar el valor idóneo de estos parámetros resulta sencillo. Para tal efecto se utilizó un programa en *Pascal* que opera de la siguiente forma. Dados los puntos experimentales, se le asigna a  $\alpha_0$  el valor experimental de  $\alpha$  más alto y se halla  $a$  por mínimos cuadrados. A continuación se superpone la gráfica resultante a los datos. Si la gráfica no es adecuada, se elige otro valor de  $\alpha_0$

y se repite el proceso. De esta forma se halla la curva teórica, de acuerdo al modelo propuesto, que ajusta de la manera más apropiada a los datos experimentales. En la tabla 3.6 se muestran los parámetros de ajuste para cada uno de los cristales en los centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$ ; aunque también se calcularon para los centros de color restantes. Las líneas continuas de las gráficas de la sección 3.1.1 son obtenidas mediante esta aproximación teórica.

Cabe destacar que el comportamiento observado en las curvas de coloración es análogo al observado en dosimetría fotoluminiscente. Esto permite aplicar el mismo modelo exponencial saturable a las curvas obtenidas en cada caso aun tratándose de fenómenos diferentes.

Además de la evidente ventaja de este modelo sobre el cinético, se tiene otra observación muy importante. Como cada cristal tiene asociada mediante este modelo, una curva que aproxima sus puntos experimentales para cada centro, se puede pensar en una calibración individual de cada cristal. Por tanto, si una de estas muestras es irradiada con una dosis desconocida, simplemente se toma su espectro de absorción óptica. Interpolando esta medición con su curva de coloración, de acuerdo al centro que se esté siguiendo, se puede determinar la dosis de radiación aplicada. Este procedimiento es no destructivo, lo que permite no sólo repetir mediciones, sino que también abre la posibilidad de utilizar estos cristales como dosímetros ópticos.

centro	$F$		$M$		$F_2^-$	
crystal	$\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{MRads})$	$\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{MRads})$	$\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{MRads})$
puro(1)	---	---	79.600	73.910	0.879	118.666
puro(2)	95.500	5.311	127.000	110.108	1.253	223.115
1:3	---	---	96.000	33.311	1.833	72.993
2:1(1)	---	---	102.000	33.102	1.807	77.821
2:1(2)	163.500	3.110	140.000	70.028	2.088	209.556
4:2	136.000	2.601	166.000	62.341	1.176	61.237
4:3	174.000	1.873	120.666	73.529	1.117	107.117
5:2	150.000	2.957	111.250	111.038	0.961	69.156
TLD-100(1)	139.667	2.139	87.200	120.627	1.522	232.126
TLD-100(2)	138.250	3.337	80.600	125.518	1.597	269.512

Tabla 3.6 Parámetros de ajuste de cada cristal de acuerdo al modelo exponencial saturable. Centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$ .

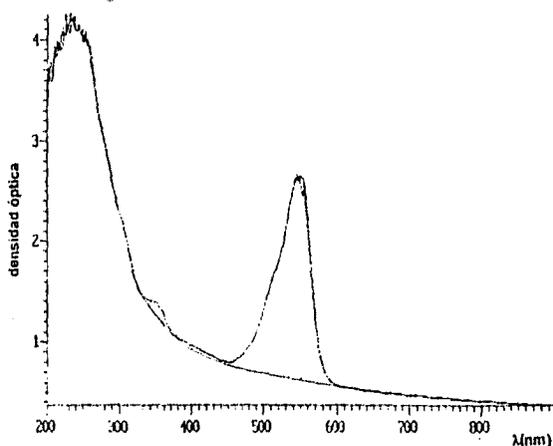
Lo anterior también es posible hacerlo mediante dosimetría fotoluminiscente. Con esto se tienen dos caminos alternativos con los cuales seguir los efectos de la irradiación ionizante. Pero a diferencia de la dosimetría termoluminiscente, que es el camino tradicional, esas dos formas alternas son no destructivas. Esto implica la posibilidad de tomar el espectro respectivo (absorción o emisión) cuantas veces sea necesario después de cada irradiación.

Por último, se observa que a semejanza del modelo cinético, se tiene una relación entre la eficiencia de coloración  $f_s$  de los centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$  y la concentración de impurezas  $s$  de la forma  $f_s = \frac{s^m}{a}$  con  $0.25 \leq m \leq 0.65$ . En el modelo cinético para el centro  $F$  se tiene que  $m = 0.5$ . Esta diferencia se puede atribuir al error experimental en las mediciones de absorción óptica, que se estima es de alrededor del 5%.

## 3.2 Geles de $SiO_2$ .

### 3.2.1 Resultados y Gráficas.

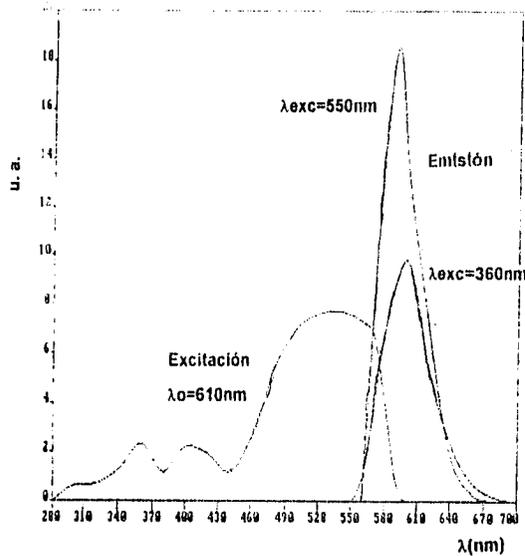
En la gráfica 3.19 se muestra el espectro de absorción óptica típico de un gel de  $SiO_2$  dopado con Rodamina B. Como se mencionó en el primer capítulo se observa una banda principal de absorción. La posición del máximo de esta banda está ubicada en los  $540nm$ . También se observan otras dos bandas de absorción menores con máximos ubicados en  $360nm$  y  $400nm$ . La banda que se observa en  $200 - 300nm$  corresponde a la absorción de la matriz inorgánica que en este caso es el gel.



Gráfica 3.19. Espectro de absorción del gel de  $SiO_2$  dopado con Rodamina B.

Por otro lado, en la gráfica 3.20 se encuentran los espectros de luminiscencia típicos del gel dopado con Rodamina B. El espectro de excitación, seguido en una longitud de emisión de  $610nm$ , presenta bandas análogas a las del espectro de absorción. Las posiciones de los máximos de estas bandas son  $360$ ,  $400$  y  $510nm$ . De nuevo la banda principal es la de  $540nm$ . Los espectros de emisión se tomaron excitando en  $360$  y  $550nm$ . La posición de los máximos respectivos se ubica en  $600$  y  $590nm$ . Esto significa que sólo

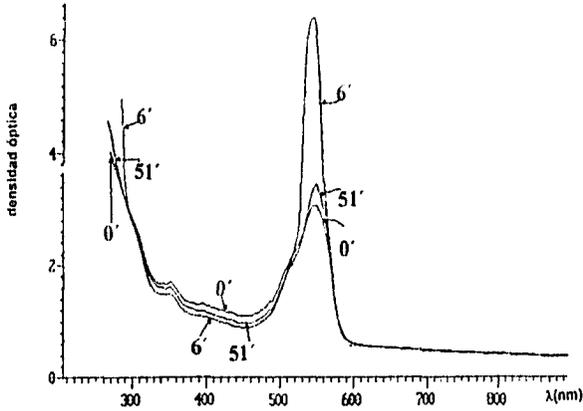
está presente la banda de emisión del primer estado excitado de singlete, es decir, que los electrones excitados a las otras dos bandas siguientes de singlete (100 y 360nm) decaen no radiativamente a la primera (510nm), y sólo de ésta se observa el decaimiento radiativo al estado base. También se observa un corrimiento hipsocrómico (hacia longitudes de onda más cortas) al excitar en 550nm.



**Gráfica 3.20.** Espectros de excitación y emisión del gel de  $SiO_2$  dopado con Rodamina B.

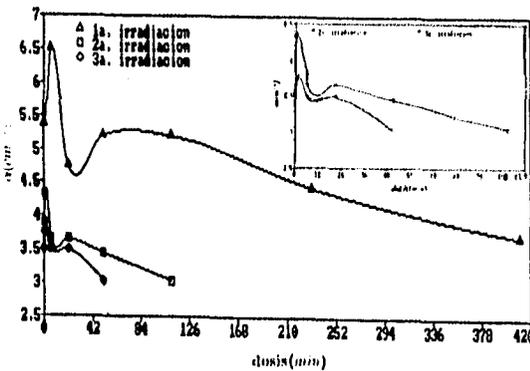
### 3.2.1.1 Resultados irradiando con rayos X.

Como puede observarse en la gráfica 3.21, el gel dopado con Rodamina B presenta un incremento en absorción muy significativo en la banda de 510nm, en las primeras dosis de irradiación. La magnitud de la absorción decae en las dosis subsiguientes. Este incremento, aunque de manera más reducida, también se observó en los espectros de luminiscencia.



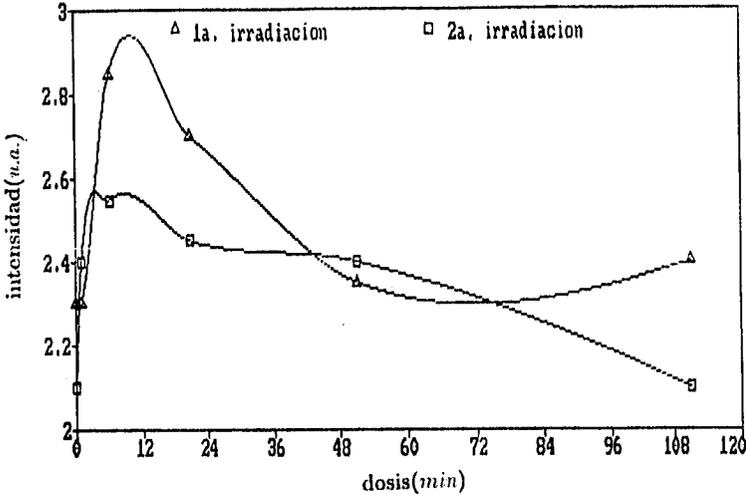
Gráfica 3.21. Comportamiento de la absorción óptica en las primeras dosis de rayos X. Se observa un incremento del 100% después de 6min de irradiación.

En la gráfica 3.22 se muestra el comportamiento del coeficiente de absorción con respecto a la dosis de radiación, de la banda con máximo en 360nm. El comportamiento mostrado es el de uno solo de los geles. En la primera irradiación se observa un máximo después de los primeros 6min de exposición a rayos X. Se observa un segundo máximo más pequeño después de 51min de exposición. En la segunda y tercera irradiaciones también se observan estos dos máximos pero con menor intensidad y con un corrimiento en su posición hacia dosis más pequeñas. Es decir, para ambas irradiaciones se observa el primer máximo después de 1min de exposición y después de 21min el segundo.



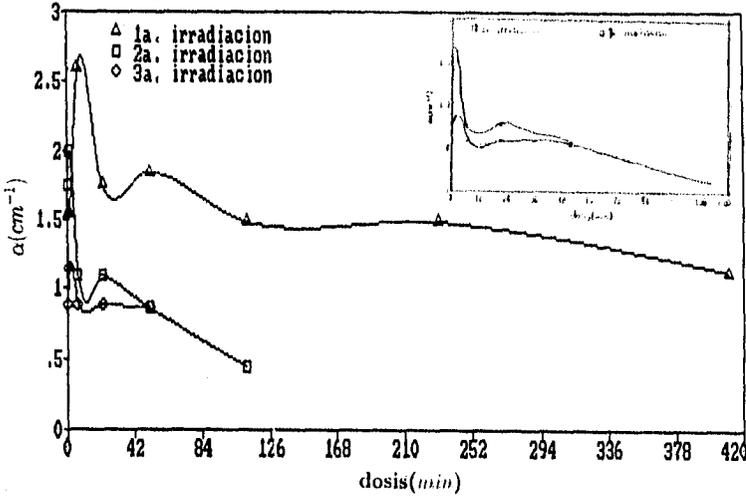
Gráfica 3.22. Banda de absorción con máximo en 360nm.

De manera análoga, en la gráfica 3.23 se muestra el comportamiento de la intensidad con respecto a la dosis de radiación, de la banda de excitación con máximo en  $360nm$ . Igualmente este comportamiento es el de un sólo gel, aunque cabe señalar que este gel no es el mismo de la gráfica anterior. Aunque el comportamiento observado es el mismo, el comportamiento de este gel (gráfica 3.23) para esta banda ilustra mejor los resultados que el del gel anterior (gráfica 3.22). En general se utilizará el comportamiento de estos dos geles para presentar los resultados. En la primera irradiación se observa un máximo después de los primeros  $12min$  de exposición. No se observa un segundo máximo, aunque hay un crecimiento en la intensidad del último punto que implica una exposición total de  $111min$ . En la segunda irradiación se observan los dos máximos después de  $6min$  y  $51min$  respectivamente. Este comportamiento es análogo al observado en absorción.



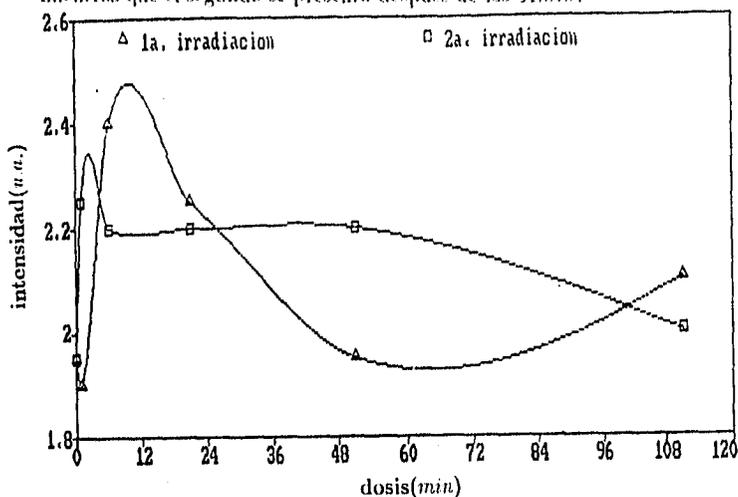
Gráfica 3.23. Banda de excitación con máximo en  $360nm$ .

En la gráfica 3.24 se muestra el comportamiento en absorción para la banda de 400nm. Este comportamiento es muy parecido al de la banda anterior. En la primera irradiación se observan tres máximos. El primero, que también es el mayor, se presenta después de los primeros 6min de irradiación. El segundo y tercer máximos se observan después de 51min y 231min respectivamente. En la segunda y tercera irradiaciones se observan ya solamente dos máximos. Las posiciones de estos máximos son las mismas para ambas irradiaciones. El primero se observa después de 6min de exposición y el segundo después de 21min.



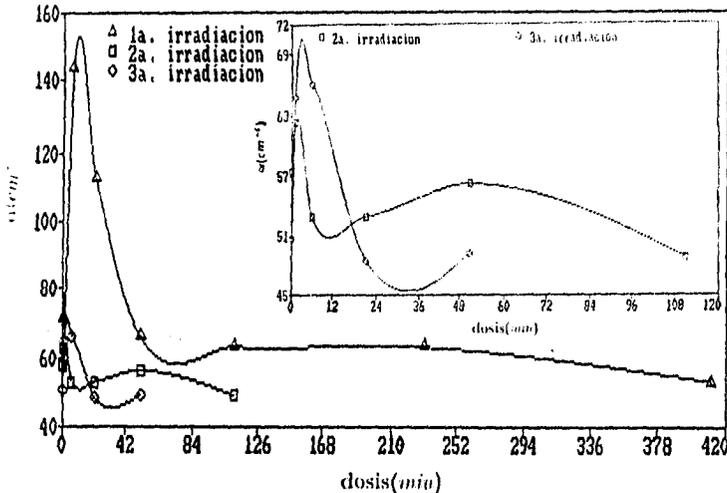
Gráfica 3.24. Banda de absorción con máximo en 400nm.

El comportamiento en excitación de la banda de 400nm se ilustra en la gráfica 3.25. En la primera irradiación se observa primero un descenso en la intensidad de excitación seguido del único máximo. Este se presenta después de los primeros 12min de exposición. Aunque no se observa un segundo máximo, al igual que en la banda anterior, se presenta un crecimiento significativo en la última irradiación. En la segunda irradiación se observan dos máximos. El primero se presenta después de los primeros 3min de exposición, mientras que el segundo se presenta después de los 51min.



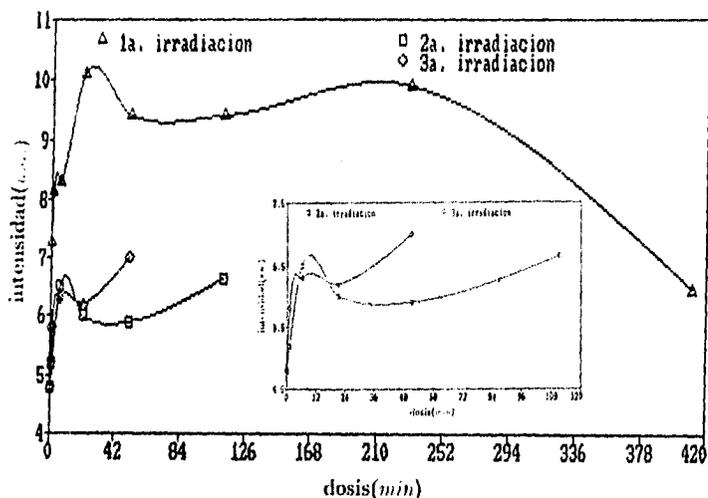
Gráfica 3.25. Banda de excitación con máximo en 400nm.

El comportamiento en absorción para la banda principal, con máximo en  $510m\mu$ , se presenta en la gráfica 3.26. Aunque el comportamiento es esencialmente el mismo que el de las dos bandas anteriores, la magnitud de los cambios es mucho más grande para esta banda. Por ejemplo, el incremento en el primer máximo es del 120%. Además el coeficiente de absorción de esta banda alcanza magnitudes de hasta  $150cm^{-1}$ , mientras que el de las bandas anteriores tiene una magnitud máxima de alrededor de  $7cm^{-1}$ . Esto también se puede observar en la gráfica 3.21. Entonces, en la primera irradiación se observan dos máximos. El primero después de los primeros  $12min$  de exposición y el segundo después de los  $231min$ . En la segunda y tercera irradiaciones se observan también dos máximos. En la segunda las posiciones de ellos son  $1min$  y  $51min$  respectivamente. En la tercera sus posiciones son  $3min$  y  $51min$  respectivamente. El primer máximo de la tercera irradiación es incluso mayor que los máximos de la segunda.



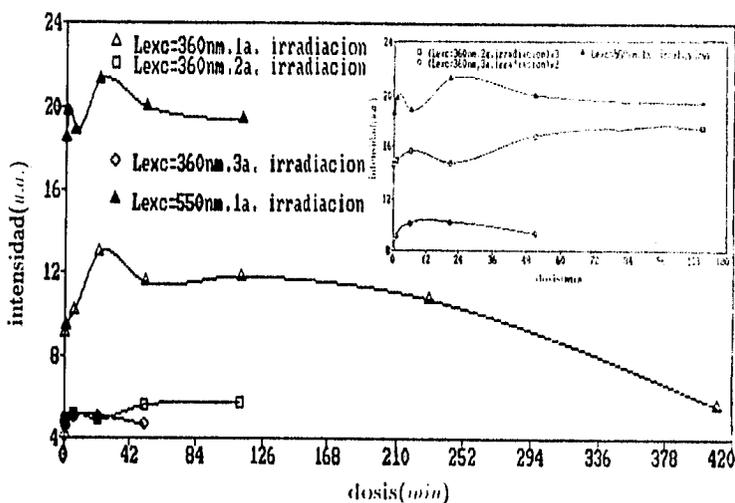
Gráfica 3.26. Banda de absorción principal con máximo en  $510m\mu$ .

En la gráfica 3.27 se ilustra el comportamiento en excitación de la banda principal. Los cambios en excitación en esta banda también son muy pronunciados comparados con los de las bandas anteriores, aunque no tanto comparados con los observados en absorción. En la primera irradiación se observan dos máximos. El primero después de los primeros 25 *min* de exposición y el segundo después de 231 *min*. En la segunda y tercera irradiaciones se observa sólo un máximo después de los primeros 10 *min*. En la segunda irradiación se observa también un crecimiento en la intensidad de excitación en el último punto, que se traduce en 111 *min* de exposición. La intensidad de este punto es incluso mayor que la del primer máximo. También en la tercera irradiación se observa un crecimiento en el último punto, esto implica 51 *min* de exposición. La intensidad de este punto no es sólo mayor que la del primer máximo de esta irradiación, sino que también es mayor que la de todos los puntos de la segunda.



Gráfica 3.27. Banda de excitación principal con máximo en 540 *nm*.

El comportamiento de la intensidad de emisión con respecto a la dosis de radiación excitando en 360nm y 550nm se ilustra en la gráfica 3.28. Para  $\lambda_{ex} = 360nm$  se observa lo siguiente. En la primera irradiación se observan dos máximos después de los primeros 21min y después de 111min de exposición respectivamente. El incremento en el primer máximo es de alrededor del 50% de la intensidad inicial de emisión. En la segunda irradiación se observa un máximo después de los primeros 6min de exposición. En los dos últimos puntos se observa un crecimiento que supera en intensidad al primer máximo. En la tercera irradiación se observa sólo un máximo después de 6min de exposición. La intensidad de este máximo es casi la misma que la del máximo de la segunda irradiación. La intensidad de emisión de los puntos de la primera irradiación, es en general mayor por un factor de dos, a la intensidad de los puntos de la segunda y tercera irradiaciones. Al excitar en  $\lambda_{ex} = 550nm$  se observa un máximo en el primer minuto de exposición. Se observa un segundo máximo después de 21min de irradiación. La intensidad del segundo máximo es mayor que la del primero.

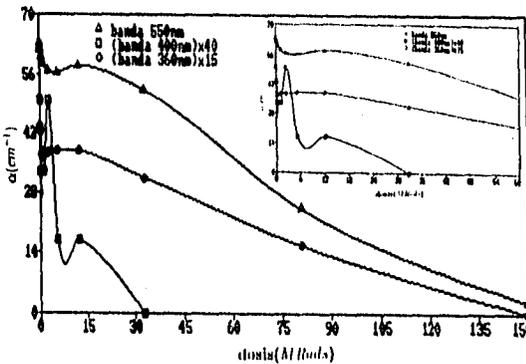


Gráfica 3.28. Banda de emisión con máximo en 600nm, excitando en 360 y 550nm.

### 3.2.1.2 Resultados irradiando con rayos $\gamma$ .

En la gráfica 3.29 se muestra el comportamiento de los coeficientes de absorción con respecto a la dosis de radiación, de las tres bandas de absorción de la molécula de Rodamina. Como se mencionó sólo se irradió un gel con rayos  $\gamma$ . Este se decoloró casi por completo después de todo el proceso de irradiación, mientras que el decoloramiento no fue tan acentuado en los geles irradiados con rayos X. Para la banda principal centrada en 540nm se observa lo siguiente. Se presenta primero un descenso gradual en la magnitud del coeficiente de absorción análogo a un decaimiento exponencial. Después de 5MRads de exposición se observa un incremento en la respuesta de menos del 5%, parecido al observado usando rayos X. Posterior a este aumento el decaimiento exponencial continúa hasta alcanzar un valor de casi cero para el coeficiente de absorción.

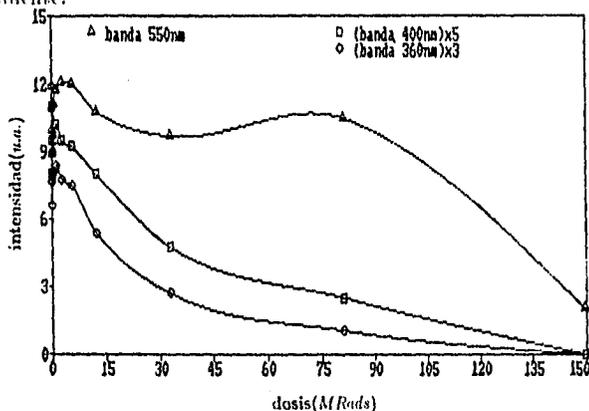
Para la banda de 360nm, que es la que presenta mayor absorción después de la banda principal, se observa un comportamiento muy semejante al de esta última. Se presenta primero un descenso muy pronunciado que hace pensar en un decaimiento exponencial muy rápido, pero después de 1MRad de exposición la señal aumenta aproximadamente en un 3%. Posteriormente el decaimiento exponencial continúa de manera más lenta hasta desaparecer la señal.



Gráfica 3.29. Comportamiento de las tres bandas de absorción con respecto a la dosis de radiación.

En la banda de 400nm se observa un comportamiento ligeramente diferente. Después de la primera dosis de irradiación se presenta un aumento de casi el 30% en la señal. En la siguiente irradiación se observa una disminución del mismo orden. Después de 2MRads la señal vuelve a crecer en un 30%. Inmediatamente después la señal vuelve a caer, aunque ahora en un 60%. Posteriormente se observa un crecimiento más pequeño. Por último, la señal decae hasta cero después de sólo 30MRads de exposición. Es decir, la señal de esta banda desapareció más rápido que la señal de las otras dos bandas. Debe señalarse que en esta banda también se observaron los cambios más drásticos. Esto se puede atribuir a la de por sí poca intensidad de esta banda.

El comportamiento de la intensidad de excitación de las tres bandas con respecto a la dosis de radiación, se presenta en la gráfica 3.30. El comportamiento de la banda principal de excitación es muy parecido al observado en la misma banda pero usando rayos X. La única diferencia es que ahora la señal cae hasta casi cero después del proceso de irradiación. Los dos máximos observados se presentan después de 2MRads y 75MRads de exposición respectivamente.



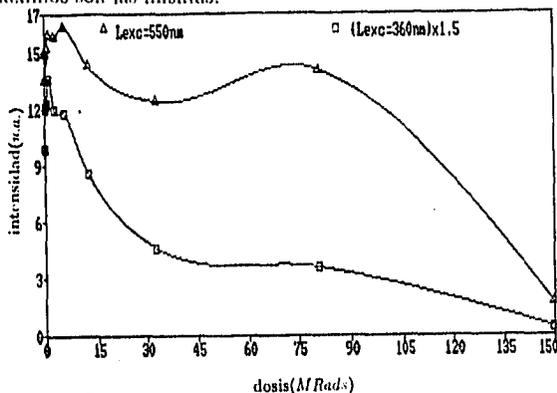
Gráfica 3.30. Comportamiento de las tres bandas de excitación con respecto a la dosis de radiación.

En la banda de 360nm se observa un primer aumento en la intensidad de excitación después de la primera dosis de irradiación, que fue de

0.011 MRads. A continuación la intensidad baja, pero vuelve a crecer después de 0.112 MRads. Vuelve a subir en la siguiente exposición, luego la señal baja de manera gradual, hasta desaparecer por completo después de aplicar la dosis total acumulada que fue de 150 MRads.

El comportamiento de la banda de 400nm es completamente análogo al de la banda anterior, aunque con una intensidad un 50% más baja. Los aumentos y descensos se observan en las mismas posiciones en que se observaron los de la banda de 360nm.

La gráfica 3.31 ilustra el comportamiento de la intensidad de emisión con respecto a la dosis de radiación, excitando en 360nm y 550nm. Para ambas bandas se observa un comportamiento similar al observado usando rayos X, pero de nuevo la diferencia es la desaparición casi por completo de la señal al final del proceso de irradiación. La señal excitando en 360nm es un 50% más baja que al hacerlo en 550nm. Para este último caso se observa un primer máximo después de la primera exposición. El segundo se presenta después de 1 MRad. El tercero después de 5 MRads. El último se presenta después de 80 MRads. Estos aumentos y descensos recuerdan un movimiento ondulatorio, aunque también se observa un decaimiento exponencial muy marcado. Para  $\lambda_e = 360nm$  se observa un comportamiento parecido al anterior excepto por el tercer máximo, que aquí es muy pequeño. Las posiciones de los otros máximos son las mismas.



Gráfica 3.31. Banda de emisión con máximo en 600nm, excitando en 360 y 550nm.

ESTR. TEMA 10  
SOLUC. DE LA  
PRÁCTICA

### 3.2.2 Análisis de los resultados de $SiO_2$ .

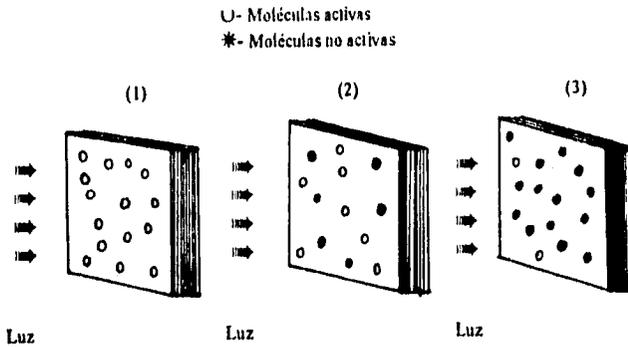
Cabe resaltar la respuesta de los geles de  $SiO_2$  dopados con Rodamina B ante la acción de la radiación ionizante pues, tanto al irradiar con rayos X como con rayos  $\gamma$ , se observa un comportamiento oscilatorio consistente en incrementos y decrementos sucesivos de la señal. Esta se refiere al coeficiente de absorción de cada banda, a la intensidad de excitación o a la intensidad de emisión, pues en los tres casos se observa dicho comportamiento. En el caso de los rayos  $\gamma$  también se observa una desaparición completa de la señal; es decir, al cabo del proceso de irradiación tanto la absorción óptica como la fotoluminiscencia son indetectables, o más precisamente son cero para los aparatos de medición. La forma en que la señal va decayendo tiene la forma de un decaimiento exponencial. Para rayos X no se observa un decaimiento tan drástico de la señal, sino que este es más gradual y menos pronunciado. Por ejemplo, en el gel al que se aplicaron tres procesos de irradiación de rayos X, se observa que la emisión de la segunda y tercera irradiaciones, aunque de magnitud similar entre sí, es mucho menor que la observada en la primera irradiación, que fue mucho más intensa. Estos resultados también se han observado para otros colorantes orgánicos tales como la clorofila, azul de timol y fluoresceína; usando como radiación ionizante UV, electrones y pulsos láser. [B10]

Este decaimiento progresivo de la señal, observado en ambos tipos de irradiación, es debido a la degradación paulatina que sufren las moléculas orgánicas contenidas en el gel, conforme se van exponiendo a la radiación. De esto se concluye que la radiación  $\gamma$ , al depositar más energía, provoca más daño que los rayos X en la molécula de Rodamina. La degradación se presenta cuando los electrones  $\pi$  son arrancados de la molécula. Esto es relativamente fácil de hacer, pues se trata de electrones altamente deslocalizados, pero fundamentales en la estructura de la molécula, como se vio en el primer capítulo.

Explicar el comportamiento oscilatorio observado en los resultados es un poco más complicado, pues intervienen dos procesos diferentes pero no excluyentes, lo que provoca que los máximos se presenten a diferentes dosis de radiación.

El primer proceso tiene que ver con el número de moléculas que interaccionan tanto con la radiación, como con la luz de los aparatos de medición (espectrofotómetro y fluorómetro). Es decir, en las primeras irradiaciones

los fotones interactúan con las moléculas de la superficie. Conforme éstas se degradan, tanto la radiación como la luz de los aparatos de medición interactúan con las moléculas interiores, que tienen mucho más vecinos que las de la superficie, por lo que el efecto producido por los fotones será mayor. Con esto se quiere decir que al interactuar un fotón con una molécula interior, se ven afectadas más moléculas aledañas, resultando en un aumento en emisión y/o absorción. Este proceso se ilustra en la figura 3.32.



**Figura 3.32.** Degradación de las moléculas de Rodamina en el gel, al recibir radiación electromagnética.

El segundo proceso está relacionado con el llenado y vaciado de los niveles de energía característicos de una molécula orgánica que es colorante láser, como es el caso de la Rodamina B. Los electrones excitados a alguno de los tres estados excitados de singuleto de esta molécula, pueden caer al estado de triplete correspondiente de forma no radiativa, que tiene un tiempo de vida media mayor en tres órdenes de magnitud al del estado de singuleto (ver capítulo 1, entrecruzamiento de sistemas). Esto significa que en posteriores irradiaciones y mediciones, estos electrones estacionados en el estado de triplete no participan ni en absorción ni en emisión, por lo que se observa un descenso en la señal. Posteriormente y como se indicó, estos electrones decaen al estado base mediante un proceso no radiativo. Por tanto, en las siguientes irradiaciones y mediciones podrán participar de nuevo, causando

un incremento en la señal. Esto se puede entender mejor observando la figura 3.33.

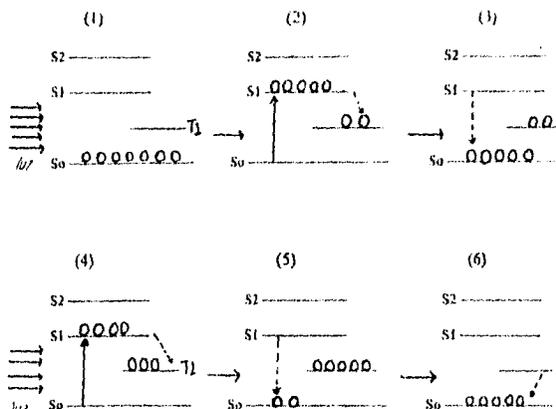


Figura 3.33. Proceso de llenado y vaciado de los estados de triplete de la molécula de Rodamina.

La repetición de los dos procesos anteriores, ya sea de manera simultánea o separada, causa los diversos máximos y mínimos observados en los resultados para ambos tipos de irradiación. Una conjunción de ambos procesos es la siguiente. En los espectros iniciales la luz interacciona con las moléculas de la superficie. Al irradiar estas moléculas se degradan. En la medición siguiente, la luz es absorbida por un mayor número de moléculas del interior. Aquí se detecta un máximo. Algunos de los electrones excitados caen a algún estado de triplete, por lo que no participarán en la siguiente medición. Al volver a irradiar se degradan moléculas del interior. Esto aunado a los electrones localizados en estado de triplete causa un mínimo en la medición. En la siguiente irradiación se degradan más moléculas pero muchos electrones en el estado de triplete caen al estado base, por lo que en la siguiente medición se vuelve a detectar un máximo, aunque de menor magnitud que el primero. De nuevo algunos electrones excitados caerán a los estados de triplete. Después de la siguiente irradiación, que causa más degradación, se vuelve a detectar un descenso en la respuesta. Posteriormente la transición de los electrones en el estado de triplete al estado base causará un nuevo máximo. Esto se

repetirá sucesivamente hasta la degradación total de las moléculas orgánicas de Rodamina contenidas en el gel, lo que causará la desaparición casi total de la señal.

Una vez explicado el comportamiento observado en los resultados, se propuso un modelo que ajustara las curvas experimentales obtenidas. Este modelo consiste en la superposición de una curva senoidal y un decaimiento exponencial de la forma:

$$I = I_0(e^{-at} + se)bd \quad (3.2)$$

La curva senoidal está relacionada con el llenado y vaciado del estado de tripleto, mientras que el decaimiento exponencial se relaciona a la degradación de las moléculas. El parámetro  $I_0$  indica la intensidad inicial de la señal (absorción, excitación o emisión),  $a$  indica la rapidez de decaimiento, mientras que  $b$  señala el período de oscilación. Los parámetros de ajuste de algunas de las curvas se muestran en la tabla 3.7, también se indica en esa tabla qué curvas se ajustaron.

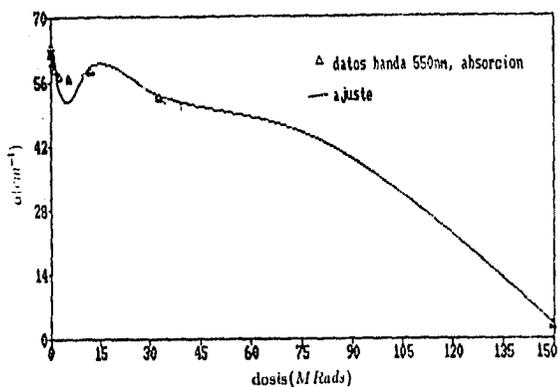
curva ajustada	$I_0(\text{cm}^{-1})$ ó $I_0(\text{u.a.})$	$a(\text{MRads}^{-1})$	$b(\text{MRads}^{-1})$
abs360nm	3.341	0.0027	30.2
abs550nm	63.245	0.00088	23.87
ex400nm	1.6	0.0032	9.55
ex550nm	8.95	0.00015	5.73
em360nm	6.6	0.0018	7.96

Tabla 3.7 Parámetros de ajuste de algunas de las curvas de geles de  $\text{SiO}_2$  irradiados con rayos  $\gamma$ , de acuerdo al modelo propuesto.

En la gráfica 3.31 se muestra el ajuste de la curva de absorción de la banda de 550nm, los puntos discretos son los datos experimentales y la línea continua el ajuste.

Aparte de ser posible modelar de manera sencilla el comportamiento ante la acción de la radiación ionizante, de las propiedades ópticas de los colorantes orgánicos contenidos en matrices inorgánicas como los geles, se desprende otro resultado muy importante. La Rodamina B al ser un colorante láser se utiliza en la fabricación de láseres sintonizables. Su uso en tales dispositivos es en solución. Como se observa en los resultados, la absorción y emisión de

esta molécula aumentan hasta en un 100% después de 20min de irradiación X. Esto significa que se podría aumentar la intensidad de la emisión láser. Incluso queda abierta la posibilidad de construir láseres sintonizables que utilicen Rodamina u otro colorante láser contenidos en gel y no en solución.



Gráfica 3.34 Ejemplo del ajuste para la banda de absorción de 550nm.

## Conclusiones.

### 1. CRISTALES DE $LiF$ .

- La producción de centros de color se incrementa en cristales con baja concentración de impurezas, con respecto a las muestras puras. En particular para una concentración de Ti de 6ppm y de Mg de 4ppm, se observa un incremento de hasta el 50%. Esto tiene aplicaciones tecnológicas, por ejemplo en láseres de YAG:Nd.
- El comportamiento del coeficiente de absorción con respecto a la dosis de radiación, de todos los centros de color seguidos, presenta dos etapas análogas a las dos primeras etapas de la curva de coloración de los centros  $F$ . Esto permite ajustar dicho comportamiento mediante un modelo tipo exponencial saturable de la forma:  $\alpha = \alpha_0 \left(1 - e^{-\frac{dosis}{q}}\right)$ . Este es un modelo simple, que permite calibrar cada muestra como función de la dosis. Esto último también abre la posibilidad de usar el cristal como dosímetro óptico.
- Se halló una relación entre la eficiencia de coloración  $f_s$  de la primera etapa de la curva de coloración de los centros  $F$ ,  $M$  y  $F_2^-$ , y la concentración  $s$  de impurezas, de la forma:  $f_s = \frac{s^m}{q}$  con  $0.25 \leq m \leq 0.65$ . Este comportamiento es similar al observado en el modelo cinético para el centro  $F$ .
- Las muestras comerciales TLD-100, bajo la acción de la radiación  $\gamma$ , presentaron una respuesta muy similar a la de las muestras puras, incluso para algunos centros dicha respuesta fue más baja que aquella. Por tanto estas muestras comerciales también pueden ser usadas como dosímetros ópticos, a diferencia de su uso tradicional como dosímetros termoluminiscentes.

### 2. GELES DE $SiO_2$ DOPADOS CON RODAMINA B.

- Las propiedades ópticas que hacen de la molécula de Rodamina B un colorante láser, no se pierden al incorporarla en el gel. Esto permite, mediante el proceso sol-gel, el estudio de tales moléculas orgánicas incorporadas en matrices sólidas, películas o fibras.

- Estas propiedades ópticas, absorción y luminiscencia, mostraron máximos y mínimos en su respuesta, tanto ante rayos X como ante rayos  $\gamma$ , como función de la dosis.
- Los decrementos ocurren cuando electrones en estados excitados de singlete, decaen no radiativamente a estados de triplete con tiempo de vida media muy grande. También afecta al número de electrones disponibles, la degradación de las moléculas. Estos dos factores dan lugar a que haya menos electrones disponibles para excitación y emisión.
- Los incrementos pueden ser explicados en términos de degradación de las moléculas exteriores del gel, lo que permite la interacción de la luz con más moléculas interiores. También tiene que ver con el decaimiento de electrones estacionados en el estado de triplete al estado base, cuando esto ocurre aumenta el número de electrones disponibles para excitación.
- La degradación de las moléculas de Rodamina B fue total cuando se irradiaron con rayos  $\gamma$ ; fue menos marcada cuando se usaron rayos X. Esto causó que se observara un decaimiento mucho más rápido en la señal para el caso de  $\gamma$ 's.
- Se logró ajustar este comportamiento de las propiedades ópticas ante la radiación ionizante, mediante la superposición de un decaimiento exponencial y una curva senoidal de la forma:  $I = I_0(e^{-at} + \text{sen} b t)$ . Este modelo se explica en términos de la degradación molecular y del llenado y vaciado de los estados de triplete.
- La eficiencia de estos geles de  $\text{SiO}_2$  dopados con Rodamina B como medios láser, puede ser incrementada después de irradiarlos alrededor de 20 min con rayos X. El incremento en la emisión es de hasta el 100%.

## Referencias.

1. Scherer G.W.; *J. of Non-Crystalline Solids*, 100(1988), 77.
2. Mackenzie J.D.; *J. of Non-Crystalline Solids*, 100(1988), 162.
3. Zink J.I., Dunn B.S.; *J. of the Ceramic Society of Japan. The Centennial Memorial Issue*, 99[10](1991), 878.
4. Dunn B., Knobbe E., Mckiernan J.M., Pouxviel J.C., Zink J.I.; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121(1990), 331.
5. Pouxviel J.C., Dunn B., Zink J.I.; *J. of Physical Chemistry*, 93[5](1989), 2131.
6. Dunn B., Nishida F., Toda R., Zink J.I., Alik T.H., Chandra S., Hutchinson J.A.; *Mat Res. Soc. Symp. Proc.*, 329(1991), 267.
7. Pouxviel J.C., Parvaiah S., Knobbe E.T., Dunn B.; *Solid State Ionics*, 32/33(1989), 616.
8. Hong Fu, Haken H.; *J. Opt. Soc. Am.*, 5[5](1988), 899.
9. Bosi L., Nimis M.; *Il Nuovo Cimento*, 13D[12](1991), 1483.
10. Bosi L., Nimis M.; *Il Nuovo Cimento*, 13D[3](1991), 377.
11. Bosi L.; *Phys. Stat. Sol.(b)*, 177(1993), K55.
12. Bosi L., Gallo D.; *Phys. Stat. Sol.(b)*, 182(1991), 261.
13. Kurobori T., Kanasaki T., Inai Y., Takeuchi N.; *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21(1988), L397.
14. Rossiter M.J., Rees-Evans D.B., Ellis S.C., Griffiths J.M.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 4(1971), 1245.
15. Landreth J.L., McKeever S.A.V.S.; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18(1985), 1919.
16. Ewig C.S., Tellinghuisen J., Mendenhall M.H.; *Chem. Phys. Lett.*, 188[5,6](1992), 501.

17. Wood R.A., Townsend P.D.: *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.*, B65(1992), 502.
18. Dawson R.K., Pooley D.: *Phys. Stat. Sol.*, 35(1969), 95.
19. Lin H.Y., Tsai Y.Z., Lee S.: *J. Mater. Res.*, 7[10](1992), 2833.
20. Chen J., Fu I.K., Lee S.P.: *Appl. Opt.*, 29[18](1990), 2669.
21. Basiev T.T., Kravets A.N., Mirov S.B., Fedin A.V.: *Sov. J. Quantum Electron.*, 22[8](1992), 713.
22. Smákula A.: *Z. Phys.*, 59(1930), 603.

## Bibliografía.

1. Zollinger H.; *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, New York, 1991 pp. 1-41, 245-281.
2. Mahesh K., Weng P.S., Furetta C.; *Thermoluminescence in Solids and its Applications*. Nuclear Technology Publishing, England, 1989.
3. Becker K.; *Solid State Dosimetry*. CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973.
4. Kittel C.; *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
5. García-Macedo J.A.; *Efectos de la irradiación X en halopuros alcalinos con impurezas divalentes*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 1983.
6. Griffiths J.; *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Academic Press Inc., London, 1976, cap. 2.3.4.
7. Schäfer F.P., Drexhage K.H., Hänsch T.W., Ippen E.P.; *Dye Laser*. Springer Verlag, Berlin, 1973, cap. 1.4.
8. Jeffrey B.C., George W.S.; *Sol-Gel Science*. Academic Press Inc., 1990, cap. 1.
9. Ramírez C.P.; *Preparación y estudio termoluminiscente de monocristales de LiF:Mg:Ti para emplearse como material dosimétrico*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 1995.
10. Ramírez E.; *Efectos de la irradiación ionizante sobre las propiedades ópticas de geles de óxido de silicio contaminados con Azul de Timol, Clorofila, Fluoresceína y Rodamina B*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 1995.
11. Castro J.A.; *Defectos luminescentes producidos por irradiación X en monocristales de LiF:Mg:Ti y su dependencia con la dosis*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, 1995.
12. Elliot P.J., Gibson A.F.; *Solid State Physics*. Macmillan, London, 1976, pp. 150-155, 197.

13. Sibley W.A., Pooley D.; *Treatise on Material Science and Technology*.  
Academic Press, San Francisco, 1974, vol. 5, pp. 52.