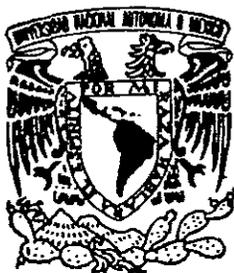


62
2 ejm



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FOTODESTRUCCION DE COUMARINA 440 EN GELES DE SiO_2 EXPUESTOS A UN LASER ENTONABLE DE NITROGENO.

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 :
ULISES ROBERTO TORRES OLGUIN

DIRECTOR: DR. JORGE GARCIA MACEDO.



MEXICO, D. F.

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES
258995

1998

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR



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 está 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
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Fotodestrucción de coumarina 440 en geles de SiO₂ expuestos a un láser
entonable de nitrógeno"

realizado por TORRES OLGUIN ULISES ROBERTO

con número de cuenta 8719066-1 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

Propietario

FIS. ANDRES VALENTIN PORTA CONTRERAS

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Suplente

FIS. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA

Suplente

DR. GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Disfruta vida que estás
por que cuando ya no
solo por tus obras
te han de recordar.**

A la Maestra y Médica
Sofía Olguín Alfaro
*Por toda la confianza y el apoyo que
siempre he recibido.*

Al Contador y Mecánico
J. M. Roberto Torres Guzmán
*Por toda la paciencia y el apoyo
dados a pesar de la distancia.*

Al Ingeniero
Víctor Manuel A. Torres Olguín
*Por sobrevivir a todas mis
ausencias y por enseñarme a crear
mi camino.*

Al O. N.
Florencio Olguín Alfaro
*Por ser de aquellos pocos que,
cuando le aposté al futuro, me
creyeron y apoyaron.*

AGRADECIMIENTOS

He de agradecer al Dr. Jorge García Macedo, por haber aceptado tomar el reto de realizar este trabajo conmigo, por haber tolerado y saber usar todas mis dispersiones.

Agradezco a todos mis sinodales por haber dedicado un poco de su tiempo para cumplir con su misión, y enriquecer este trabajo.

Agradezco al IFUNAM por todo el apoyo humano y técnico prestado.

Agradezco a la UNAM que a través de su programa de Becas de Tesis de Licenciatura en Proyectos de Investigación me apoyo para la realización de este trabajo.

Agradezco a la M. en C. Alicia Zarzoza Pérez y el laboratorio de Biofísica de la FC UNAM, por todo el apoyo externo a este trabajo, pero trascendente.

Un agradecimiento muy especial a Jorge Reyes y Federico González, por hacer tan agradable el trabajo en el cubículo.

Finalmente un agradecimiento a todos aquellos que por prisa no menciono, pero saben muy bien que tuvieron que ver con que este trabajo este hecho.

Índice

ÍNDICE	1
PRESENTACIÓN	2
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	4
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 PROCESO SOL-GEL.....	5
1.2 COLORANTES LÁSER.....	8
1.3 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA.....	14
1.4 FOTODEGRADACIÓN.....	15
CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	20
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	21
2.1 ABSORCIÓN ÓPTICA.....	21
2.2 LUMINISCENCIA.....	23
2.3 IRRADIACIÓN CON EL LÁSER ENTONABLE DE NITRÓGENO.....	24
2.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	26
CAPITULO 3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES	29
3. RESULTADOS, ANÁLISIS Y CONCLUSIONES	30
3.1 OBTENCIÓN DE RESULTADOS.....	30
3.2 RESULTADOS.....	33
3.3 ANÁLISIS.....	58
3.4 CONCLUSIONES.....	64
APÉNDICE A	65
BIBLIOGRAFÍA	67

Presentación

Actualmente los láseres entonables utilizan colorantes láser en solución. Estos láseres cubren una región mayor de longitudes de onda que los láseres iónicos, pues los primeros pueden cubrir amplias bandas en el intervalo que va de los 300 nm hasta 1100 nm, mientras que los láseres iónicos por lo general emiten de forma discreta además de no cubrir la región de 400 nm a 700 nm (región del visible).

Desafortunadamente los láseres entonables presentan varias desventajas, pues se requiere de muchos cuidados para su operación, para almacenarlos y para mantener su eficiencia como sistema láser. Una alternativa de bajo costo y buena eficiencia, es sustituirlos por sistemas de colorantes láser en matrices sólidas.

El proceso de Sol-Gel es un proceso de baja temperatura por medio del cual se puede elaborar un monolito de gel de SiO_2 contaminado con algún colorante láser, como en este trabajo se hizo con la Coumarina 440. La importancia de que el proceso sea a baja temperatura ($T \approx 300 \text{ K}$) es porque los colorantes láser son colorantes orgánicos, y si el proceso se llevará a cabo a mayores temperaturas las moléculas orgánicas serían destruidas y no tendríamos al colorante atrapado en el gel.

Los colorantes láser requieren de una fuente de bombeo para poder emitir, siendo esta misma la que provoca cambios de la respuesta del colorante (fotoestabilidad) como resultado de la destrucción de moléculas del colorante (daño óptico o fotodegradación) en la matriz de gel.

En los últimos años ha existido un gran interés por el estudio de los colorantes láser incorporados en matrices sólidas. Es necesario entender los mecanismos de la fotodegradación (o de la fotoestabilidad) con la idea de elaborar láseres entonables basados en colorantes láser atrapados en matrices sólidas con alta fotoestabilidad (o baja fotodegradación).

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de la absorción y la luminiscencia del colorante láser Coumarina 440 dopando un gel de SiO_2 , determinando el daño óptico provocado en el colorante debido a la radiación a la que fue expuesto. Para ello se prepararon cuatro muestras de dos diferentes concentraciones y se expusieron a dos longitudes de onda de irradiación diferentes. La fuente de radiación fue un láser de nitrógeno entonable. En este trabajo la palabra dopar se utilizó en el sentido de que se incorporan de manera controlada ciertas impurezas en algún material, en este caso el colorante láser en el gel de SiO_2 . Esta palabra (dopar) se escogió por que permitió expresar de forma sencilla y concreta la idea que se deseaba expresar.

En el capítulo 1 se presenta la introducción a los tópicos que serán requisito para entender e interpretar los resultados obtenidos.

En el capítulo 2 se hace una breve revisión de las técnicas experimentales utilizadas así como de la forma de preparar las muestras estudiadas.

En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos, los cuales se analizan y discuten para señalar al final las conclusiones. Las conclusiones obtenidas dan lugar a considerar la posibilidad del desarrollo de sistemas láser entonables con colorantes láser atrapados en medios sólidos, con su consecuente aplicación, sea para fines tecnológicos o de investigación.

Por último se presenta la bibliografía utilizada para este trabajo.

CAPITULO 1. Introducción

1. Introducción

1.1 Proceso Sol-Gel [1,2,3]

El proceso Sol-Gel está basado en reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución, formando una red gelatinosa de la cual se puede remover la fase líquida (o solvente). El resultado es un gel poroso que puede convertirse en un sólido amorfo denso.

Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersada es tan pequeña (del orden de 1-100 nm) que la fuerza gravitacional se desprecia y domina la interacción por fuerzas de corto alcance, tales como la atracción de Van der Waals y la interacción de carga superficial. La inercia de la fase dispersada es tan pequeña que exhibe movimiento Browniano (o difusión Browniana), el cual es aleatorio debido al momento transmitido por las colisiones con las moléculas del solvente. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

En el proceso Sol-Gel, los precursores (compuestos iniciales) para la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios ligandos (complementos que no incluyen otro átomo metálico o metaloide). Los alcóxidos metálicos son precursores muy populares porque ellos reaccionan fácilmente con el agua. La reacción se denomina hidrólisis. El alcóxido metálico más comúnmente usado es el tetraóxido de silicio (o tetrahetoxisilano o tetraortosilicato y más comúnmente llamado TEOS), cuya fórmula es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse en una reacción de condensación. La condensación libera pequeñas moléculas, tales como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar para construir grandes moléculas que contienen silicio por el proceso de polimerización. Un polímero es una enorme molécula (también llamada macromolécula) formada por cientos o miles de unidades llamados monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces.

Si un monómero puede hacer más de dos enlaces, entonces no hay límite en el tamaño de la molécula que puede formar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas tales que se extiende a través de la solución, la sustancia es llamada un *gel*. El punto de gelación se alcanza al momento en que se forma el último enlace para completar una molécula gigante. Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrando una fase líquida continua.

La continuidad significa que uno puede viajar a través de la fase sólida de un lado a otro de la muestra sin tener que entrar al líquido; y exactamente lo mismo puede hacerse con la fase líquida. Ya que ambas fases son de dimensiones coloidales, un segmento de línea originado en un poro (que puede estar lleno con líquido o vapor) y corriendo perpendicularmente dentro de la superficie sólida más cercana puede emerger en otro poro con un recorrido menor que 1 μm . De la misma manera una trayectoria originada en una fase sólida y pasando perpendicularmente a través de un muro de poro debe regresar a la fase sólida en una distancia no mayor que 1 μm . (ver Figura 1.1)

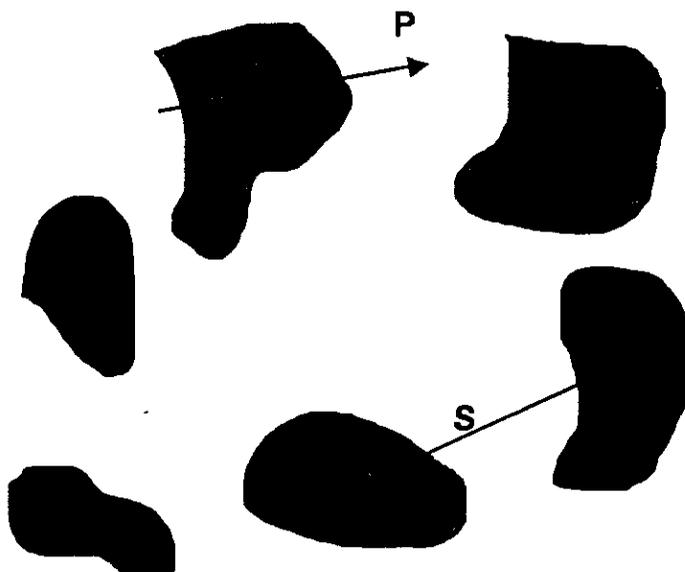


Figura 1. 1 Ilustración esquemática de la estructura del gel. La flecha P se origina en un poro, pasa perpendicularmente dentro de la fase sólida (sombreada) y emerge en otro poro; de la misma forma la flecha S pasa de la fase sólida a la fase sólida. Ya que el gel es de dimensiones coloidales, cualquier flecha mide menos de 1 μm .

La gelación puede ocurrir después de que un sol se coloca en algún molde, en tal caso es posible hacer objetos de alguna forma deseada. Si la menor dimensión del gel es mayor que unos pocos milímetros, el objeto es generalmente llamado monolito. La gelación puede reducirse por evaporación rápida del solvente, como se hace en la preparación de películas o fibras.

El proceso Sol-Gel se divide en cuatro pasos:

1. Formación de la solución (o reacción química).
2. Gelación (transición sol -gel).
3. Envejecimiento y secado del gel.
4. Densificación.

A continuación se explica cada uno de ellos.

1. Formación de la solución.

La solución se forma al mezclar: TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, etanol y agua. Aquí comienzan las reacciones de hidrólisis y polimerización.

2. Gelación

Debido a las reacciones de hidrólisis y polimerización, la viscosidad aumenta hasta que la solución cesa de fluir. El tiempo de gelación depende de la química de la solución y de

la naturaleza polimérica. Esta transición sol-gel es irreversible, existiendo una dependencia con el 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 líquida a la sólida.

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 propiedades del gel resultante. Estos cambios pueden ser sinéresis (encogimiento espontáneo de 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) o segregación (cristalización o separación de la fase).

En esta etapa hay una considerable pérdida de peso y volumen 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 esta es mayor que la fuerza de la red, provoca que el gel se contraiga tan rápido como se evapora el líquido. Un buen control sobre esta etapa, que es crítica, permite secar sin que ocurran fracturas que limiten el tamaño de las piezas monolíticas.

4. Densificación.

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:

- a) $T < 200^{\circ}\text{C}$. Se presenta una gran pérdida de peso con gran encogimiento debidos a la liberación de agua y alcohol.
- b) $200^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$. Existe 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.
- c) $T > 600^{\circ}\text{C}$. Se observa un gran encogimiento con poca pérdida de peso; esto y el colapso de grandes poros se debe al sinterizado viscoso.

Un esquema de los pasos del proceso Sol-Gel se presenta en la Figura 1.2

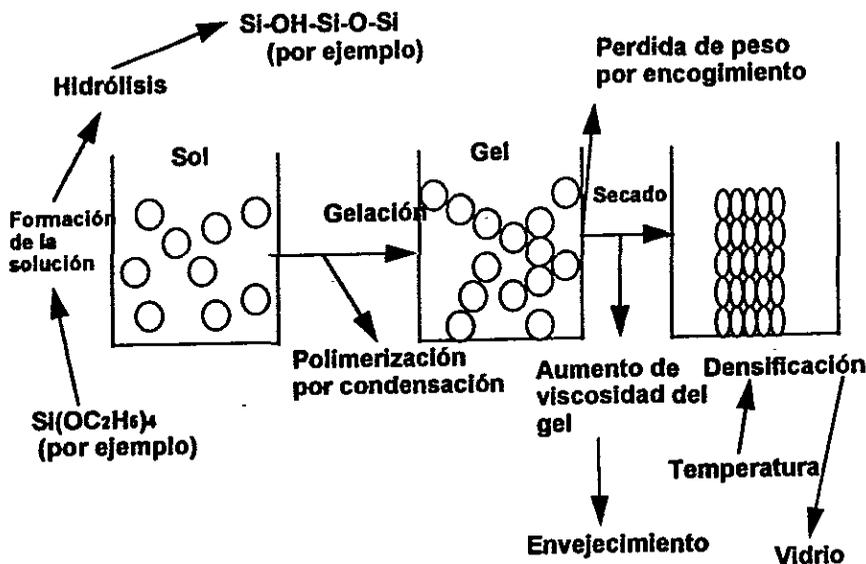


Figura 1. 2 Esquema del proceso Sol-Gel.

Dado que los geles estudiados, fueron dopados con moléculas orgánicas la densificación no se llevó a cabo, pues bajo este proceso se destruirían.

1.2 Colorantes láser [2,3,4,5,6]

Los compuestos orgánicos se definen como hidrocarburos y sus derivados, que a su vez pueden clasificarse como saturados y no saturados. Los últimos se caracterizan por el hecho de contener, al menos, un enlace doble o triple. Estos enlaces múltiples tienen un profundo efecto en la reactividad química y en las propiedades espectroscópicas. Los compuestos orgánicos que no contienen en su estructura enlaces dobles o triples, usualmente absorben en longitudes de onda menores a 160 nm. La energía asociada a esta longitud de onda es mayor que la energía de disociación de la mayor parte de los enlaces químicos, por lo que sí se irradian estos compuestos con luz ultravioleta es común que ocurra descomposición química.

Los colorantes láser son colorantes orgánicos, es decir compuestos orgánicos. Todos los colorantes orgánicos tienen enlaces dobles carbono - carbono. Estos enlaces se forman por el traslape de dos orbitales híbridos sp^2 de cada átomo de carbono. Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces en los compuestos no saturados se denominan electrones σ ; y se caracterizan por la simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección de enlace, es decir la línea que une a los núcleos que intervienen en el enlace. Los enlaces dobles (y triples) también tienen un enlace σ , pero además usan electrones π para enlazarse. Estos últimos se caracterizan por que su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al

plano subtendido por los orbitales de los tres electrones σ del átomo de carbón, como se observa en la Figura 1.3. Un enlace π se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones π , y es máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. En consecuencia la energía de enlace es máxima y la energía de la molécula es mínima, dando como resultado un esqueleto molecular de alta rigidez. Si dos enlaces dobles están separados por un enlace simple, a los dos enlaces dobles se les denomina enlaces dobles conjugados. Los colorantes láser poseen muchos enlaces dobles conjugados, por lo cual absorben luz de longitud de onda por encima de 200 nm. Estos tienen sus mayores bandas de absorción en el cercano infrarrojo, visible y cercano ultravioleta. Se puede decir entonces, que un colorante láser es toda sustancia que tiene enlaces dobles conjugados.

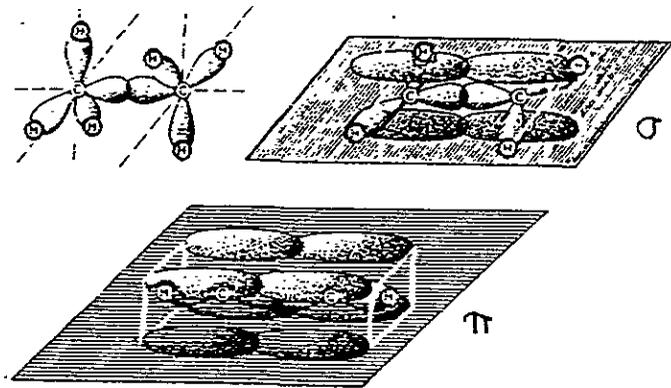


Figura 1. 3 Forma de los orbitales de los electrones σ y π con sus respectivos enlaces

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 σ ; los electrones π , 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 π moviéndose en el campo del resto de la molécula pueda considerarse constante. Además, si se supone que la cadena conjugada, que se extiende una longitud de enlace a la izquierda y una a la derecha más allá de los átomos terminales, tiene longitud L , entonces la energía del n -ésimo eigenestado de dicho electrón π está dada por :

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (1.1),$$

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, con N par que es el caso de moléculas estables, entonces los $N/2$ estados más bajos están llenos y los demás superiores están vacíos. La absorción de un fotón con energía

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2),$$

con λ 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 realizarse, corresponde a la transición del más alto estado ocupado al más bajo estado vacío:

$$\Delta E_{min} = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \quad \text{ó} \quad \lambda_{max} = \frac{8mcL^2}{h(N + 1)} \quad (1.3)$$

Por lo tanto, 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 de electrones π (N). Para moléculas grandes se ha encontrado gran concordancia entre las longitudes de absorción calculadas y las observadas, mientras que para moléculas pequeñas se ha tenido que considerar además la repulsión entre electrones π .

Por otra parte, 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 porque cada molécula del colorante tiene 50 o más átomos, dando lugar a cerca 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 de colisiones provocadas por las moléculas del solvente y al hecho de que cada subnivel vibracional de cada estado electrónico, incluyendo el estado base, tiene sobrepuesta toda una serie de subniveles excitados rotacionalmente, causa que la absorción sea prácticamente continua sobre toda la banda de absorción y por lo tanto cada nivel electrónico se desdoble en un casi-continuo de estados vibracionales, como se aprecia en la Figura 1.4, separados energéticamente en:

$$h\nu_0 \left(m + \frac{1}{2} \right) \quad (1.4)$$

con $m=0,1,2,\dots$. 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.

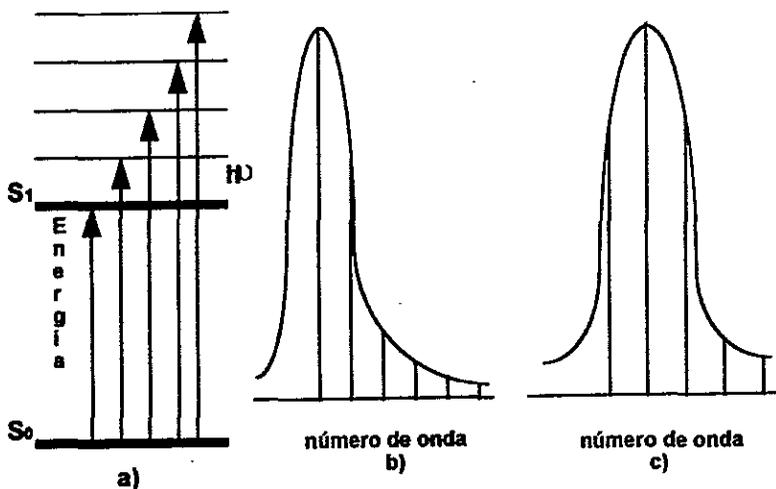


Figura 1. 4 a) Niveles de energía electrónicos y vibracionales de un colorante láser. S_0 estado base, S_1 estado excitado. b) y c) posible forma de los espectros de absorción asociados a dicha distribución.

El modelo de gas de electrones también 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.

Este simple modelo da el resultado importante que para cada estado singulete existe un estado triplete con energía un poco menor. Es preciso señalar que la observación de transiciones de absorción del estado base singulete a estos estados triplete 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 (ocurre mediante fonones) y puede ocurrir 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 del estado singulete S_i al estado base S_0 . Este decaimiento ocurre muy rápido, en alrededor de 1 ns. Por el contrario, el tiempo de vida media de los estados de triplete es muy grande. Es por esto que su decaimiento al estado base resulta en fosforescencia cuando se produce vía un fotón, pues también puede decaer mediante procesos no radiativos.

Generalizando 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 de colorante, Figura 1.5. Esta consiste en una escala de estados singulete $S_i (i=1,2,3,\dots)$ conteniendo también al estado base S_0 ; desplazados a energías ligeramente más bajas esta la escala de estados triplete T_i

($i=1,2,3,\dots$). La mayor longitud de onda de absorción es la de S_0 a S_1 , la siguiente banda de absorción es la de S_0 a S_2 , etc. Por el contrario la absorción de S_0 a T_1 y viceversa es espín - prohibida, y como se mencionó sólo se da mediante procesos no radiativos. Ésta representación se conoce como el diagrama de Jablonsky, este diagrama también muestra las diferentes trayectorias de los procesos que pueden ocurrir entre los diferentes estados vibracionales y electrónicos de una molécula de colorante.

Los procesos de radiación, con excepción de la fosforescencia, son muy rápidos. Los tiempos de estos procesos tienen los siguientes ordenes de magnitud:

absorción de luz	10^{-15} s
relajación vibracional	$\leq 10^{-12}$ s
fluorescencia	de 10^{-12} a 10^{-9} s
cruzamiento en el sistema	de 10^{-5} a 10^1 s
fosforescencia	de 10^{-4} a 10^2 s

Cuando un electrón es excitado, debido a la absorción de una radiación de longitud de onda λ_a , y éste decae de forma no radiativa a otro nivel de energía para después regresar al estado base emitiendo una radiación de longitud de onda λ_e , entonces $\lambda_e > \lambda_a$, que es el denominado corrimiento de Stokes.

Es de gran importancia reconocer que la fluorescencia que es típica de un colorante láser, no depende mucho de la longitud de onda de excitación usada. Esto se debe a que electrones excitados a estados de singulete diferentes del primero, decaen 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 podrá decaer no radiativamente. Este último caso, así como el decaimiento no radiativo de S_1 a S_0 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 es el causante de la emisión láser.

Un grupo de colorantes ampliamente utilizados que emiten en la región azul - verde del espectro son los derivados de la Coumarina. En este trabajo se estudió la *Coumarina 440*, cuya molécula se representa en la Figura 1.6.

Para el caso de la Coumarina 440, su longitud de onda de máxima emisión se encuentra entre los 435 y los 453 nm, dependiendo de la fuente de bombeo óptico que se use, además de que, como se mencionó anteriormente, tiene un intervalo de longitudes de onda de emisión alrededor del máximo de algunas decenas de nanómetros. Considérese por ejemplo el caso de la Coumarina 440, que bombeada con un láser de nitrógeno ($\lambda_{\text{láser}}=337$ nm) y disuelta en metanol tendrá emisión entre los 410 y los 480 nm.

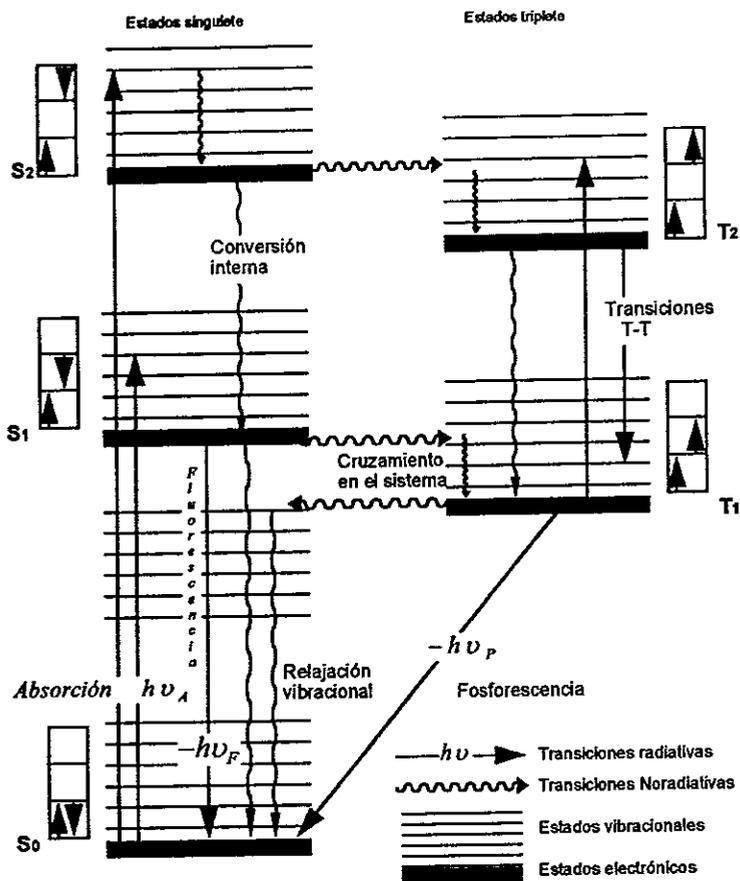


Figura 1. 5 Diagrama de Jablonsky. Eigenestados de una molécula de colorante, y los distintos procesos que pueden tenerse en ella.

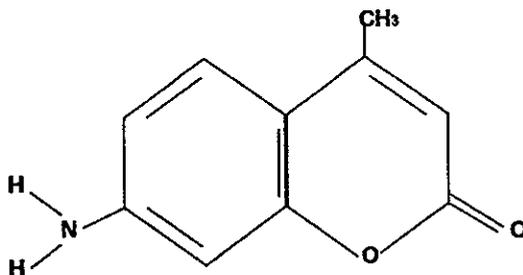


Figura 1. 6 Molécula del colorante láser Coumarina 440

1.3 Interacción de la radiación con la materia [3].

Dado que la energía necesaria para que un electrón de valencia escape de un átomo es del orden de 4 - 25 eV, la radiación debe poseer energía cinética o cuántica de ese orden para ser llamada ionizante. Con este criterio se puede considerar radiación electromagnética de longitud de onda hasta de 320 nm, la cual incluye la mayor parte de la radiación ultravioleta.

Los tipos de radiación ionizante más importantes son: los rayos γ , los rayos X, los electrones rápidos, las partículas cargadas aceleradas y los neutrones. Estos forman a su vez dos grandes grupos, en uno se incluye lo que se denomina radiación electromagnética y en otro lo que corresponde a partículas.

La energía cuántica de cualquier radiación ionizante puede expresarse como $E=h\nu$. Las interacciones de estos fotones son independientes de su origen y dependen sólo de su energía.

Existen ciertos procesos que producen dispersión o absorción de la radiación ionizante en un medio. Cuando hay absorción el fotón cede su energía totalmente al medio. Mientras que, cuando existe dispersión el fotón cambia de dirección y puede ceder parcialmente su energía al medio.

Los procesos en los cuales la radiación ionizante interactúa con la materia son:

1. Efecto Compton.
2. Efecto fotoeléctrico.
3. Producción de pares.
4. Dispersión de Rayleigh
5. Interacción fotonuclear.

Las primeras tres interacciones son las más importantes, para nuestro interés, ya que el resultado de la interacción es la transferencia de energía de los fotones a los electrones del medio con el que interactúan. Cada uno de estos efectos predomina a distintas energías de los fotones. A bajas energías (rayos X) predomina el efecto fotoeléctrico; a energías medianas, del orden de 1 MeV, el efecto Compton; a energías mayores la producción de pares. En la Figura 1.7 se muestran estas interacciones.

La probabilidad de que ocurra el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton o la producción de pares, depende de la energía del fotón y del número atómico Z del medio irradiado.

Las partículas cargadas pierden su energía de una manera distinta a la forma en la que lo hace la radiación sin carga (rayos X, o γ y neutrones). Un fotón o un neutrón que inciden sobre una porción de materia pueden pasar a través de ésta sin interactuar con ella, y en consecuencia sin pérdida de energía.

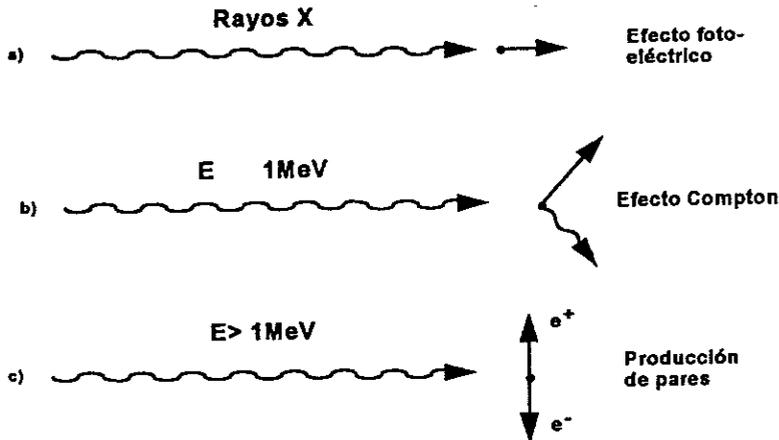


Figura 1. 7 Formas de interacción de la radiación ionizante con la materia.

En contraste, debido al campo eléctrico que rodea una partícula cargada, ésta interactúa con uno o más electrones o con el núcleo de prácticamente cada átomo que atraviesa. La mayor parte de estas interacciones individuales sólo transfiere fracciones pequeñas de la energía cinética de la partícula, y por ello es conveniente pensar en la pérdida gradual de energía cinética de la partícula como un proceso de fricción. La probabilidad de que una partícula cargada atraviese una porción de materia sin que presente ninguna interacción es muy pequeña. Una partícula cargada de energía cinética 1 MeV tiene regularmente 10^5 interacciones antes de perder toda su energía cinética. Los electrones energéticos son indistinguibles de los electrones del material. Como partículas cargadas, conforme avanzan van perdiendo su energía ionizando y excitando átomos del material hasta frenarse totalmente, pero con la diferencia de que sus trayectorias no son líneas rectas, y por lo tanto su alcance no está tan bien definido como en el caso de partículas cargadas aceleradas. Debido a que los choques entre partículas de masas iguales pueden provocar importantes desviaciones de la dirección original del proyectil, el alcance de electrones con energía del orden de MeV es de unos milímetros, y en aire es de unas decenas de centímetros.

1.4 Fotodegradación [7,8,9,10]

La fotodegradación o daño óptico y la fotoestabilidad de algún colorante láser son el conjunto de características ópticas (absorción y luminiscencia) que nos proporcionan información acerca de éste en cuanto a su desempeño como medio láser. Se habla de fotodegradación o daño óptico cuando el de estudio de interés es el comportamiento de las propiedades ópticas como respuesta a alguna radiación de bombeo que se le deposita, mientras que se habla de fotoestabilidad cuando se desea analizar la respuesta del colorante como un medio activo láser considerando su energía de salida; estos dos conceptos están

ligados y pueden considerarse como semejantes sólo que con perspectivas diferentes pues mientras la fotodegradación se fija en la destrucción de las moléculas del colorante, la fotoestabilidad se centra en la estabilidad de la salida láser.

Los colorantes láser se han utilizado desde hace muchos años como una fuente versátil de radiación óptica coherente entonable. Los colorantes son comúnmente usados como medios activos láser. Los colorantes láser poseen muchas cualidades, tales como alta eficiencia cuántica, flexibilidad en la fuente de bombeo, gran ancho de banda de emisión, una selección de diferentes colorantes cubren el intervalo espectral desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano y pueden usarse en modo de emisión continua o pulsada (fs o μs). Desafortunadamente los láseres actuales están basados en el uso del colorante en solución, teniendo un tiempo de vida limitado, además de ser complejos los sistemas necesarios para mantener su eficiencia, haciendo ésto difícil su operación y requiriendo un gran mantenimiento. La posibilidad de que un colorante láser sea encapsulado en una matriz inorgánica como lo es un gel, resulta ser una propuesta promisoría de mayor estabilidad y menor costo.

Una comparación de las longitudes de onda de emisión de algunos medios iónicos y colorantes orgánicos comunes, se muestran en la Figura 1.8. El eje horizontal se extiende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano (350 nm a 1100 nm), mientras que el eje vertical corresponde a la intensidad de emisión (o ganancia) y es logarítmica. En la mitad superior de la Figura 1.8 se muestran las líneas de emisión para los láseres de Nd: YAG (1ω, 2ω, 3ω), rubí, alexandrita, y la banda de emisión de Ti:Safiro (1ω y 2ω). Los principales láseres iónicos emiten luz en frecuencias discretas (Nd: YAG, rubí). La alexandrita tiene una banda ancha de emisión y el Ti: Safiro es algo único con su extremadamente ancha banda de emisión. La alexandrita y Ti:Safiro son de este modo entonables sobre estas regiones. Existe un notable 'espacio sin emisión' en la región de los 400 nm a los 700 nm (parte visible del espectro).

La mitad inferior de la Figura 1.8 muestra las bandas de emisión de algunos colorantes orgánicos (en solución) bombeados por el primero, el segundo y el tercer armónico de un láser de Nd: YAG. Individualmente estos colorantes son entonables sobre un intervalo de entre 10 a 50 nm y colectivamente ellos cubren una región grande del espectro, que va desde el ultravioleta hasta el cercano infrarrojo. Aunque la Figura no muestra colorantes en la región de los 900 a los 1100 nm, existen colorantes que emiten en esta región. Los colorantes orgánicos son particularmente notorios por su cobertura del espectro en la región del visible, incluyendo el 'espacio sin emisión' presente en los iónicos. Ellos son capaces también de cubrir la región donde emite el Ti:Safiro.

Los colorantes orgánicos en solución tienen un serio problema con la descomposición como resultado de la exposición química, a la luz de bombeo y térmica. Los materiales orgánicos son sensibles al calor y a la luz que pueden romper enlaces e iniciar reacciones químicas que alteran la estructura básica de la molécula. El colorante alterado es entonces inútil. Bajo excitación óptica toda la energía absorbida por el colorante (o el anfitrión) que no se radia se convierte en calor. Para láseres de alta potencia esta cantidad de calor es significativa. En los sistemas basados en los colorantes en solución, se resuelve este problema haciendo circular al colorante desde un gran recipiente y enfriándolo externamente. En contraste un sistema

con el colorante atrapado en una matriz sólida puede mantener una significativa cantidad de calor y una intensa excitación óptica en un volumen más pequeño y fijo.

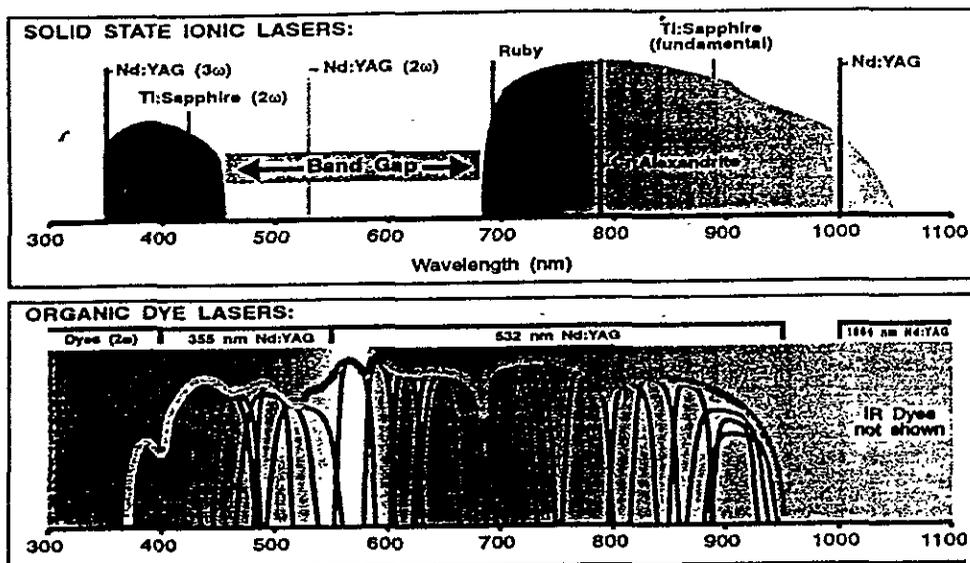


Figura 1. 8 Comparación de las emisiones de sistemas de láseres iónicos y sistemas de colorantes láser en solución.

Existen muchas familias de colorantes láser tales como: Coumarinas, Rhodaminas y Pyromethenos.

En las últimas décadas ha existido mucho interés en el desarrollo de un láser de colorante láser en estado sólido. Un sistema colorante láser en solución requiere dispositivos para bombear el fluido, y por esto un medio de estado sólido es una buena alternativa. Un medio de estado sólido evitaría problemas asociados con los láseres en solución, tales como convección, evaporación, fluctuaciones del flujo, contaminación de la solución y del colorante, y daría una facilidad de uso y reemplazo, además de tener otras aplicaciones tales como crear pedazos de guía de ondas láser, láseres entonables de fibra óptica y varillas de colorante láser de estado sólido. Las interacciones colorante-anfitrión también mejoran el control del espectro de fluorescencia, aumentando su eficiencia cuántica e inclusive su fotoestabilidad.

El aumento de la fotoestabilidad de un sistema particular anfitrión-colorante, podrá darse una vez que se entiendan los mecanismos por los cuales el colorante se degrada. Un colorante orgánico en su estado excitado puede regresar a su estado base por diferentes trayectorias como se muestra en la Figura 1.9. Algunas de estas trayectorias son de naturaleza fotoquímica tales como: disociación, sustitución, oxidación, extracción de hidrógeno y reacciones de adición. Estos procesos fotoquímicos resultan en una permanente

destrucción de la molécula colorante. De ahí que para aumentar la fotoestabilidad, uno debe prevenir o frenar estos procesos fotoquímicos. La literatura revela que muchos colorantes láser se degradan por oxidación.

La degradación del colorante se reduce o evita por neutralización de la solución. El aumento de la fotoestabilidad se atribuye a la mayor probabilidad de atrapamiento del colorante en un encapsulado de silicio protegiéndolo de impurezas como el oxígeno.

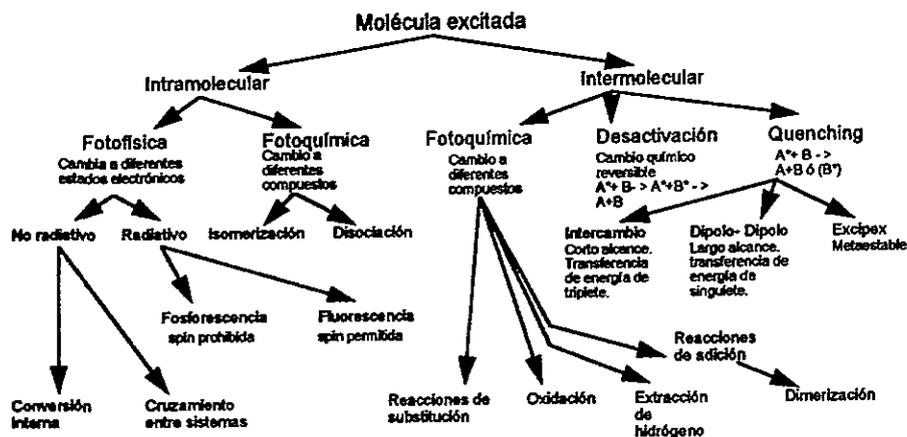


Figura 1. 9 Diferentes trayectorias por las cuales una molécula excitada puede regresar a su estado base.

Estudios en otros colorantes (como el Pyrometheno 567) muestran que la porosidad afecta de forma importante la fotoestabilidad. Las moléculas localizadas en los poros son más susceptibles a la degradación del colorante, ya que el oxígeno tiene un más fácil acceso a las moléculas del colorante en el poro que a las moléculas de colorante en el polímero o encapsuladas en el silicio. También el colorante que se encuentra dentro del poro tiene más modos rotacionales, vibracionales y traslacionales de excitación, y son por esto más susceptibles a la degradación e inhibición.

El mecanismo de la fotodegradación ocurre por la interacción de la molécula colorante en el estado excitado con otras especies (impurezas, otras moléculas colorantes, oxígeno en el estado singulete). Estas trayectorias fotoquímicas pueden suprimirse por encapsulamiento o atrapamiento de los colorantes dentro de la matriz sólida.

La fotoestabilidad de una muestra no depende sólo del colorante láser y la composición y estructura del anfitrión, sino también de factores como: la concentración del colorante, la longitud de bombeo, la velocidad de pulso, el grueso y la geometría de la muestra. Con

todos estos parámetros, es difícil comparar medidas de fotoestabilidad hechas por diferentes equipos de investigación.

Un mecanismo por el cual la degradación del colorante se realiza involucra una reacción química entre la molécula fotoexcitada del colorante y una impureza. El encapsulado del colorante y la prevención de la difusión del colorante o de impurezas para el colorante ha sido propuesta como un significado del aumento de la fotoestabilidad.

Se han encontrado importantes aumentos en la fotoestabilidad con colorantes del grupo de las Coumarinas cuando se miden en atmósferas sin oxígeno.

La fotodegradación de un colorante láser atrapado en un gel de silicio es probablemente gobernada por difusión de oxígeno, y puede reflejar un encapsulado incompleto de algunos de los colorantes en el anfitrión.

En el proceso de borrado algunos colorantes láser se transforman en productos incoloros. Por esto nuevas capas interiores de moléculas del colorante no destruidas son constantemente expuestas, y su emisión no es bloqueada por los productos de la descomposición transparentes que están atrapados en las capas superiores.

***CAPITULO 2. Técnicas
experimentales y preparación
de las muestras***

2. Técnicas experimentales y preparación de las muestras

2.1 Absorción Óptica [2,3]

Se utilizó la técnica de absorción óptica para determinar el daño óptico causado en el gel de SiO₂ dopado con Coumarina 440, por la irradiación con el láser entonable de nitrógeno.

La técnica consiste en obtener la intensidad de luz transmitida sin muestra (referencia), para luego obtener la intensidad de luz transmitida a través de la muestra (muestra), para finalmente calcular el cociente de estas intensidades. Si el haz viaja a lo largo del eje X, ver Figura 2.1.1, entonces la intensidad del haz está determinada por:

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

con $I_0 = I(0)$ y $\alpha(\lambda)$ el coeficiente de absorción de la muestra. Si el espesor de la muestra es d , entonces:

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

será la intensidad transmitida por la muestra; la intensidad transmitida por la referencia es: $I_r = I_0$, entonces el cociente que interesa es:

$$\frac{I_r}{I_m} = e^{\alpha(\lambda)d} \quad (2.3).$$

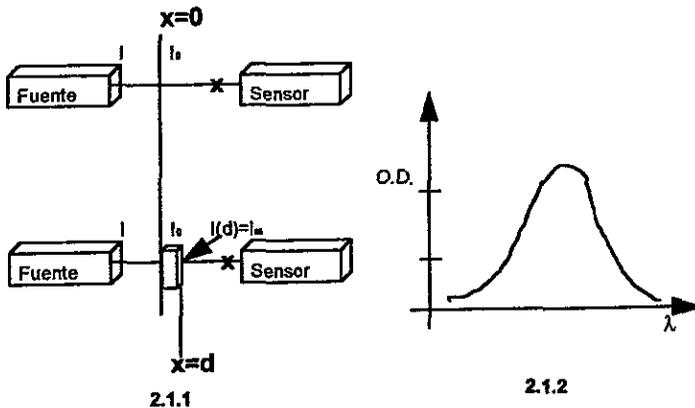


Figura 2.1 Absorción óptica. 2.1.1 Esquema de la disposición experimental; 2.1.2 espectro de absorción.

Si al cociente obtenido se le aplica el logaritmo en base diez, se obtiene la denominada densidad óptica (O.D.), es decir:

$$O.D. = \text{Log}_{10} \frac{I_r}{I_m} \quad \text{ó} \quad O.D. = d \alpha(\lambda) \text{Log}_{10} e \quad (2.4),$$

que es la medida obtenida en un espectrofotómetro convencional. La gráfica de O.D. contra λ representa un espectro de absorción, ver Figura 2.1.2. El coeficiente de absorción se puede escribir como:

$$\alpha (\lambda) = \frac{O . D .}{d L o g 1 0 e} \quad (2.5).$$

En los experimentos se determinó el espectro inicial de absorción óptica de las muestras y el respectivo después de cada irradiación. De ellos se determinó la variación del coeficiente de absorción α del máximo del pico como función de la energía depositada en la muestra.

Para obtener estas medidas se utilizó un espectrofotómetro Milton Roy modelo Espectronic 3000 Array, que contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con una abertura de 2 nm. Su intervalo de barrido es de 200 nm a 900 nm. El sistema está integrado a un CPU IBM 80286, con monitor en color, disco duro y drive para disco flexible de 3.5" de alta densidad. Este sistema cuenta con un software diseñado para mediciones espectroscópicas. Utiliza una lámpara de deuterio (200 nm a \approx 555 nm) y una lámpara de Tungsteno (555 nm a 900 nm), las cuales iluminan a la muestra en forma secuencial para lograr el barrido en el intervalo mencionado. La luz de la lámpara pasa a través de la muestra y entra al espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Éste enfoca la luz en una de las aberturas; (una de ellas permite el paso de la luz ultravioleta, mientras que la segunda permite el paso de la luz visible) siendo entonces dispersada la luz por la rejilla de difracción fija. El arreglo del detector colecta esa luz dispersada sobre dos intervalos de longitudes de onda: 200 nm a 550 nm y de 550 nm a 900 nm, lo que permite que el arreglo pueda usarse dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda. Esto permite doblar la resolución del barrido. Al final se tiene una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo espectral.

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático del espectrofotómetro.

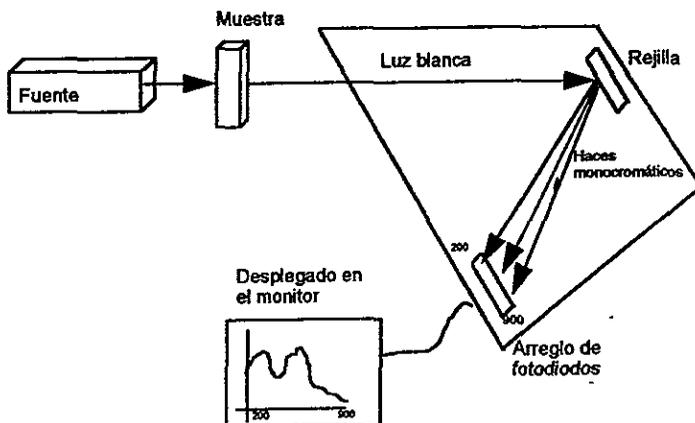


Figura 2.2 Diagrama esquemático del espectrofotómetro

2.2 Luminiscencia [2,3]

La técnica de luminiscencia nos da más información acerca del daño provocado en el gel dopado con Coumarina 440 debido a la irradiación.

Cuando un material emite luz después de excitarlo se dice que luminesce . Si la emisión dura alrededor de 10^{-8} s posterior a que la excitación se suspendió, se dice que el material fluoresce. En cambio, si la emisión dura un gran tiempo, que puede llegar a ser del orden de horas, se dice que el material fosforesce. La excitación se puede realizar por distintas maneras, por ejemplo: térmicamente, con rayos X, con electrones, con luz, etc, denominándoseles según el caso: termoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. En este trabajo empleamos la fotoluminiscencia. Para tomar los espectros de fotoluminiscencia se utilizó el fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-10S que tiene una lámpara de xenón de 150 Watts, dos monocromadores con intervalo de operación de 220 nm hasta 830 nm con una resolución de 2 nm, con un fotomultiplicador R372F. La salida de la señal del fluorómetro se conecta a una graficadora Perkin-Elmer modelo 56. En la Figura 2.3 se muestra un diagrama esquemático del fluorómetro y el dispositivo experimental. El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión, θ , es de 30° . La luz de la lámpara de xenón pasa a través del monocromador de excitación, donde se selecciona la longitud de onda del haz de excitación (λ_{exc}) que incide sobre la muestra provocando la fotoluminiscencia. La luz emitida por la muestra pasa al monocromador de emisión, el cual permite la salida a una longitud de onda específica (λ_{em}), para finalmente llegar al fotomultiplicador, el cual proporciona la señal que va hacia la graficadora y es proporcional a la intensidad de la luz emitida.

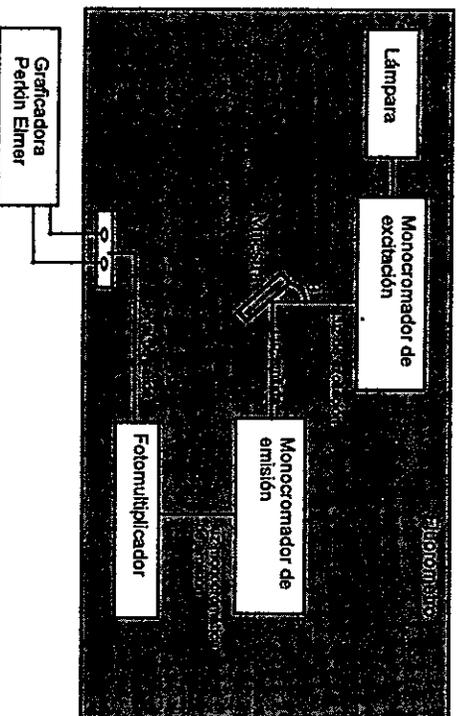


Figura 2.3 Diagrama esquemático del fluorómetro Perkin-Elmer 650-10S, conectado a la graficadora Perkin-Elmer 56

El fluorómetro tiene un sistema automático que le permite realizar un barrido por las diferentes longitudes de onda, tanto en el monocromador de excitación como en el de emisión. Si el monocromador de excitación se fija en una longitud de onda determinada (λ_{ex}), la cual se determina del espectro de absorción (normalmente el valor de λ_{ex} corresponde a un máximo de absorción) y el monocromador de emisión realiza un barrido por un intervalo de longitudes de onda, se obtendrá el llamado espectro de emisión. Si por el contrario es el monocromador de emisión el que se fija en una longitud de onda λ_{em} (normalmente λ_{em} corresponde al valor donde se tiene el máximo en la intensidad del espectro de emisión) mientras que el monocromador de excitación realiza un barrido por un intervalo de longitudes de onda, se obtendrá el denominado espectro de excitación. En la Figura 2.4 se ejemplifica esto.

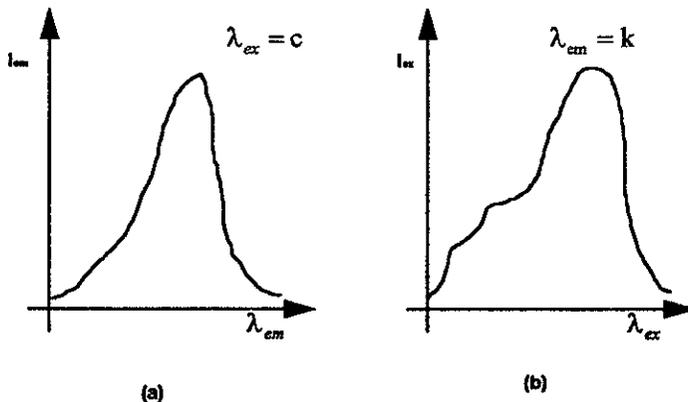


Figura 2.4 Espectros de Emisión y excitación. (a) espectro de emisión con c constante; (b) espectro de excitación, donde k es constante

El intervalo de barrido del espectro de excitación está por debajo (es decir, longitudes de onda menores) del intervalo de barrido del espectro de emisión debido al corrimiento de Stokes, como se comentó en la introducción.

2.3 Irradiación con el Láser entonable de Nitrógeno

Las muestras que se estudiaron, se irradiaron con un láser entonable de nitrógeno en dos longitudes de onda, 337.1 nm y 377 nm. La primera longitud de onda corresponde al haz directo del láser, mientras que la segunda corresponde al uso de un colorante láser.

La muestra en estudio se coloca a la salida del haz láser, según fuera el caso en el haz directo o en el del colorante, de tal manera que toda la muestra se irradiara completamente con el haz. El láser entonable de nitrógeno se colocó en una frecuencia de pulso determinada y se dejó abierta la ventana de salida del haz durante el tiempo planeado de irradiación.

El láser usado fue el modelo 79110 de Oriel. Éste es un láser pulsado que emite en 337.1 nm, con repetición de pulso regulable, el ancho del pulso es de 5 ns, la energía por pulso es de 500 μJ , la dimensión del rayo de salida es de $3 \times 7 \text{ mm}^2$. Se cuenta con un modulo Dye Láser en el cual se pueden colocar distintos colorantes. El colorante se coloca en solución en una celda diseñada para tal propósito. La distinta variedad de colorantes permite abarcar todo el espectro visible, y así poder obtener emisión láser en la región deseada. Para este estudio, se utilizó el colorante PPO (Fabricado por Exciton. Emisión máxima en 361 nm) cuya emisión se obtuvo en 377 nm, y su energía por pulso de salida es de 150 μJ . De la misma manera que para el haz directo, la muestra se colocó de tal manera que fuera completamente cubierta por el haz de salida. Un diagrama esquemático se ilustra en la Figura 2.5, la Figura 2.6 muestra un detalle del módulo Dye Láser.

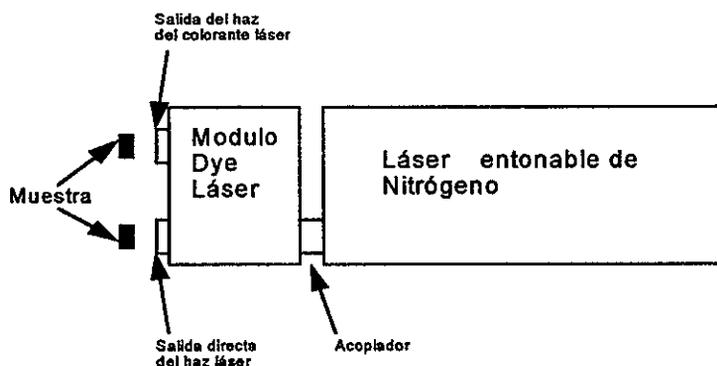


Figura 2.5 Diagrama esquemático del láser entonable de nitrógeno y del dispositivo experimental usado en la irradiación de la muestra.

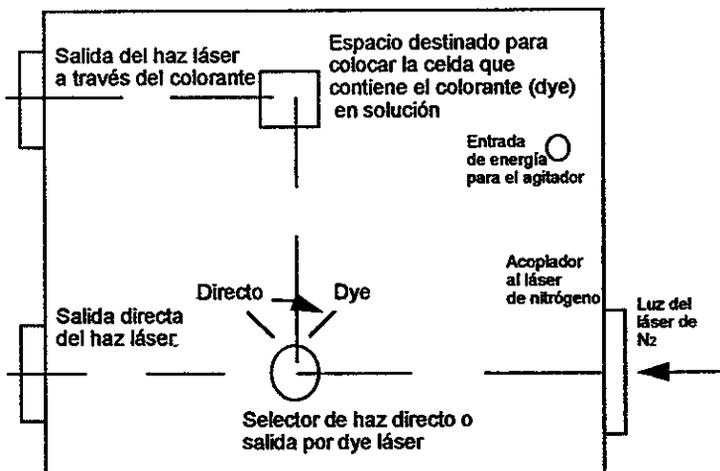


Figura 2.6 Diagrama esquemático del módulo Dye láser.

2.4 Preparación de las muestras

La preparación de muestras comprendió dos etapas: la primera fue la preparación del gel, y la segunda fue la adecuación de la muestra. A continuación se explican estas dos etapas.

2.4.1 Preparación del gel

En seguida se listan los pasos requeridos para lograr la preparación de un gel dopado con *Coumarina 440*.

1. Se mide la masa de colorante requerida, la cual depende de la concentración que se manejará.
2. Se limpian los vasos de precipitado y pipetas a emplear.
3. Se vierten los reactivos de la mezcla en un vaso de precipitado, en la cantidad adecuada:
 - I. Alcohol etílico. (en este momento se enciende el agitador magnético)
 - II. TEOS
 - III. Agua
 - IV. Colorante (en este caso *Coumarina 440*)
 - V. HF (ácido fluorhídrico)
4. Se deja que la mezcla se agite durante 15 minutos aproximadamente, observando que quede homogénea.
5. Se deposita la mezcla en el recipiente donde se formará el gel, y se cubre perfectamente con parafilm, con el propósito de evitar que se evapore.

6. Posteriormente, después de algunos días, se realizan orificios en el parafilm, dejando que se evapore el líquido expulsado.

7. Alrededor de dos meses después de haber preparado la mezcla, ésta se ha convertido en un gel, que tiene una buena consistencia mecánica y permite trabajar con él para elaborar muestras.

2.4.2 Adecuación de la muestra

Una vez que el gel alcanzó una buena consistencia mecánica, se trabajó con él hasta conseguir una muestra que diera respuestas óptimas en los instrumentos.

El proceso para lograr una muestra adecuada es el siguiente:

i) Se corta un pedazo de gel delgado, del orden de milímetros, de área aproximadamente de $5 \times 8 \text{ mm}^2$.

ii) Se talla con distintas lijas, pasando de la más a la menos fina, para adelgazar la muestra; este paso se detiene cuando se satisface el paso iii).

iii) Con la muestra lijada, se toma el espectro de absorción en el espectrofotómetro. Si la señal se obtiene saturada, se sigue con el paso ii). Si la señal no satura el espectrofotómetro, se sigue el paso siguiente.

iv) Se toma luminiscencia, espectros de emisión y excitación.

v) La muestra está lista.

El diagrama de flujo de la Figura 2.7, esquematiza el proceso de adecuación de la muestra.

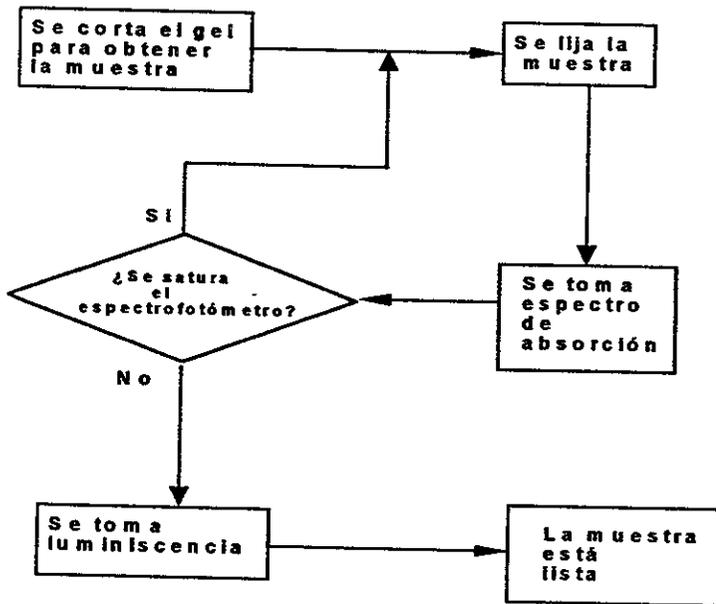


Figura 2.7 Diagrama de flujo de la adecuación de la muestra

CAPITULO 3.Resultados, análisis y conclusiones

3. Resultados, análisis y conclusiones

Este estudio se centra en el seguimiento de la variación del coeficiente de absorción (α) y las intensidades de excitación y emisión, como función de la energía depositada en una muestra de gel de SiO₂ dopado con *Coumarina 440*, para conocer el daño óptico causado a ésta.

Se trabajaron cuatro muestras, con dos concentraciones diferentes y con dos longitudes de onda de irradiación distintas. En la tabla 3.1 se presentan las condiciones para cada muestra.

Tabla 3. 1 Muestras estudiadas de Coumarina 440.

Muestra	Concentración molar	λ irradiación nm	λ excitación nm	λ emisión nm	λ absorción max nm
1	10^{-4}	337.1	380	435	350
2	5×10^{-5}	337.1	390	435	350
3	10^{-4}	377	380	435	350
4	5×10^{-5}	377	390	435	350

3.1 Obtención de resultados

Antes de irradiar las muestras se obtuvieron los espectros iniciales de absorción y luminiscencia, posteriormente se tomaron estos espectros después de cada irradiación, para darles seguimiento según la energía depositada en la muestra.

3.1.1 Absorción

Para obtener el espectro de absorción de cada una de las muestras preparadas, se utilizó el espectrofotómetro Milton Roy modelo "Spectronic 3000 Array" del laboratorio de luminiscencia del IFUNAM. Éste permitió obtener el espectro de absorción en unidades de densidad óptica como función de la longitud de onda, como se comenta en el capítulo 2, y con este espectro realizar el seguimiento del coeficiente de absorción del máximo como función de la energía depositada.

Para obtener el espectro de absorción de alguna muestra se hacía lo siguiente: se encendía el espectrofotómetro, se colocaba el portamuestras sin la muestra (para tomar la intensidad de referencia I_r) como se ve en la Figura 3.1, posteriormente se colocaba la muestra en el portamuestras (cuidando su posición) y de ahí se obtenía el espectro de absorción. A partir de este espectro se obtiene el coeficiente de absorción α de acuerdo a:

$$\alpha = \frac{O.D.}{d \text{Loge}} \quad (3.1),$$

con d el espesor de la muestra.

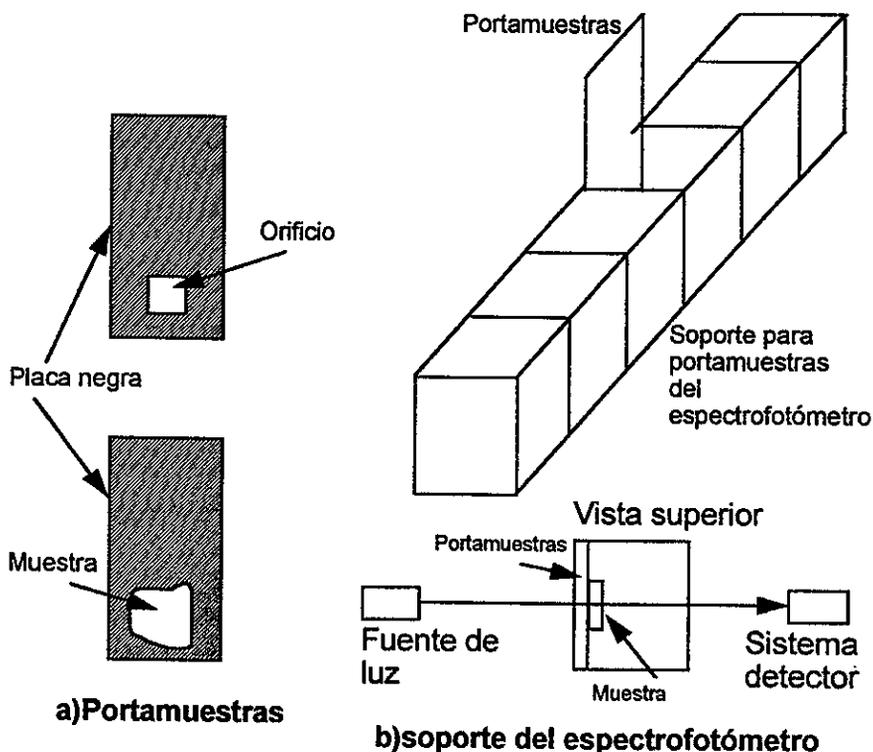


Figura 3. 1 a) Vista del portamuestras, b) Vistas del soporte para portamuestras del espectrofotómetro Spectronic 3000 Array.

3.1.2 Luminiscencia

Una vez que se obtenía el espectro de absorción, se tomaban los espectros de luminiscencia, emisión y excitación, con el fluorómetro Perkin-Elmer modelo 650-10S del laboratorio de luminiscencia del IFUNAM.

Para obtener los espectros de emisión y excitación se utilizaba el dispositivo mostrado en la Figura 3.2

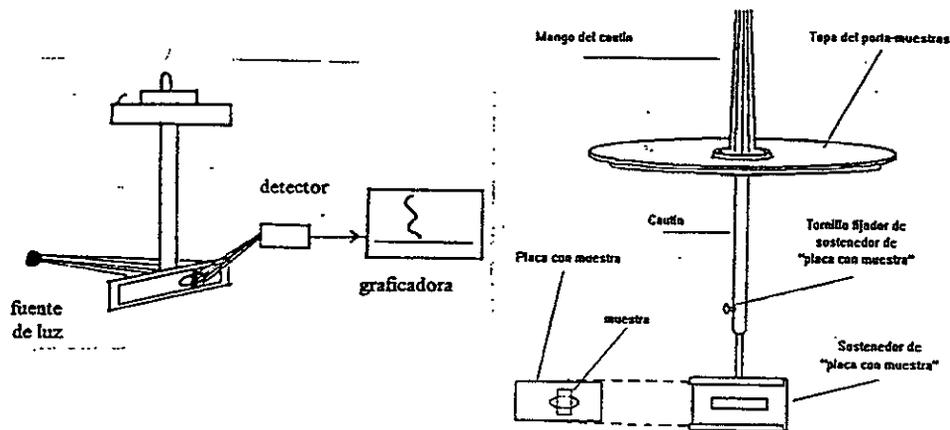


Figura 3. 2 Dispositivo usado para obtener los espectros de luminiscencia.

Para obtener los espectros de luminiscencia, se procedió de la siguiente manera:

A) Emisión.

Se colocaba la muestra en el espectrofluorómetro, con la ayuda del dispositivo de la Figura 3.2, se fijaba el monocromador de excitación en la longitud de excitación (λ_{ex}) y el de emisión en una longitud de onda inicial, se realizaba el barrido en el intervalo de longitudes de onda de interés en el espectro de emisión, obteniendo la gráfica de intensidad de emisión contra longitud de onda. Se siguió el máximo de emisión como función de la energía acumulada a la que se expuso la muestra.

B) Excitación.

Dejando la muestra en la misma posición anterior, se fijaba ahora la longitud de onda de observación, que en lo siguiente llamaremos longitud de emisión (λ_{em}), mientras que el monocromador de excitación se colocaba en la longitud de onda inicial del espectro de excitación, se iniciaba el barrido de las longitudes de onda hasta una longitud de onda final (el proceso es semejante al del espectro de emisión) para obtener así el llamado espectro de excitación. Se siguió el máximo de excitación como función de la energía acumulada a la que se expuso la muestra.

En el espectro de emisión la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), correspondía al máximo de excitación. En el espectro de excitación la longitud de onda de emisión (λ_{em}), correspondía al máximo de emisión.

Es importante resaltar, que para obtener los espectros de luminiscencia, se observaba cuidadosamente lo siguiente:

- Que la posición de la muestra fuera siempre la misma.
- Que las condiciones de amplificación de la señal y rapidez de barrido fueran siempre las mismas.
- Que la resolución y rapidez del papel en la graficadora fueran siempre las mismas.

3.2 Resultados

A continuación se presentan las características de cada muestra, los datos obtenidos de los espectros de absorción y luminiscencia así como las gráficas del comportamiento como función de la energía depositada en las muestras. Se comentan brevemente las gráficas obtenidas, pero un comentario más amplio de ellas se deja para el apartado del análisis.

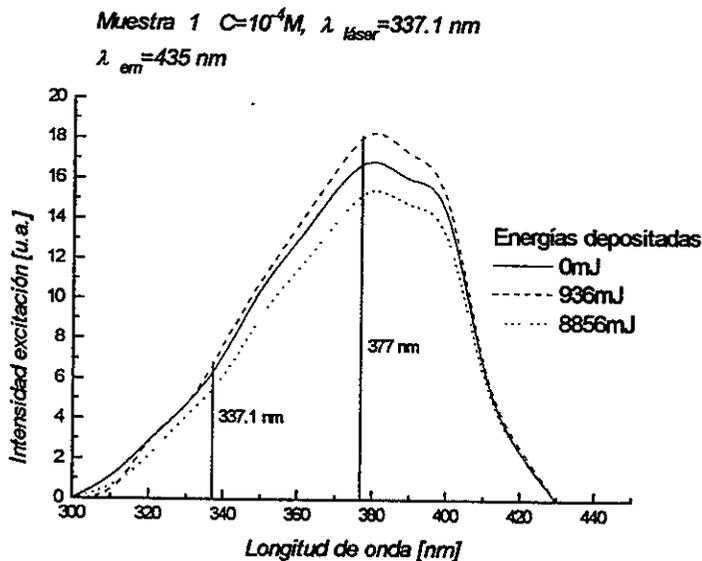
3.2.1 Coumarina 440. Muestra 1.

La muestra 1 tuvo las siguientes características:

Concentración molar:	10^{-4} M
Espesor de la muestra:	0.52 mm
Longitud de onda de irradiación:	337.1 nm
Longitud de onda de excitación:	380 nm
Longitud de onda de emisión:	435 nm
Longitud de onda de absorción máxima:	350 nm

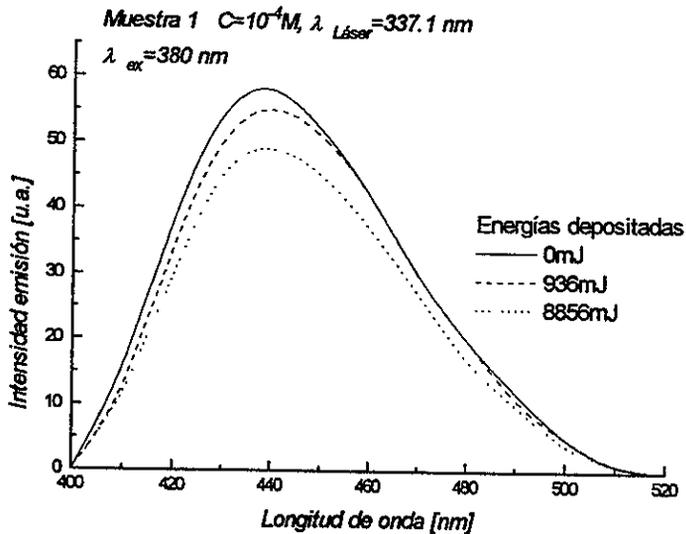
La longitud de onda de irradiación se obtuvo de la salida directa del haz del láser entonable de nitrógeno, cuya energía por pulso es de 500 μ J.

Las tres gráficas siguientes muestran la evolución de los espectros de excitación, de emisión y del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda a diferentes energías depositadas.



Gráfica 3. 1 Espectros de excitación como función de la energía depositada en la muestra 1.

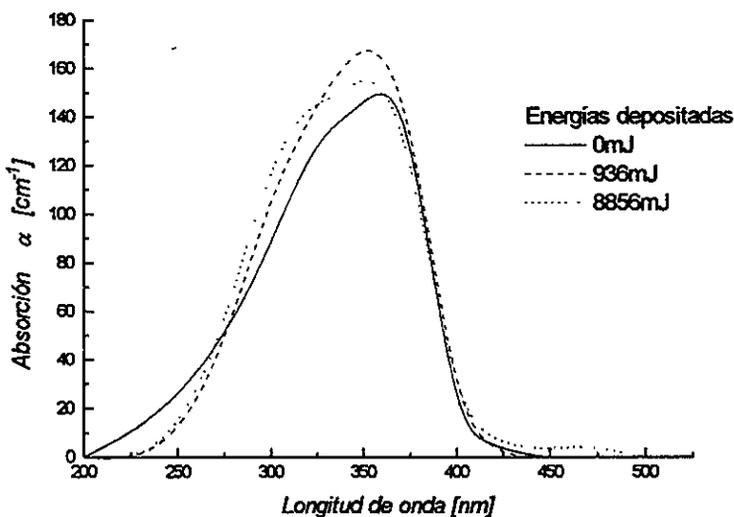
La gráfica 3.1 presenta el comportamiento de tres espectros de excitación, a diferentes energías depositadas. Si se comparan las magnitudes de la intensidad de excitación con respecto a la inicial se observa que primero existe un incremento para 936 mJ, luego un decremento para 8856 mJ.



Gráfica 3. 2 Espectros de emisión como función de la energía depositada en la muestra 1.

La gráfica 3.2 ilustra algunos de los espectros de emisión, en los cuales se puede observar gran homogeneidad en el comportamiento, no existen corrimientos en longitudes de onda entre ellos y se observa un claro decremento de la intensidad conforme la energía depositada en la muestra es mayor.

Muestra 1 $C=10^{-4}M$, $\lambda_{\text{laser}} = 337.1 \text{ nm}$



Gráfica 3. 3 Espectros de absorción como función de la energía depositada en la muestra 1.

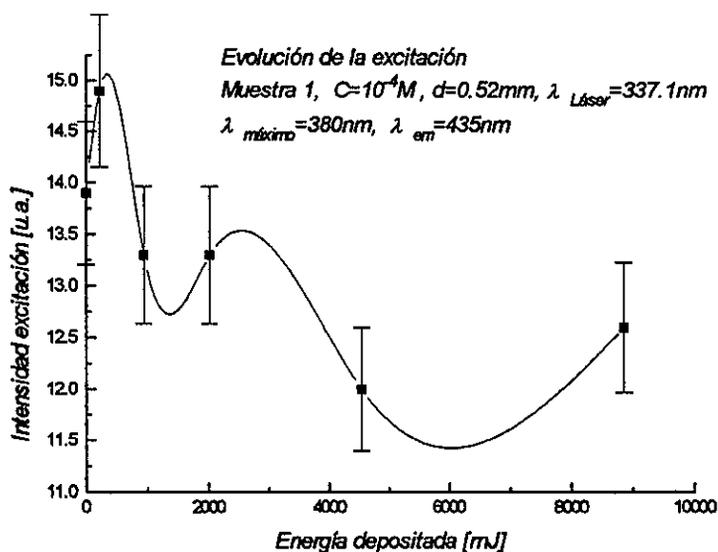
En los espectros de absorción presentados en la gráfica 3.3, se ve ocurre algo similar a los de excitación, aunque la curva correspondiente a 8856 mJ esté por arriba de la original, lo cual se observa comparando las gráficas 3.4 y 3.6; se observa que la banda presenta un corrimiento hacia longitudes de onda menores conforme aumenta la energía de irradiación.

En la tabla 3.2 se presentan los datos obtenidos para la muestra 1.

Tabla 3. 2 Coumarina 440. Muestra 1

Edepositada [mJ]	Iemisión (435 nm) [u.a.]	I excitación (380nm) [u.a.]	α (350 nm) [cm ⁻¹]
0	13.4	13.9	144.9
216	14.3	14.9	146.9
936	12.7	13.3	159.0
2016	12.7	13.3	155.0
4536	11.2	12.0	146.9
8856	11.4	12.6	148.9

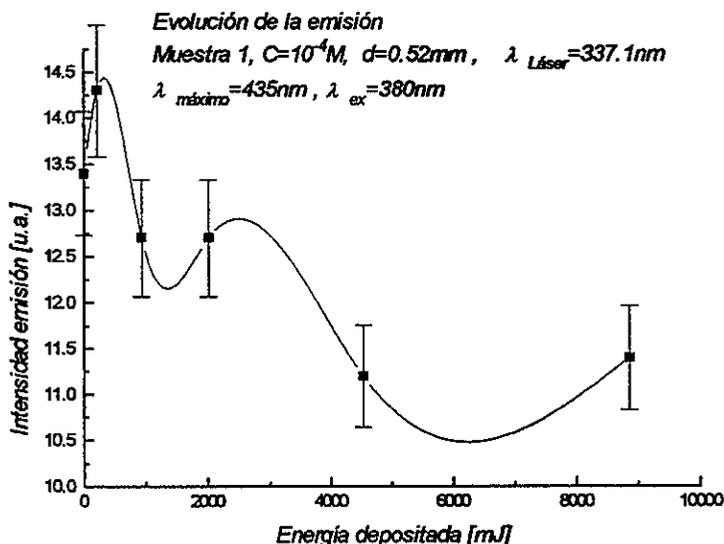
En seguida se presentan las gráficas de los datos.



Gráfica 3. 4 Comportamiento de la intensidad de excitación, seguimiento en 380 nm, como función de la energía depositada en la muestra 1.

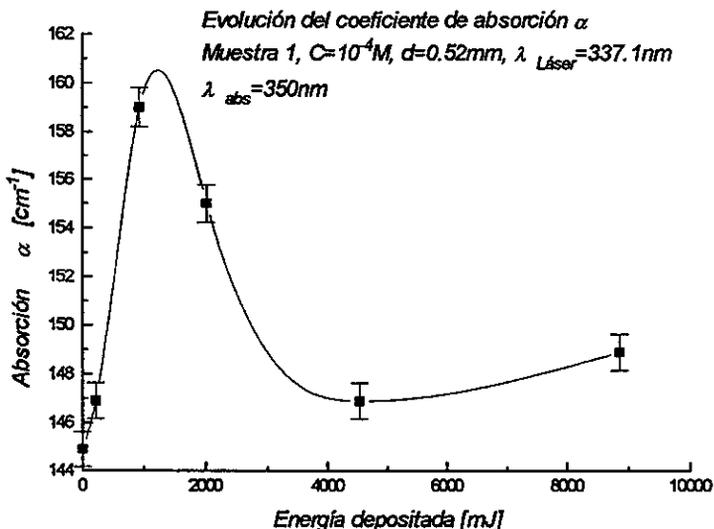
La evolución de la intensidad de excitación se muestra en la gráfica 3.4, donde se observa la presencia de un incremento inicial seguido de un decaimiento superpuesto a oscilaciones, las cuales parecen mostrar una dependencia de su frecuencia y amplitud con respecto a la energía depositada en la muestra. El seguimiento de la excitación se hizo en 380 nm.

Para las gráficas 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan las barras de error relacionadas con las medidas realizadas, sólo se mostrarán en estas gráficas y se discutirá sobre ellas en el apéndice A.



Gráfica 3. 5 Comportamiento de la intensidad de emisión, seguimiento en 435 nm, como función de la energía depositada en la muestra 1.

En la gráfica 3.5 se observa que la intensidad de emisión tiene un comportamiento similar al de excitación, presentando primero un incremento en la señal, para luego decaer con oscilaciones las cuales no alcanzan en sus máximos el valor inicial; nuevamente la frecuencia y amplitud de las oscilaciones parece estar relacionada con la energía depositada en la muestra.



Gráfica 3. 6 Comportamiento de la absorción (α) como función de la energía depositada en la muestra 1.

La absorción en la muestra 1 (Gráfica 3.6) presenta primero un gran incremento, para después decaer y finalmente iniciarse otro incremento. Debe resaltarse el hecho de que en ningún momento vuelve a estar por debajo del valor inicial de absorción.

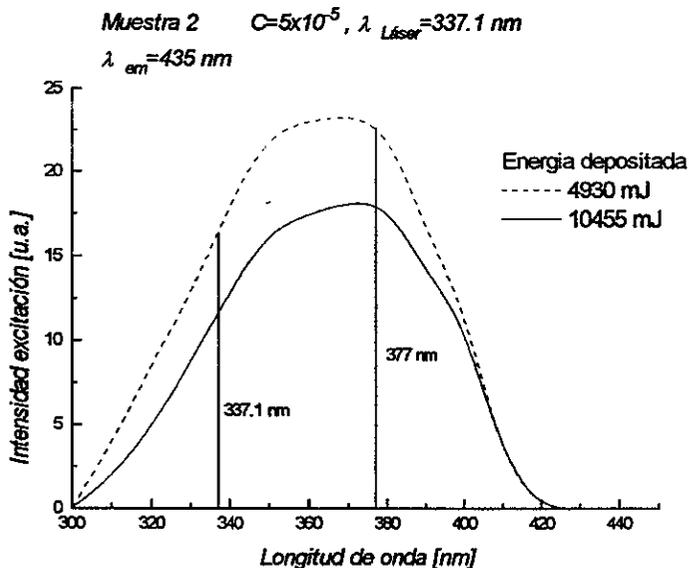
3.2.2 Coumarina 440. Muestra 2.

Las características de la muestra 2 fueron:

Concentración molar:	$5 \times 10^{-5} M$
Espesor de la muestra:	0.49 mm
Longitud de onda de irradiación:	337.1 nm
Longitud de onda de excitación:	390 nm
Longitud de onda de emisión:	435 nm
Longitud de onda de absorción máxima:	350 nm

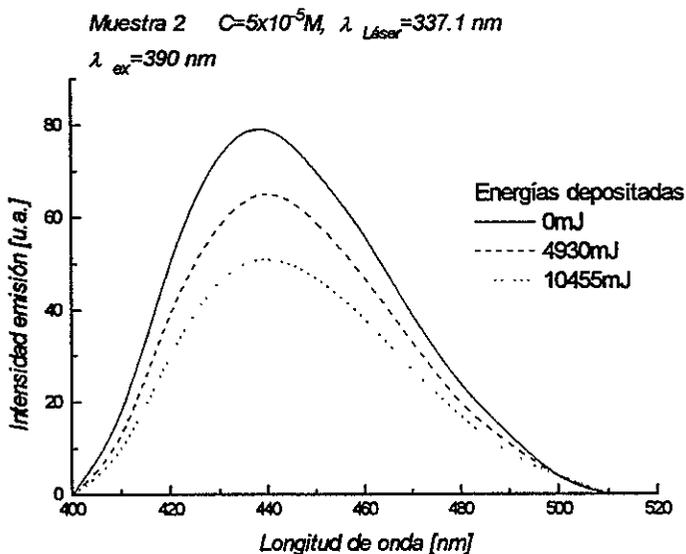
También en esta muestra se irradió con la salida directa del haz del láser sintonizable de nitrógeno.

Las tres gráficas siguientes muestran la evolución de los espectros de excitación, de emisión y del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda a diferentes energías depositadas.



Gráfica 3. 7 Espectros de excitación como función de la energía depositada en la muestra 2.

Los espectros de la gráfica 3.7 correspondientes a dos diferentes energías depositadas, ilustran el decremento en la intensidad de excitación en función de la energía depositada.

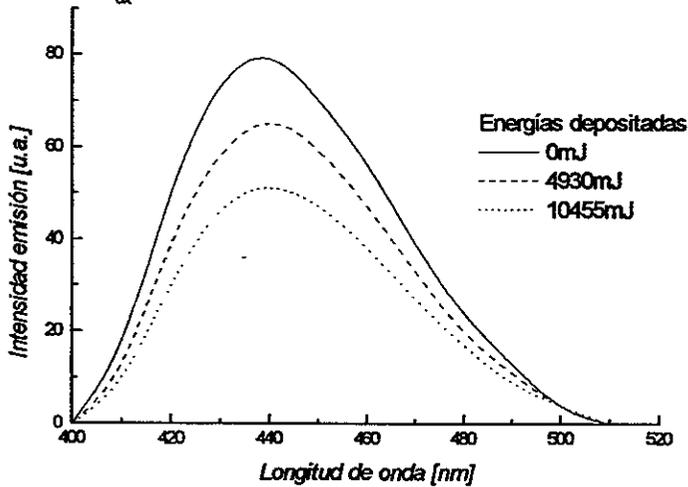


Gráfica 3. 8 Espectros de emisión como función de la energía depositada en la muestra 2.

En la gráfica 3.8 se observa como los espectros de emisión van decreciendo conforme va aumentando la energía depositada en la muestra, la evolución completa se muestra posteriormente; se observa que el máximo de emisión está cerca de los 435 nm.

Muestra 2 $C=5 \times 10^{-5} M$, $\lambda_{Láser}=337.1 \text{ nm}$

$\lambda_{ex}=390 \text{ nm}$



Gráfica 3. 9 Espectros de absorción como función de la energía depositada en la muestra 2.

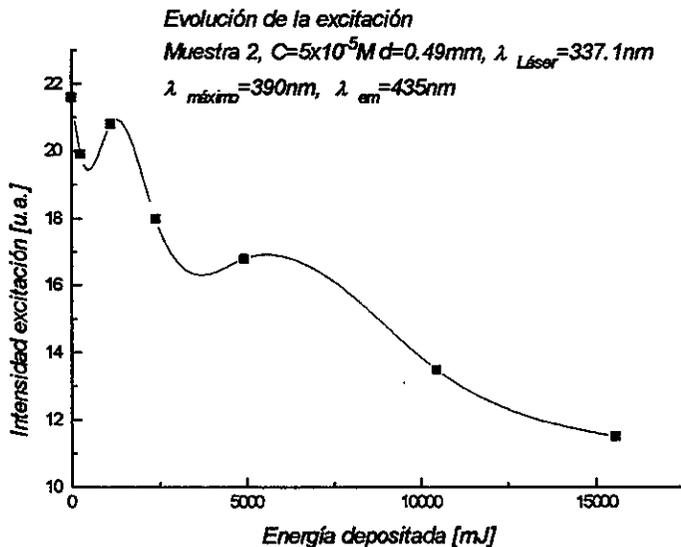
La gráfica 3.9 muestra que la absorción aumenta a mayor energía depositada, el máximo de absorción se encuentra cerca de los 350 nm, presentando un pequeño corrimiento hacia longitudes de onda menores para 4930 mJ.

En la tabla 3.3 se muestran los datos adquiridos para la muestra 2.

Tabla 3. 3 Coumarina 440. Muestra 2.

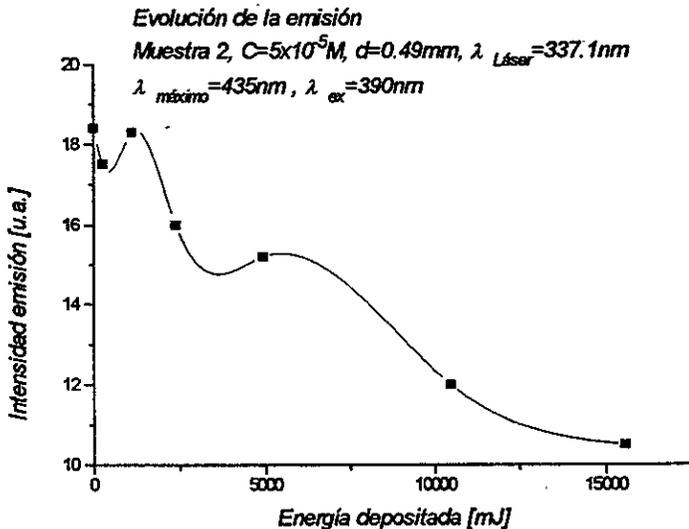
Edepositada [mJ]	Iemisión (435 nm) [u.a.]	Iexcitación (390nm) [u.a.]	α (350 nm) [cm^{-1}]
0	18.4	21.6	153.2
255	17.5	19.9	190.1
1105	18.3	20.8	177.7
2380	16.0	18.0	214.5
4930	15.2	16.8	198.2
10455	12.0	13.5	198.2
15555	10.5	11.5	179.8

Las gráficas correspondientes a estos datos se muestran en seguida.



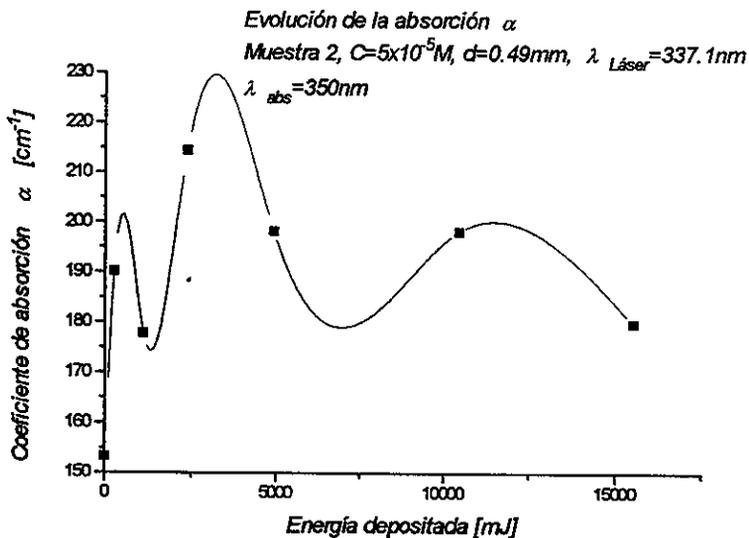
Gráfica 3. 10 Comportamiento de la intensidad de excitación, seguimiento en 390 nm, como función de la energía depositada en la muestra 2.

La evolución de la intensidad de excitación, gráfica 3.10, presenta un decaimiento dominante combinado con oscilaciones, de las cuales ninguna vuelve a alcanzar el valor inicial. Nuevamente se observa que la frecuencia y amplitud de estas oscilaciones disminuye conforme la energía depositada en la muestra se incrementa.



Gráfica 3. 11 Comportamiento de la intensidad de emisión, seguimiento en 435 nm, como función de la energía depositada en la muestra 2.

En la gráfica 3.11 se ve como el comportamiento de la emisión es muy parecido al de excitación, sólo que aquí si se vuelve a alcanzar el valor inicial una vez, para luego decaer con oscilaciones. Nuevamente la frecuencia y amplitud de las oscilaciones disminuye conforme es mayor la irradiación en la muestra.



Gráfica 3. 12 Comportamiento de la absorción (α) como función de la energía depositada en la muestra 2.

En la gráfica 3.12 se tiene que la absorción se comporta con oscilaciones alrededor de un punto que se encuentra por encima del valor inicial, y la frecuencia de estas oscilaciones muestra depender de manera inversa a la energía depositada en la muestra.

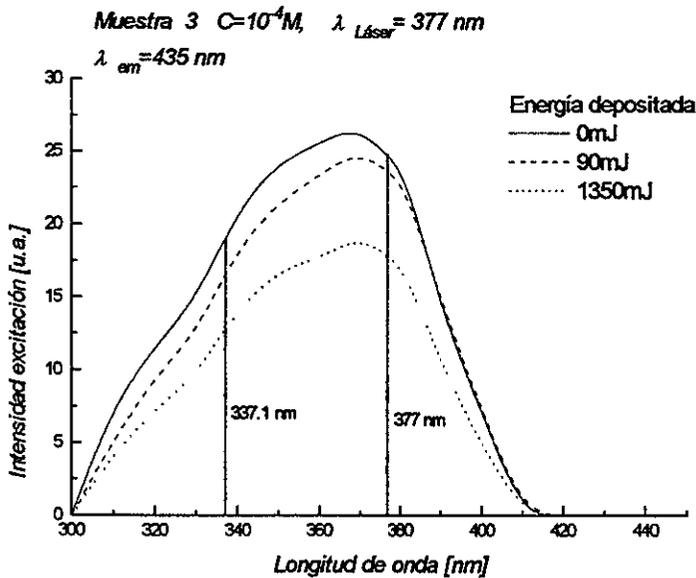
3.2.3 Coumarina 440. Muestra 3.

Las características de la muestra 3 fueron las siguientes:

Concentración molar:	$10^{-4} M$
Espesor de la muestra:	0.32 mm
Longitud de onda de irradiación:	377 nm
Longitud de onda de excitación:	380 nm
Longitud de onda de emisión:	435 nm
Longitud de onda de absorción máxima:	350 nm

En todos los casos que siguen, la irradiación se hizo empleando la salida del haz del colorante del láserintonable de nitrógeno, usando el colorante láser PPO, cuyo máximo de emisión está en 377 nm. Esta posición está más próxima al máximo de excitación como se puede observar en las gráficas 3.4, 3.7 y 3.13.

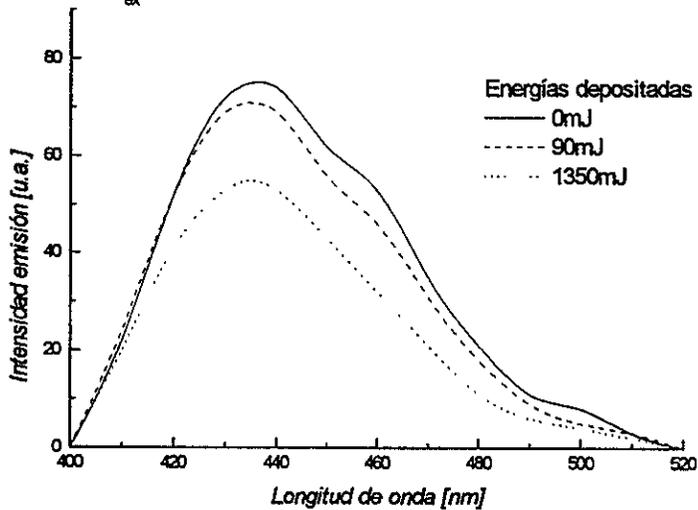
Las tres gráficas siguientes muestran la evolución de los espectros de excitación, de emisión y del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda a diferentes energías depositadas.



Gráfica 3. 13 Espectros de excitación como función de la energía depositada en la muestra 3.

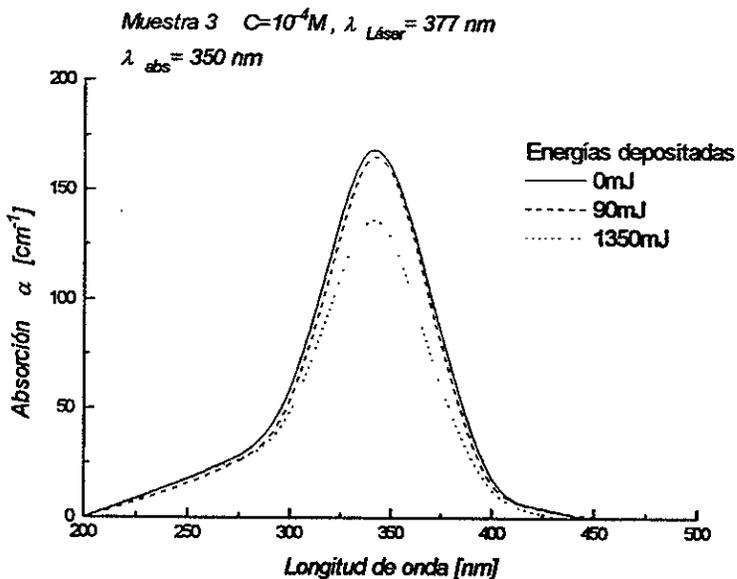
Para los espectros de excitación presentados en la gráfica 3.13 se observa que el comportamiento es uniforme en los tres, donde se tiene un decremento conforme la energía depositada aumenta.

Muestra 3 $C=10^{-4}M$, $\lambda_{\text{Láser}}=377\text{ nm}$
 $\lambda_{\text{ex}}=380\text{ nm}$



Gráfica 3. 14 Espectros de emisión como función de la energía depositada en la muestra 3.

En la gráfica 3.14 se observa que la intensidad de emisión va disminuyendo conforme el monto de energía depositada es mayor, estos espectros no presentan corrimiento en la longitud de onda.



Gráfica 3. 15 Espectros de absorción como función de la energía depositada en la muestra 3.

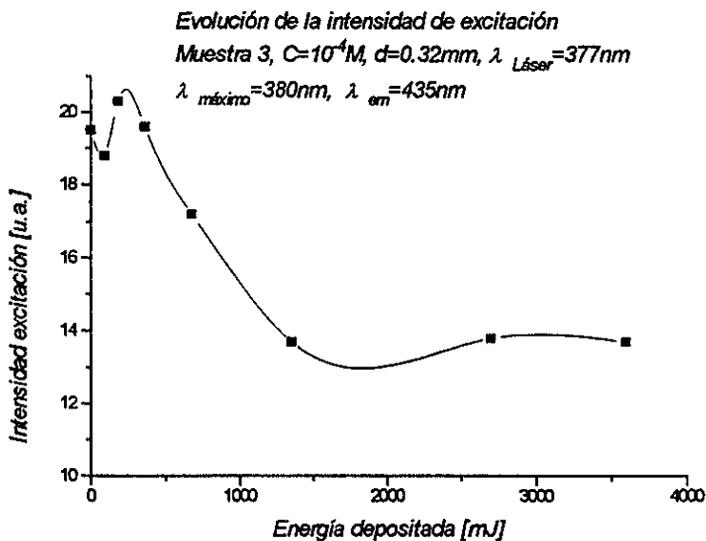
La gráfica 3.15 ilustra que la absorción, para las energías depositadas en la muestra presentadas, decae cuando mayor es la energía de irradiación, así mismo notamos que no se presentan corrimientos en la longitud de onda entre ellos.

Los datos obtenidos para la muestra 3 se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3. 4 Coumarina 440. Muestra 3.

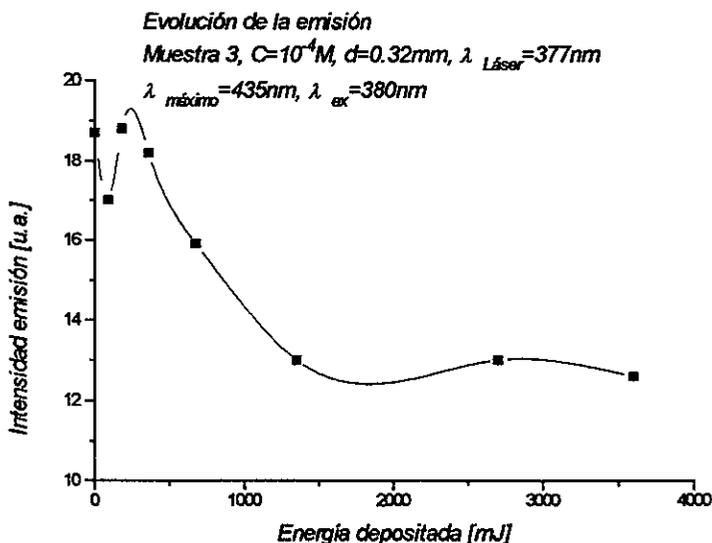
Edepositada [mJ]	Iemisión (435 nm) [u.a.]	I excitación (380nm) [u.a.]	α (350 nm) [cm ⁻¹]
0	18.7	19.5	167.0
90	17.0	18.8	164.5
180	18.8	20.3	159.3
360	18.2	19.6	161.9
675	15.9	17.2	154.2
1350	13.0	13.7	136.2
2700	13.0	13.8	138.9
3600	12.6	13.7	154.2

Las siguientes gráficas nos presentan el comportamiento de los datos de esta muestra.



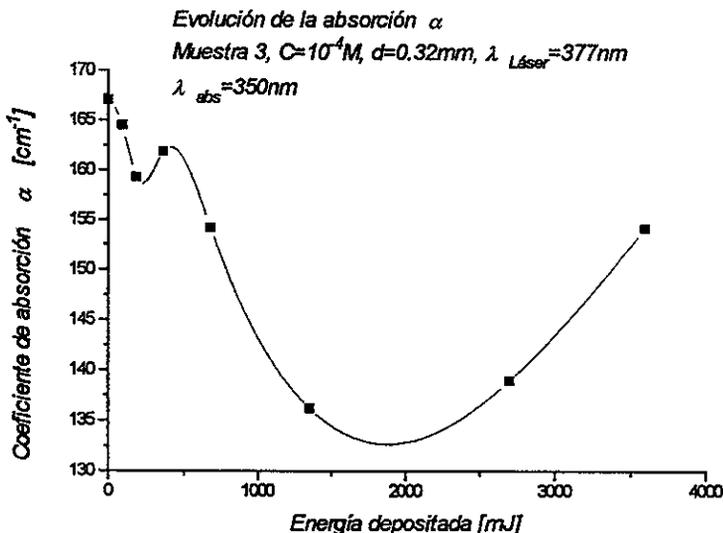
Gráfica 3. 16 Comportamiento de la intensidad excitación, seguimiento en 380 nm, como función de la energía depositada en la muestra 3.

La gráfica 3.16 presenta el comportamiento de la excitación seguida en 380 nm, se nota un pequeño incremento inicial para después decaer conforme la energía depositada en la muestra crece. También presenta pequeñas oscilaciones, como en las muestras anteriores, pero de menor magnitud.



Gráfica 3. 17 Comportamiento de la intensidad de emisión, seguimiento en 435 nm, como función de la energía depositada en la muestra 3.

La gráfica 3.17 presenta un comportamiento muy parecido al de la gráfica 3.16, solo que ésta es del comportamiento de la emisión; se tiene un pequeño incremento al principio para luego decaer, presentando oscilaciones pequeñas.



Gráfica 3. 18 Comportamiento de la absorción (α) como función de la energía depositada en la muestra 3.

La gráfica 3.18 presenta un comportamiento muy interesante, pues aunque se ve un claro decaimiento por debajo de la absorción inicial, presenta un gran incremento a una mayor energía depositada en la muestra.

3.2.3 Coumarina 440. Muestra 4.

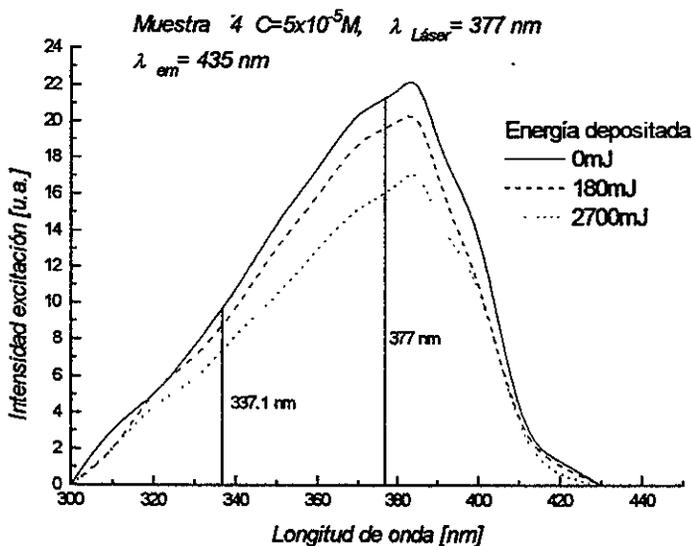
La muestra 4 tuvo las características siguientes:

Concentración molar:	$5 \times 10^{-5} M$
Espesor de la muestra:	0.44 mm
Longitud de onda de irradiación:	377 nm
Longitud de onda de excitación:	390 nm
Longitud de onda de emisión:	435 nm
Longitud de onda de absorción máxima:	350 nm

Aquí se empleó la salida del haz del colorante del láser sintonizable de nitrógeno, el colorante empleado fue el PPO, cuya energía por pulso es de 150 μJ . La longitud de onda de máxima

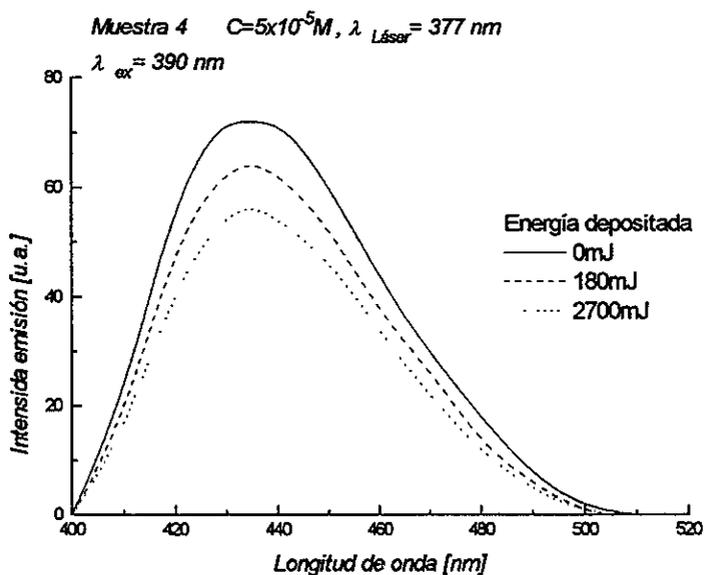
emisión de este colorante está en los 377 nm, que como se observa en las gráficas 3.4, 3.7, 3.13 y 3.19 está más próxima a la máxima longitud de excitación.

Las tres gráficas siguientes muestran la evolución de los espectros de excitación, de emisión y del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda a diferentes energías depositadas.



Gráfica 3. 19 Espectros de excitación como función de la energía depositada en la muestra 4.

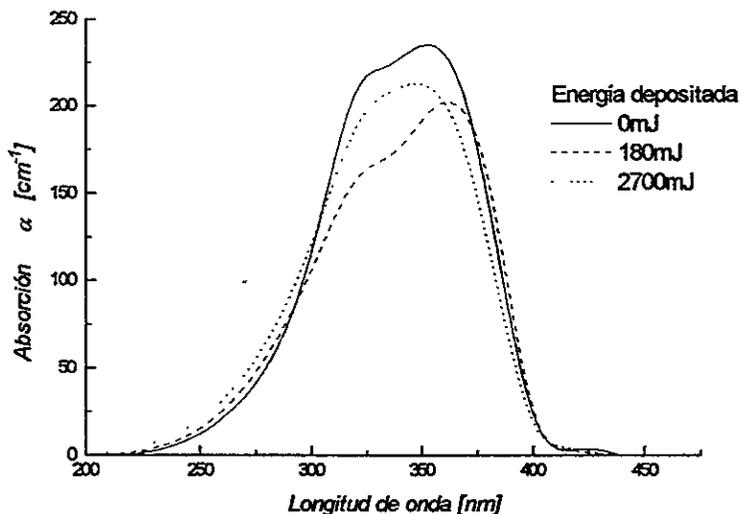
En esta muestra se observa que a mayor energía depositada en ella menor es la intensidad de excitación, como se muestra en la gráfica 3.19. No se observa ningún corrimiento apreciable en longitudes de onda.



Gráfica 3. 20 Espectros de emisión como función de la energía depositada en la muestra 4.

La gráfica 3.20 nos muestra espectros de emisión a diferentes energías depositadas en la muestra, donde se puede ver que la intensidad disminuye cuando la energía depositada se incrementa. No se aprecia ningún corrimiento en longitudes de onda entre ellos.

Muestra 4 $C=5 \times 10^{-5} M$, $\lambda_{\text{Láser}} = 377 \text{ nm}$



Gráfica 3. 21 Espectros de absorción como función de la energía depositada en la muestra 4.

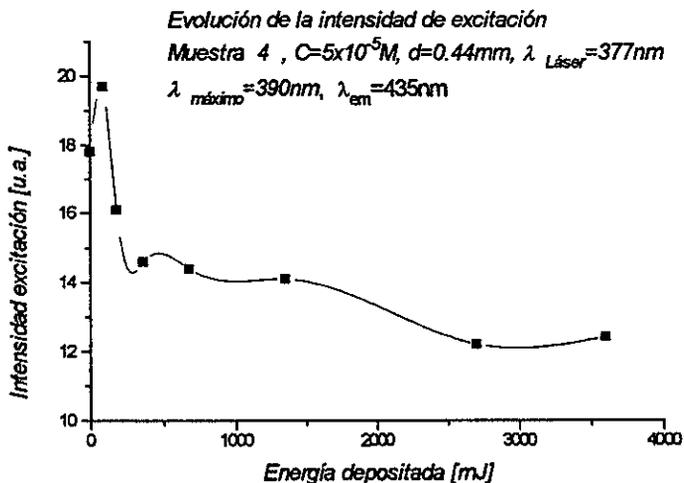
La gráfica 3.21 nos presenta que los espectros de absorción no tienen un comportamiento uniforme conforme la energía depositada en la muestra aumenta, pues presenta primero un decaimiento, y luego un incremento, ambos por debajo del valor de absorción inicial.

La tabla 3.5 presenta los datos obtenidos para la muestra 4.

Tabla 3. 5 Coumarina 440. Muestra 4.

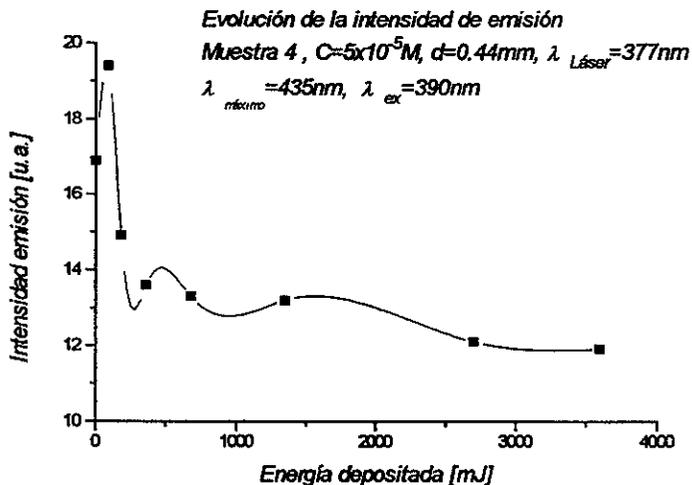
Edepositada [mJ]	Iemisión (435 nm) [u.a.]	I excitación (380nm) [u.a.]	α (350 nm) [cm^{-1}]
0	16.9	17.8	222.8
90	19.4	19.7	173.9
180	14.9	16.1	222.8
360	13.6	14.6	213.1
675	13.3	14.4	209.3
1350	13.2	14.1	228.0
2700	12.1	12.2	209.3
3600	11.9	12.4	182.3

Las gráficas 3.22 a 3.24 muestran el comportamiento de los datos de la tabla 3.5.



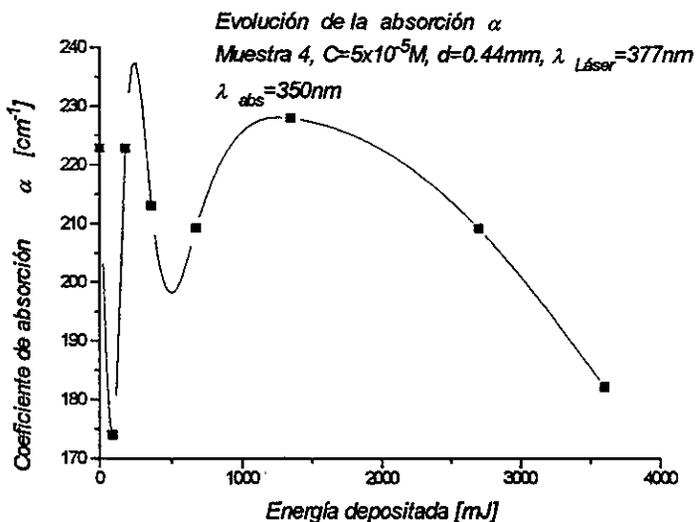
Gráfica 3. 22 Comportamiento de la intensidad de excitación, seguimiento en 390 nm, como función de la energía depositada en la muestra 4.

La gráfica 3.22 permite observar que la intensidad de excitación tiene un incremento inicial para luego decaer con oscilaciones que no vuelven a alcanzar el valor inicial.



Gráfica 3. 23 Comportamiento de la intensidad de emisión, seguimiento en 435 nm, como función de la energía depositada en la muestra 4.

Como para la muestra 3, la muestra 4 tiene un comportamiento muy similar entre excitación y emisión, como se ve en la gráfica 3.23, donde se tiene que primero hay un incremento en la señal para después decaer con pequeñas oscilaciones que nunca vuelven a alcanzar el valor inicial.



Gráfica 3. 24 Comportamiento de la absorción (α) como función de la energía depositada en la muestra 4.

La gráfica 3.24 presenta el comportamiento de la absorción, en el que se observan oscilaciones alrededor de un punto situado por encima del valor inicial y cuya frecuencia disminuye conforme la energía depositada en la muestra aumenta.

3.3 Análisis

En la presente sección se analizan los resultados obtenidos del comportamiento de todas las muestras, luego se profundiza en el análisis de las muestras 3 y 4 para tener conclusiones a partir de datos 'más comparables', pues, como se dijo en la introducción, la fotodegradación suele estar en función de la longitud láser de bombeo, la concentración, la cantidad de energía depositada en la muestra y de su geometría.

Se observa en los comportamientos de la intensidad de excitación (gráficas 3.4, 3.10, 3.16 y 3.22) de las cuatro muestras una evolución muy similar, la cual se comporta como si tuviese una superposición de un decaimiento exponencial y una función senoidal cuya frecuencia depende de la energía depositada. Este comportamiento ya había sido reportado anteriormente en otros colorantes atrapados en matrices sólidas [2,3].

Observando la evolución de las muestras irradiadas con la menor longitud de onda se nota que las oscilaciones tienen una presencia notoria al grado de que llevan la curva hasta valores cercanos o superiores al inicial, mientras que para las muestras irradiadas con la mayor longitud de onda se tiene que el decaimiento exponencial se impone sobre las oscilaciones conforme aumenta la energía depositada en la muestra.

Si se revisa la evolución de la intensidad de emisión (Gráficas 3.5, 3.11, 3.17 y 3.23) se observa que el comportamiento de la excitación se repite, es decir que se tiene nuevamente la superposición de un decaimiento exponencial con una función senoidal cuya frecuencia depende de la energía depositada en la muestra.

Nuevamente en las muestras irradiadas con la menor longitud de onda de irradiación se nota una mayor competencia entre el decaimiento y las oscilaciones, en todas las muestras se observa que domina el decaimiento para mayor cantidad de energía depositada; por otro lado las muestras irradiadas con la mayor longitud de onda presentan un decaimiento exponencial que domina sobre las oscilaciones desde el principio.

Al observar las respuestas en excitación y emisión de las cuatro muestras se nota claramente como el mayor daño se obtiene a la mayor longitud de onda de irradiación, pues con montos menores de energía depositada en ellas se obtiene el mismo cambio relativo que en las expuestas a la menor longitud de onda. Para ilustrar más este punto se brinda la siguiente información. En la tabla 3.6 se presentan las cantidades de energía necesaria para inducir un cambio del 10% con respecto a la intensidad inicial, tanto para excitación como para emisión.

Tabla 3. 6 Energías necesarias para provocar un cambio del 10% con respecto al valor de la intensidad inicial, tanto en excitación como en emisión.

Muestra	$\lambda_{\text{láser}}$ [nm]	C M	Energía [mJ] para excitación	Energía [mJ] para emisión
1	337	10^{-4}	3921.6	3736.1
2	337	5×10^{-5}	1991.7	2164.4
3	377	10^{-4}	616.3	509.9
4	377	5×10^{-5}	175.9	169.7

De los datos en la tabla 3.6 se observan claramente dos resultados: por un lado se tiene que conforme la concentración del colorante es menor, menor es la energía necesaria para producirle un cambio del 10% relativo a su valor inicial; por otro lado se tiene que a mayor longitud de onda de irradiación es menor el monto de energía requerida para que se obtenga el mismo cambio.

Si se desea explicar que es lo que sucede se debe tener claro que están presentes al menos dos comportamientos, por un lado el decaimiento y por el otro las oscilaciones o recuperaciones de la intensidad correspondiente del colorante láser atrapado en el gel.

El decaimiento se puede explicar de la siguiente forma: supongamos que antes de exponer el gel a la luz láser se tiene un cierto número de moléculas del colorante láser. Después de la primera radiación algunas de estas moléculas son dañadas, transformadas en otros compuestos por ejemplo, y por lo tanto dejan de contribuir a la excitación y emisión en la siguiente medición, pues las moléculas de colorante han disminuido su número, así con cada una de las siguientes irradiaciones el número de moléculas colorantes disminuye y por consiguiente su intensidad de emisión también disminuye.

Las oscilaciones se pueden explicar con las siguientes dos propuestas:

a) Suponiendo una distribución homogénea del colorante, lo cual se sabe se logra al preparar las muestras, es claro que no hay la misma cantidad de moléculas en un plano en la superficie que en un plano en el interior del gel (en el último caso hay moléculas delante y detrás del plano), además considerando que, como se dijo en la introducción, las moléculas de colorante destruidas se vuelven transparentes, tenemos que como producto de la irradiación las moléculas de colorante de la orilla son destruidas más rápido permitiendo entonces tener alcance a las moléculas que se encuentran en el interior del gel activando moléculas que en radiaciones anteriores no lo habían sido, lo cual provoca incrementos que pueden llegar a ser hasta del orden de los valores iniciales. De alguna forma las moléculas del colorante contribuyen todas a la intensidad emitida, pero no todas están expuestas en las mismas condiciones a la irradiación, por lo cual al bajar el número de moléculas de colorante baja la intensidad, pero al presentarse nuevas moléculas del interior pueden dar un cambio relativo a la medición anterior que puede ser por encima o por debajo de éste y regularmente por debajo del valor inicial.

b) Si se considera el hecho de que la luz láser de bombeo excita a las moléculas del colorante y que estas pueden decaer al estado base de forma radiativa o no radiativa (como puede ser por conversión interna o entrecruzamiento de sistemas, formación de óxido entre otras) tenemos que: al tiempo que la luz láser de bombeo excita a las moléculas del colorante, conforme va aumentando la energía depositada en el gel va destruyendo moléculas del colorante. Consideremos que de un cierto conjunto de electrones excitados algunos regresan emitiendo un fotón desde el estado singlete, mientras que otros decaen al estado de triplete por entrecruzamiento de sistemas permaneciendo en él, por lo tanto no absorben en la siguiente radiación, y al decaer, también de forma no radiativa, no contribuyen a la medida de la intensidad. En la siguiente exposición ya están listos para absorber nuevamente lo cual puede dar un incremento en la señal con respecto a la anterior, pero recordando que como ya hubo moléculas de colorante dañadas, el promedio será menor. La Figura 3.3 nos ilustra el proceso.

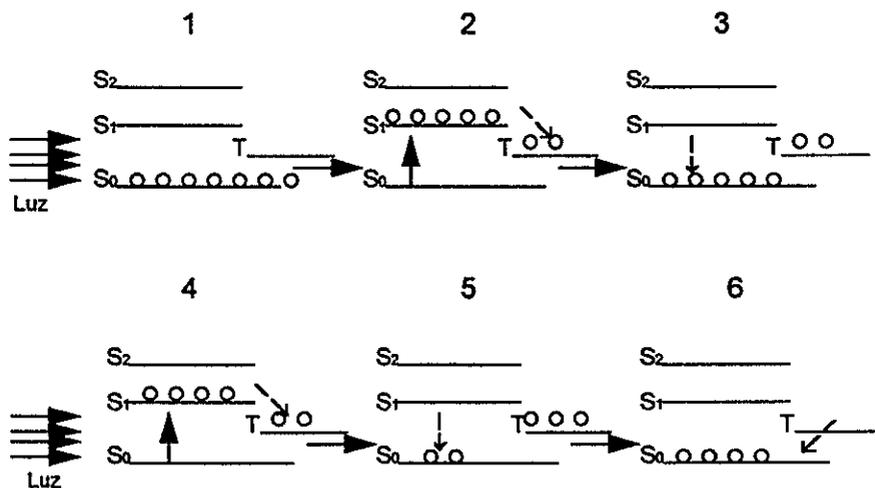
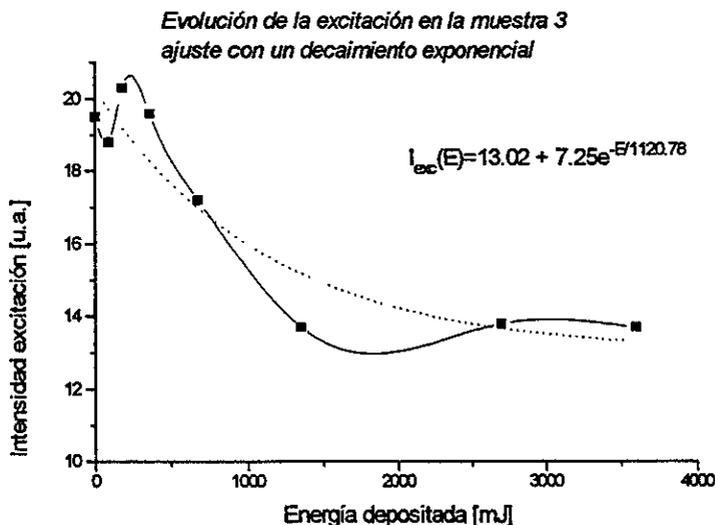


Figura 3.3 Proceso de llenado y vaciado de los diferentes estados de la molécula colorante, lo cual contribuye a las oscilaciones.

Del comportamiento de las muestras 3 y 4, tanto en emisión como en excitación, se nota que en las muestras de menor concentración se presenta una activación inicial de las moléculas del colorante, para después decaer, mientras que en las muestras de mayor

concentración se tiene que hay primero un decremento, seguido de un incremento que rebasa el valor inicial para finalmente seguir con el decaimiento.

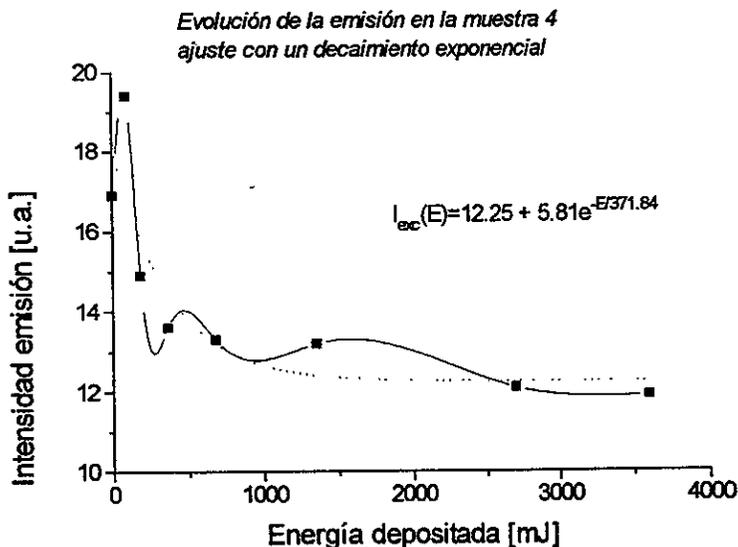
Observando y comparando las muestras 3 y 4, que son las que mejor lo permiten por estar en la misma longitud de irradiación, además de haberles depositado la misma cantidad de energía, se nota que se puede realizar un ajuste a través de una curva de decaimiento exponencial. Esto se ilustra en las gráficas 3.25 y 3.26.



Gráfica 3. 25 Evolución de la excitación con su curva de ajuste a una función exponencial decreciente.

Se observa que si dejamos a un lado las oscilaciones el ajuste tiene una buena aproximación, en el caso de la evolución de la intensidad de excitación en la muestra 3, el comportamiento de la correlación de la curva con el ajuste es bueno.

A continuación se presenta la curva de evolución de la emisión del gel en la muestra 4, junto con el ajuste hecho a una exponencial decreciente.



Gráfica 3. 26 Evolución de la emisión en la muestra 4, donde se presenta el ajuste a una exponencial decreciente.

Al igual que para la muestra 3, el ajuste realizado a la curva de la evolución de la emisión en la muestra 4 presenta una buena aproximación.

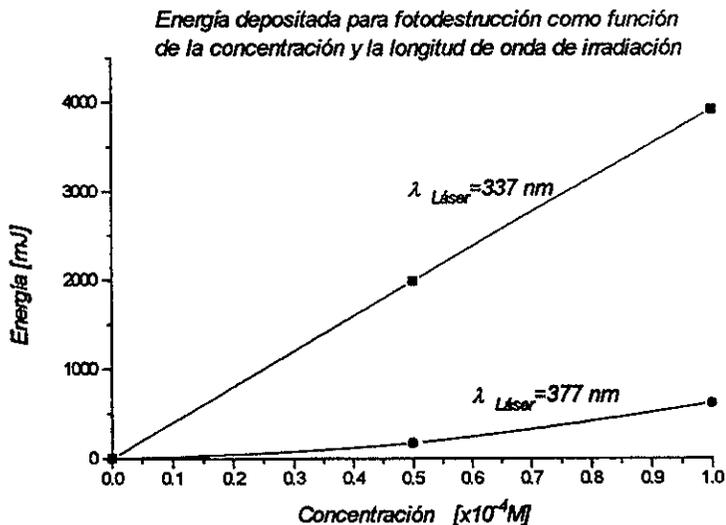
En la tabla 3.7 se presentan los valores obtenidos para los ajustes realizados a las gráficas de la evolución de la excitación y la emisión de las muestras 3 y 4, considerando una ecuación del tipo $I(E) = a + b e^{-E/m}$.

Tabla 3. 7 Parámetros de ajuste para las curvas de evolución de la excitación y la emisión en las muestras 3 y 4.

Muestra	C M	Excitación			Emisión		
		a [u.a.]	m [mJ]	b [u.a.]	a [u.a.]	m [mJ]	b [u.a.]
3	10^{-4}	13.02	1120.8	7.2	12.16	1112.5	6.0
4	5×10^{-5}	12.6	522.8	6.71	12.2	371.8	5.8

Si se considera m como un parámetro que se refiere a la cantidad de energía necesaria para degradar la respuesta del colorante en e^{-1} (conectado con el tiempo de vida útil), entonces podemos fácilmente concluir que si la longitud de onda de irradiación es cercana a la longitud de onda de máxima excitación del colorante láser, el daño óptico causado en la molécula del colorante será más rápido, i.e. se requerirá menos energía, cuando la concentración sea menor.

Si ahora se analizan nuevamente los datos de la tabla 3.6 se encuentra que el daño óptico provocado en muestras de la misma concentración es mayor cuando la longitud de onda de irradiación se encuentra mas cerca del máximo de excitación. Obsérvese la gráfica 3.27, la cual se construyó a partir de los datos en la tabla 3.6 y de considerar que un tercer punto es el origen.



Gráfica 3. 27 Curvas que muestran la cantidad de energía necesaria para alcanzar un cambio del 10% en la intensidad inicial de excitación (tabla 3.6) como función de la concentración y la longitud de onda de irradiación.

La curva correspondiente a la longitud de onda de 337.1 nm, presenta un comportamiento lineal, mientras que la curva correspondiente a la longitud de onda de 377 nm no. Se observa que $C_3 = 2C_4$, donde C_i es la concentración de la muestra i , y de la tabla 3.7 se tiene que para excitación $m_3 = 2.14m_4$. Lo que indica que, cuando la muestra se irradia en la longitud de onda que esta más alejada del máximo de excitación, el daño provocado por una cantidad de

energía en una muestra de una cierta concentración también se podrá provocar en una muestra de diferente concentración con una energía que será proporcional al cambio de la concentración.

3.4 Conclusiones

- Las propiedades ópticas del colorante láser Coumarina 440, se conservaron al atraparlos en un gel de SiO₂ respecto de las conocidas al ser usado en solución, por lo cual existe la posibilidad de emplear estas muestras como parte de un sistema de láser entonable.
- La fotodestrucción que se presentó en las muestras estudiadas, la cual se estimó de acuerdo al cambio de la intensidad, fue mayor cuando la concentración del colorante en el gel era menor, esto es, se requiere menor cantidad de energía en muestras de menor concentración para producir cambios equivalentes en las muestras de mayor concentración.
- Las moléculas del colorante fueron destruidas con una menor cantidad de energía cuando la longitud de onda de irradiación fue más próxima al máximo de excitación, independientemente de la concentración de la muestra.
- Las curvas de evolución de la intensidad de excitación, se pudieron ajustar a exponenciales decrecientes del tipo $I(E) = a + b e^{-E/m}$.
- Las curvas del comportamiento de la intensidad de emisión se ajustaron a curvas de exponenciales decrecientes como $I(E) = a + b e^{-E/m}$.

APÉNDICE A

Barras de error

Considerando que la medición de la intensidad (sea esta de excitación, emisión o absorción) está determinada por la siguiente relación:

$$I = N d l a P R \quad \dots (A.1)$$

donde N es la concentración de centros absorbentes, d , l y a son el espesor, longitud y ancho de la muestra respectivamente, P la posición de la muestra y R la reproducibilidad de las mediciones en el instrumento usado, podemos estimar el valor de la incertidumbre asociada a las mediciones.[11]

Obteniendo la incertidumbre relativa asociada a la intensidad se tiene:

$$\frac{\delta I}{I} = \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta l}{l} + \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta P}{P} + \frac{\delta R}{R} \quad \dots (A.2)$$

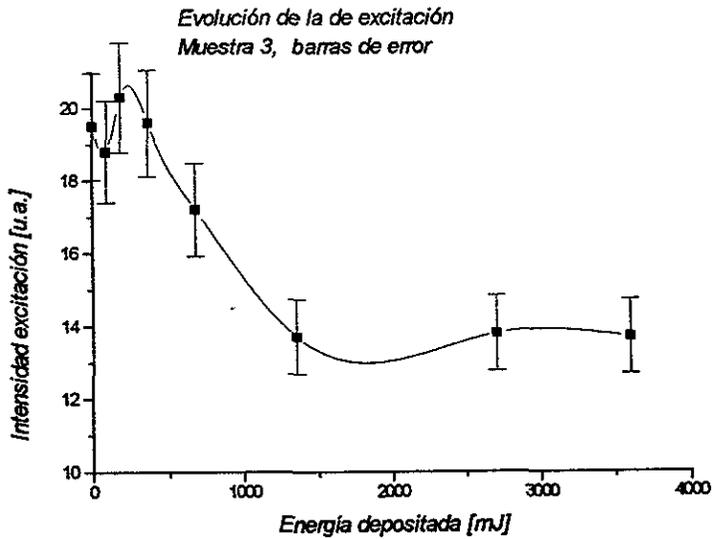
donde todos los valores del lado derecho, excepto la incertidumbre relacionada con la posición, son menores al 1%, de lo cual se puede escribir:

$$\frac{\delta I}{I} \approx \frac{\delta P}{P} \quad \dots (A.3)$$

Como se mencionó en el capítulo 3, para cada medida se cuidó que la muestra conservará siempre la misma posición en el portamuestras, lo cual no se podía garantizar, pues no se contaba con ninguna referencia confiable debido a que los portamuestras eran negros. Así que se obtuvieron varios espectros de una misma muestra conservando las mismas condiciones excepto por que se quitaba del portamuestras y se volvía a colocar para la siguiente medición. El valor se obtuvo de tomar la máxima diferencia de intensidad entre máximos dividido por el valor menor de los máximos considerados.

Los resultados obtenidos fueron: para excitación menor del 15%, para emisión menor del 10% y para absorción menor del 2%. Considerando que la mayor incertidumbre relativa asociada a la posición se obtuvo para los espectros de excitación, se presenta el comportamiento de la muestra 3 con sus barras de error (ver gráfica A.1).

De la gráfica A.1 se observa que los cambios encontrados no se pueden ajustar a una línea recta paralela al eje de las energías depositadas, lo cual indica que los cambios no se deben a errores de medición, sino que corresponden a un comportamiento real de la muestra en estudio. En los casos de absorción y emisión la incertidumbre relativa fue menor que la de excitación (como ya se mencionó) por lo cual se les aplica la misma conclusión.



Gráfica A.1 Comportamiento de la excitación en la muestra 3 con sus barras de error. Se observa como las barras de error encontradas no permiten el ajuste a una línea recta que sea constante con respecto a la energía depositada en la muestra.

Bibliografía

1. Brinker C., Sherer G. W.; "Sol Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel procesing"; Academic Press Inc.; Boston 1991.
2. Reyes J.; "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 SiO₂ dopados con rodamina B"; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias, UNAM, 1996.
3. González F.; "Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO₂ contaminados con rojo de metilo, azul de bromofenol, azul de timol y eosina expuestos a radiación ionizante"; Tesis de Licenciatura; Facultad de Ciencias, UNAM, 1996.
4. Griffiths J.; "Colour and constitution of organic molecules"; Academic Press Inc.; London, 1976.
5. Schäfer F.P., Drexhage K. H., Hänsch T. W., Ippen E.P.; "Dye lasers"; Springer Verlag Berlin, 1973.
6. Zollinger H.; "Color chemistry: synthesis, properties and aplicaciones of organics dyes and pigments"; VCH, N.Y., 1991.
7. Avnir et al; "The Nature of Silica Cage as Reflected by Spectral Changes and Enhanced Photostability of Trapped Rhodamine 6G"; J. Phys, Chem. vol. 88 No. 24, 5956-5959, 1984.
8. Mckiernan J.M. et al; "Spectroscopy and laser action of rhodamina 6G doped alluminosilicate xerogels"; J. Phis. Chem. 94, 5652-5654, 1990.
9. Altman J.C. et al; "Dye actived ORMOSIL's for lasers and opticals amplifiers"; SPIE 1758, 507-518, 1992.
10. Suratwala T. et al; "Photostability of Syllilated Coumarin Dyes in Polyceram Hosts"; Journal of Sol-Gel science and tecnology 8, 973-978, 1997.
11. García Macedo J.; "Efectos de la radiación X en halogenuros alcalinos con impurezas divalentes"; Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 1983.