

24m



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"FOTODEGRADACION DE LA RODAMINA 6G Y LUMINISCENCIA DEL  $\text{Eu}^{2+}$  EN GELES DE  $\text{SiO}_2$ "

## 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 :

OSCAR LMAYA PADILLA



DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE GARCIA MACEDO



FACULTAD DE CIENCIAS  
1998  
CONSEJO ESCOLAR

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

263388



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Fotodegradación de la Rodamina 6G y Luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$  en Geles de  $\text{SiO}_2$ "

realizado por OSCAR MAYA PADILLA

con número de cuenta 8921754-2 , pasante de la carrera de FÍSICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

Propietario DRA. MARIA ANTONIETA MONDRAGON SOSA

Propietario DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ

Suplente DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

Suplente M. EN C. PILAR SEGARRA ALBERU

Consejo Departamental  
DR. ROBERTO ALEJANDRO GARCÍA AYORGA



FACULTAD DE CIENCIAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

*El presente trabajo es en muchas formas, parte culminante de una etapa en mi formación académica; como sucede en los momentos umbrales, es grato recordar el invaluable apoyo de aquellos que en han estado cotidianamente presentes a través de sus formas particulares, pero que en común tienen un enorme afán de ayuda incondicional. Para ellos mil gracias.*

*mi familia*

*Patricia  
Diana  
Natividad  
Eduardo  
Guadalupe  
Herminio  
Estéfana*

*mi compañera*

*Ana Lidia*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Quiero expresar mi mas profundo agradecimiento a todos los que colaboraron en la realización del presente trabajo.*

*Pilar Segarra Alberu  
Ma. Antonieta Mondragón  
Roberto Ortega  
Victor Manuel Castaño  
Antonio Campero  
Victor Rentería  
Ricardo Guerrero*

*y especialmente a*

*Jorge Alfonso García Macedo, mi impulsor incansable.*

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	3
---------------------------	---

## Capítulo I. GENERALIDADES

1.1 Teoría de la fluorescencia y óptica no lineal .....	5
1.2 Colorantes láser .....	9
1.3 Iones de tierras raras .....	16
1.4 Proceso Sol-Gel .....	21

## Capítulo II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras .....	25
2.2 Técnicas experimentales .....	27
2.3 Procedimiento .....	34
2.3.1 Geles con Rh6G .....	34
2.3.2 Geles con Eu <sup>2+</sup> .....	37

## Capítulo III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Geles dopados Rh6G .....	41
3.1.1 Luminiscencia y absorción óptica .....	41
3.1.2 Efecto de la irradiación con un láser de YAG: Nd .....	47
3.1.3 Discusión global de resultados .....	62
3.1.4 Ajuste de algunas gráficas .....	67
3.2 Geles dopados con Eu <sup>2+</sup> .....	72
3.2.1 Luminiscencia. ....	72
3.2.2 Efecto de los tratamientos térmicos .....	75
3.2.3 Discusión global de resultados .....	82

<b>CONCLUSIONES</b> .....	87
---------------------------	----

<b>REFERENCIAS</b> .....	91
--------------------------	----

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos quince años la investigación científica en torno al estudio de los materiales luminiscentes, fotocromicos o con propiedades ópticas no lineales, ha dado cuenta de la gran variedad de posibilidades que éstos tienen en la producción de luz láser, como convertidores ópticos de ultravioleta a visible o como memorias holográficas.

La utilización de vidrios obtenidos por el proceso Sol-Gel iniciada en la década de los setenta, ha permitido encapsular moléculas con propiedades luminiscentes. La enorme ventaja de esta técnica radica en poder utilizar moléculas orgánicas de poca estabilidad térmica que hasta entonces no habían sido incorporadas a vidrios de óxidos fabricados por métodos convencionales, ya que esto generalmente involucra temperaturas elevadas. La facilidad de elaborar piezas sólidas de buena calidad óptica ofrece una alternativa interesante a la utilización de cristales cuyo crecimiento requiere un alto y estricto control de fabricación.

Como un caso de especial importancia se tiene el estudio de los geles dopados con colorantes láser (dye laser), llamados así debido a que pueden ser utilizados como medios láser activos. Su emisión, que generalmente se encuentra en la región visible del espectro, está constituida por bandas anchas, lo que permite, vía una entonación, que un solo láser pueda emitir en un intervalo de diferentes longitudes de onda. En otras palabras estos geles nos ofrecen la posibilidad de tener un láser de estado sólido entonable, lo cual resulta un gran avance si se toma en cuenta que anteriormente los láseres entonables de estado sólido estaban limitados sólo a semiconductores y cristales [1].

En este contexto salta a la vista la importancia de estudiar el tiempo de vida útil de estos materiales durante el cual conservan sus propiedades fluorescentes necesarias para ser empleadas en la producción de luz láser. Esta es la razón que nos induce a realizar un análisis sobre el comportamiento de las propiedades ópticas de estos geles dopados con Rh6G al ser sometidos a irradiación con un láser de YAG: Nd.

Por otro lado, el análisis espectroscópico de las tierras raras constituye un gran reto debido a que tienen un espectro óptico complicado. Los estudios previos han mostrado la posibilidad de que estos iones puedan también ser utilizados como medios láser activos [2]. Sin embargo la incorporación de estas impurezas a sólidos amorfos

**elaborados** a temperatura ambiente, y particularmente por el proceso Sol-Gel, constituye un trabajo que ocupa en la actualidad a numerosos grupos de investigación. La incorporación de  $\text{Eu}^{2+}$  en matrices de sílice, y su potencial aplicación en láseres de estado sólido, abre una nueva gama de posibles experimentos realizables con estos materiales.

El estudio espectroscópico de este tipo de muestras se encuentra aún en su etapa inicial. Esto se debe en gran medida a la dificultad de encontrar técnicas apropiadas que permitan mantener a los lantánidos en el estado iónico deseable. En ese sentido, nuestro trabajo con  $\text{Eu}^{2+}$  pretende aportar nuevos elementos encaminados no sólo a un análisis espectroscópico de este tipo de muestras, sino también al estudio que sobre ellas tiene el uso de tratamientos térmicos, que como veremos adelante, constituyen un elemento importante en la fabricación de matrices sólidas mediante el proceso Sol-Gel.

No obstante lo interesante que se vislumbra el camino, la dificultad mayor de enfocar nuestro estudio en el uso de contenedores amorfos, radica en la falta de una teoría sólida acerca de la cinética de los materiales obtenidos a partir del proceso Sol-Gel y por consiguiente, de la forma en que la matriz pueden influir sobre las propiedades ópticas de las impurezas luminiscentes. A diferencia de lo que sucede en materiales con estructura cristalina (o semicristalina) donde las consideraciones de simetría permiten un desarrollo teórico que tiene como resultado la modelación de tales propiedades físicas, el estudio actual de estos materiales está limitado a la descripción sistemática de sus propiedades como contenedores sólidos, sin que por ello pierda su importancia.



## CAPITULO I. GENERALIDADES

### 1.1 Teoría de la fluorescencia y óptica no lineal.

Cuando un sistema absorbe energía y posteriormente emite cierta cantidad de ésta en forma de radiación electromagnética tenemos el fenómeno conocido como *fluorescencia*. La absorción de energía generalmente en forma de fotones, ocurre en un periodo de tiempo muy corto (aproximadamente  $10^{-9}$  seg); como consecuencia algunos electrones pasarán a un orbital de mayor energía y el estado general de la molécula se verá afectado.

La figura 1.1 muestra un esquema hipotético de niveles de energía correspondientes a los distintos estados de un material luminiscente; cada uno de éstos tiene a su vez diferentes modos vibracionales. Como sabemos estos subniveles están relacionados con la temperatura del sistema, cuando ésta es alta, la cantidad de modos vibracionales ocupados por electrones es mayor.

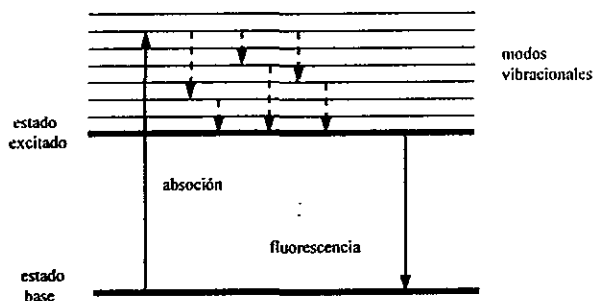


Figura 1.1. Esquema hipotético de niveles de energía.

En condiciones normales los electrones se encuentran en un estado que corresponde al valor mínimo de la energía (estado base). Para que la luz incidente sobre el material logre un cambio del estado base a otro estado excitado, necesita corresponder exactamente a la diferencia de energía entre los niveles correspondientes. En otras palabras, el sistema absorberá sólo aquellos fotones capaces de llevarlo a un estado de mayor energía. Las bandas de absorción son el resultado de todas las posibles transiciones del estado base a cualquiera de los modos vibracionales de los diferentes estados excitados del sistema. La

intensidad de éstas dependerá de diversos factores como los cambios en la multiplicidad o consideraciones de simetría.

Una vez en el nivel excitado, la naturaleza obliga al electrón a emprender el camino de regreso a su estado de mínima energía. Las primeras transiciones se dan a través de los diferentes subniveles vibracionales del mismo estado excitado. Estos decaimientos son no radiativos, es decir, la energía es emitida no en forma de radiación electromagnética sino de cuantos de energía mecánica vibracional llamados *fonones*, los cuales son absorbidos por los alrededores incrementando su temperatura. Cuando el electrón llega al subnivel más bajo del estado excitado se produce una transición radiativa, es decir con la emisión de un fotón, a alguno de los subniveles del estado base; esta es la emisión fluorescente [3].

En algunos casos puede ocurrir que la cantidad de modos vibracionales del estado base sea lo suficientemente grande para que el electrón regrese a éste mediante transiciones no radiativas (decaimiento en cascada); en este caso no se emite energía en forma de fotones sino a través de fonones, provocando así la inhibición de la fluorescencia. Por esta razón es posible que la intensidad de emisión en un material sea mayor a bajas temperaturas que a temperatura ambiente, ya que la cantidad de electrones que decaen en cascada es menor.

Una propiedad de amplia y futura aplicación de los materiales fluorescentes es sin duda su respuesta *óptica no lineal*. La razón de la intensidad incidente  $I_0$  entre la intensidad transmitida  $I$  en un material ( $I_0/I$ ) recibe el nombre de *absorción óptica* y el logaritmo de su recíproco es llamado *transmisión óptica*. Es de esperarse que un material tenga absorción o transmisión óptica constante cualquiera que sea la intensidad  $I_0$ , sin embargo en los materiales no lineales se observa una disminución de la absorción a medida que el haz incidente sobre una muestra es de mayor intensidad. A continuación mostraremos el comportamiento de la transmisión en los medios láser activos [4].

Llamemos  $m_0$  y  $m_1$  a la población de los niveles  $E_0$  y  $E_1$  respectivamente; y  $m = m_0 + m_1 + m_2 + \dots + m_n$ , a la población total por  $\text{cm}^3$ . Las ecuaciones de población para este caso son las siguientes:

$$\frac{\partial m_0}{\partial t} = -m_0 \sigma_{01} n c + \frac{m_1}{\tau_F} \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial m_1}{\partial t} = m_0 \sigma_{01} n c - \frac{m_1}{\tau_F} \quad (1.2)$$

$$m_1 + m_0 = m \quad (1.3)$$

donde  $\tau_F$  es el tiempo de decaimiento fluorescente,  $n$  es la densidad de fotones (fotones/ $\text{cm}^3$ ),  $\sigma_{01}$  la sección transversal de absorción y  $c$  la velocidad de la luz en el medio. de tal forma que  $nc$  es la intensidad de luz láser expresada en fotones/ $\text{cm}^2 \text{seg}$ .

Para una muestra de buena calidad óptica podemos despreciar las variaciones de  $nc$  como función de la distancia recorrida por la luz en el colorante. Combinando las ecuaciones anteriores tenemos

$$T_N = 1 - \frac{m}{m_0} = \frac{nc\sigma_{01}\tau_f}{1 + nc\sigma_{01}\tau_f} \quad (1.4)$$

donde  $T_N$  es la transmisión normalizada. Si llamamos intensidad de saturación  $(nc)_s$  a la cual la transmisión es igual a 1/2, entonces

$$(nc)_s = \frac{1}{\sigma_{01}\tau_f} \quad (1.5)$$

y sustituyendo en la ecuación anterior

$$T_N = \frac{nc/(nc)_s}{1 + nc/(nc)_s} \quad (1.6)$$

De esta forma tenemos la transmisión relativa de una muestra en función de la intensidad normalizada del láser  $nc/(nc)_s$ ; la figura 1.2 muestra la gráfica de  $T_N$  [-].

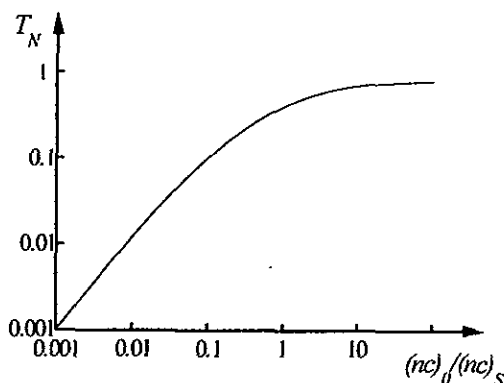


Figura 1.2. Comportamiento no lineal de la transmisión  $T_N$ .

Para comprender mejor la función de estos materiales en el contexto de la tecnología láser, explicaremos ahora el funcionamiento del láser YAG:Nd [4]. En la figura 1.3 se muestra esquemáticamente su constitución. Tenemos inicialmente un material activo  $AM$ , en este caso un cristal *granate* de *ytrio-aluminio* dopado con *neodimio*, excitado por la luz pulsada de una lámpara  $F$ ; y dos espejos  $M1$  y  $M2$  con reflectividades  $R_1$  y  $R_2$  respectivamente, los cuales están alineados paralelamente uno del otro y en forma normal al eje óptico. La celda  $DC$  contiene el colorante láser en solución con una transmisión inicial  $T_0$  en los 1 064 nm.

Si la lámpara se enciende, el material activo se excita y se produce inversión de población. Con esto  $i = m_1 - m_0$  se incrementa, como consecuencia la amplificación por emisión estimulada en el medio activo dada como

$$V = e^{\sigma_i I t} \quad (1.7)$$

también se incrementa lo suficiente para producir la condición de oscilación:

$$V^2 T_0^2 R_1 R_2 > 1 \quad (1.8)$$

Tan pronto como se incrementan la oscilación y la intensidad de luz láser  $nc$ , la absorción del colorante decrece de acuerdo a su comportamiento no lineal. Esta disminución tiene como resultado el incremento de la amplificación  $V$  produciendo con esto una elevación de la intensidad de luz y nuevamente la absorción del colorante decrece. Se tiene entonces un proceso autogenerado tendiente a disminuir cada vez más la absorción del colorante hasta el punto en que ésta es prácticamente aniquilada y se emite un pulso láser.

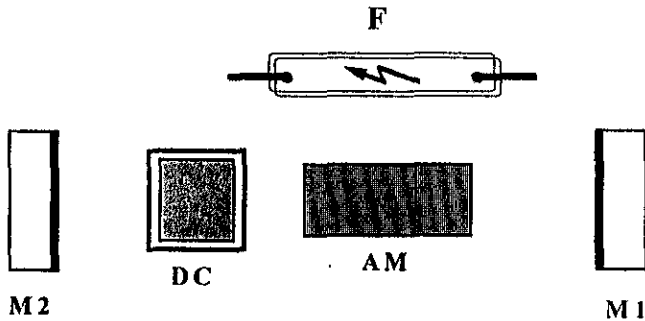


Figura 1.3. Esquema de un láser pulsado de  $\text{YAG:Nd}$  con un colorante orgánico en solución.

La duración de tal pulso puede variar de 100 a poco menos de un nanosegundo dependiendo de la transmisión inicial  $T_0$ .

Para que una molécula pueda ser utilizada como un medio láser activo es necesario que se pueda producir inversión de población, es decir, que se tenga una ganancia óptica (positiva) definida por la expresión:

$$\alpha(\lambda) = m_1 \sigma_e(\lambda) - m_0 \sigma_a(\lambda) \quad (1.9)$$

donde  $m_0$  y  $m_1$  son las poblaciones del estado base y primer estado excitado respectivamente,  $\sigma_a$  y  $\sigma_e$  las secciones transversales de absorción y emisión a una determinada longitud de onda  $\lambda$  [5].

## 1.2 Colorantes láser.

Durante toda su existencia el hombre ha utilizado diferentes sustancias como pigmentos para uso estético, sin embargo es hasta finales del siglo pasado cuando se define el *colorante* en término de sus propiedades químicas [5].

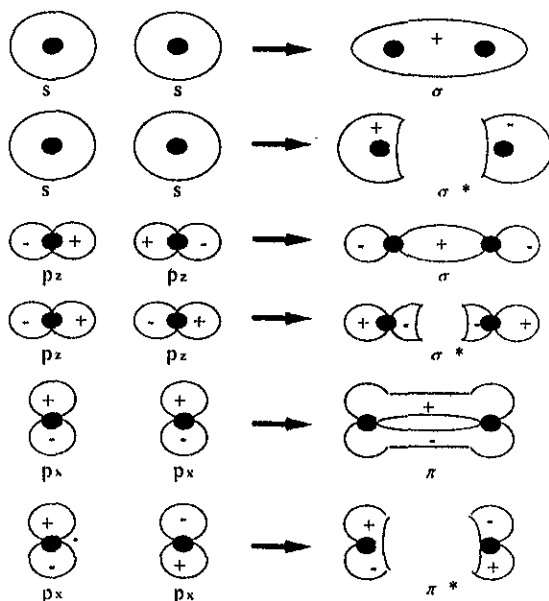
En 1964, a partir de que se construye el primer láser que utiliza un pigmento orgánico, comienza la incursión de los colorantes en la tecnología de los láseres. Actualmente el uso más común de los colorantes láser es en dispositivos que utilizan sus propiedades luminiscentes [4].

Para entender tales propiedades tenemos que saber como primer paso, qué tanto la absorción como la emisión corresponden a alteraciones de la nube electrónica de las moléculas orgánicas [6]. De acuerdo con la teoría cuántica se puede conocer en principio, las funciones de onda correspondientes, resolviendo la ecuación de Schrödinger. Sin embargo la solución exacta de tal ecuación es imposible de calcular debido a la gran cantidad de elementos que componen a estas moléculas. Por esta razón se hace uso de aproximaciones basadas en funciones de onda menos complicadas y que en general son las que describen el comportamiento de un sólo electrón.

Estas funciones de un electrón son conocidas en química como los orbitales atómicos. Si consideramos sólo la parte espacial de las funciones de onda ( *i.e.* ignoramos la parte del espín ), entonces en cada orbital podemos acomodar un máximo de dos electrones, los cuales deben ser de espín opuesto.

Los orbitales moleculares pueden ser generados a partir de la superposición de los orbitales atómicos; la figura 1.4 muestra las distintas combinaciones que se pueden obtener de éstos. Es importante recordar que estos orbitales son funciones de onda complejas y que como tales tienen una fase; por lo tanto una superposición de dos funciones en fase se refuerzan y dos funciones de onda fuera de fase la anulan.

La superposición tanto de dos orbitales  $s$  en fase como de dos orbitales  $p_z$  en fase, da como resultado un orbital molecular  $\sigma$ , los cuales son cilíndricamente simétricos respecto al eje que une a los núcleos. Las moléculas que sólo tienen enlaces  $\sigma$  son generalmente muy estables y toman parte en las reacciones químicas únicamente bajo condiciones muy severas [6].

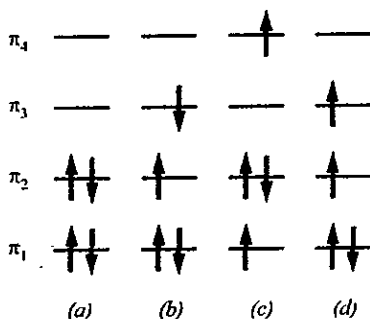


**Figura 1.4.** Formación de orbitales moleculares a partir de la superposición de orbitales atómicos

Los orbitales  $\pi$  que son formados por la superposición de orbitales  $p_x$ , son enlaces mucho menos efectivos que los  $\sigma$  y ocupan una región del espacio mayor, de tal forma que sus electrones al no estar tan cerca de los núcleos no están tan firmemente sujetos a éstos.

La excitación de una molécula involucra el desplazamiento de un electrón de un orbital a otro. Tomando esto en cuenta, los electrones  $\pi$  requieren menor energía para lograr este cambio y por ello las transiciones de baja energía están asociadas a los enlaces  $\pi$  [6].

Para ilustrar como son las configuraciones de las moléculas orgánicas daremos el ejemplo del 1,3-butadieno que tiene cuatro electrones tipo  $\pi$  [6]. Como habíamos mencionado en cada orbital se tiene solamente dos electrones de espín opuesto. El siguiente esquema muestra las configuraciones de menor energía.



Observamos que la configuración (a) corresponde al estado base, (b) y (d) corresponden al primer estado excitado. Sin embargo en (b) el espín total es cero, mientras que en (d) existe un par de espines paralelos que hacen el espín total igual a 1. Esta diferencia marca la existencia de dos posibles grupos de estados en las moléculas orgánicas: aquellos similares a (b) llamados *singuletes* y los similares a (d) llamados *tripletes*.

Se puede definir entonces al singulete como el estado en donde los espines de todos los electrones son antiparalelos; y al triplete como el estado donde los espines de al menos dos electrones son paralelos. El estado (c) corresponde entonces a un segundo estado excitado triplete [6].

El principio de exclusión de Pauli obliga a la función de espín de los estados singulete a ser simétrica, y antisimétrica a la de los tripletes. Como es sabido del estudio de las moléculas de helio, una función de espín simétrica tiene como característica un antinodo donde la posición de ambos electrones coincide, es decir, que la probabilidad de que estos estén cerca es grande. Así, la repulsión entre ellos provoca un aumento en la energía total del sistema. Por el contrario en una función antisimétrica que tiene un nodo donde ambos electrones coinciden, la repulsión electrónica es mínima, de tal forma que no provoca un incremento significativo en el nivel de energía. Por esta razón los estados triplete son siempre de menor energía que los singulete. La figura 1.5 muestra un esquema de los niveles de energía de una molécula orgánica

Por sus características químicas los colorantes se dividen en auxocromos y cromóforos. estos últimos que son los que nos interesan. pertenecen al conjunto de hidrocarburos no saturados caracterizados por tener enlaces dobles o triples conjugados [5].

Los enlaces sencillos son orbitales de tipo  $\sigma$  y los enlaces dobles constan de uno  $\sigma$  y otro  $\pi$ . La observación experimental ha mostrado que los colorantes con enlaces dobles absorben fotones con longitud de onda superior a los 200 nm, generalmente en el visible. a diferencia de sus similares saturados cuya absorción se encuentra a longitudes de onda menor a los 160 nm [3]. La figura 1.6 muestra los enlaces dobles y sencillos de un colorante láser típico

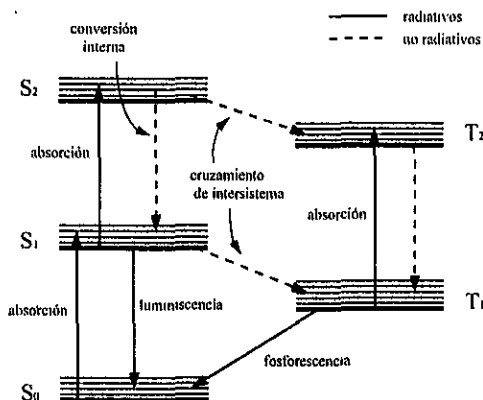


Figura 1.5. Niveles de energía de una molécula orgánica típica .

Una característica de los colorantes láser con gran utilidad, es la extensión de sus bandas de absorción, que en algunos casos llega a ser de decenas de nanómetros. Esto se debe a que las moléculas de los pigmentos tienden a juntarse formando cadenas que llegan a tener hasta 50 elementos, dando lugar una gran cantidad de modos vibracionales cuyas transiciones a estos estados amplían la gama de fotones que pueden ser absorbidos. Este efecto aunado a las perturbaciones electrostáticas que desdoblan los niveles degenerados y al gran número de niveles rotacionales que se producen por las colisiones con las moléculas del los solventes, provoca que cada nivel de energía tenga sobrepuesto un cuasi-continuo de subniveles. En la espectroscopía de estos colorantes, esta característica se traduce en la existencia de las bandas de absorción continuas y muy anchas.

Un efecto idéntico sucede en el caso de la fluorescencia donde nuevamente las transiciones de los estados excitados pueden darse a cualquiera de los múltiples niveles vibracionales del estado base. Como consecuencia las bandas de emisión de los colorantes llegan a tener un ancho de casi cincuenta nanómetros; y con ello, la posibilidad de cubrir todo el espectro visible con sólo nueve colorantes distintos.

Una molécula en el estado base se encuentra generalmente en sus niveles vibracionales bajos. La absorción de energía la lleva a niveles vibracionales altos de algún estado excitado. La molécula experimentará entonces una desactivación a través de los diferentes modos vibracionales sin cambiar su multiplicidad, es decir sin abandonar los estados singuletes, este proceso es llamado *conversión interna* y dura aproximadamente  $10^{-8}$  seg.



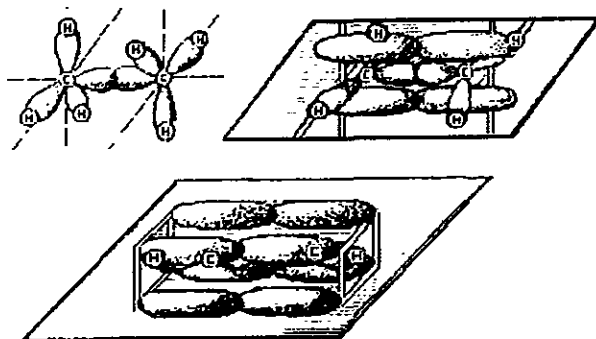


Figura 1.6. Enlaces sencillos y dobles conjugados de un colorante láser.

Una vez que la molécula está en el nivel vibracional más bajo del primer estado excitado sigulete, pueden ocurrir tres cosas. La primera es la emisión de un fotón que la lleve nuevamente al estado base, esta es la emisión fluorescente que habíamos mencionado en la sección anterior y que dura entre  $10^{-9}$  y  $10^{-7}$  seg. El segundo camino es el regreso al estado base por conversión interna, es decir a través de transiciones no radiativas; esto es posible si se tiene una cantidad de subniveles vibracionales suficientes en el estado base para un decaimiento en cascada. El tercer proceso es llamado *cruzamiento de intersistema* y consiste en pasar del estado singulete a un triplete, esto involucra necesariamente una transición de espín prohibida y por ello se realiza en un tiempo de aproximado de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  seg; finalmente la molécula retorna al estado base emitiendo un fotón. lo que implica nuevamente una transición espín-prohibida. Este último paso es llamado *fosforescencia* y se realiza aproximadamente en  $10^{-4}$  seg que como se puede apreciar, es considerablemente mayor que el tiempo en el que se realiza la fluorescencia.

La *eficiencia cuántica fluorescente* definida como el cociente del número de fotones emitidos entre el número de absorbidos, puede variar desde casi la unidad en algunos colorantes hasta prácticamente cero en otros. Tanto los decaimientos por conversión interna como la formación de agregados, de los que hablaremos con más detalle adelante, son dos factores que afectan en forma considerable ésta eficiencia.

Para entender el proceso de absorción de los colorantes láser se recurre a un modelo cuántico muy simple: el gas de electrones libres [6]. Este modelo se sustenta en dos hipótesis, la primera en que los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  pueden ser tratados en forma independiente; y la segunda en que son sólo estos últimos los responsables de la absorción óptica.

Asumimos que la energía de los diferentes orbitales  $\pi$  puede ser calculada considerando únicamente el movimiento de los electrones; de esta forma la energía total puede ser obtenida sumando la contribución de todos los electrones  $\pi$  disponibles en la molécula. Si además ignoramos las energías de repulsión entre ellos, su movimiento no tendrá restricciones salvo por la limitación de estar confinado al entorno de la molécula; tenemos entonces un problema similar al de una partícula dentro de una caja de potencial. Este problema se resuelve a partir de la ecuación de Schrödinger y la solución es bastante conocida; los eigenvalores de la energía están dados como:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (1.10)$$

donde  $m$  es la masa del electrón,  $h$  la constante de Planck,  $n$  el número cuántico principal y  $L$  el ancho de la caja que en este caso corresponde a la longitud de la molécula.

Para una molécula neutra de  $N$  electrones  $\pi$ , el número de orbitales ocupados es  $N/2$  (consideramos sólo los casos de moléculas estables en las cuales  $n$  es par) [16]. La energía de transición esta dada como:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \quad (1.11)$$

o expresando  $L$  como  $(N+1)d$ , donde  $d$  es la distancia internuclear,

$$\Delta E = \frac{h^2}{8md^2} \left( \frac{1}{N + 1} \right) \quad (1.12)$$

Esta ecuación nos permite conocer aproximadamente la posición de una banda de absorción en términos de las dimensiones de la molécula y del número de electrones  $\pi$  que contenga. Experimentalmente se ha observado que esta aproximación es bastante buena cuando se trata de moléculas grandes, en otros casos no basta el modelo de electrones libres y es necesario considerar además la interacción entre ellos [6].

Debido a sus propiedades ópticas no lineales los colorantes láser tienen su principal aplicación en la fabricación de los llamados láseres pulsados (Q-Switching lasers) de estado sólido, en particular los de rubidio que emiten en 694.3 nm y de neodimio en 1 064 nm.

Comúnmente un medio activo que emplea un colorante láser, está constituido por una solución del pigmento y alcohol. Este tipo de sistemas tiene en general una sección transversal varios ordenes de magnitud mayor que los elementos metálicos de transición, que son los medios comúnmente utilizados en la producción de luz láser [3]. La diferencia energética entre el haz de bombeo y la emisión del colorante láser se traduce en calor, el cual aumenta la temperatura del solvente y destruye las moléculas del pigmento. Esto obliga a los usuarios a tener la solución en circulación constante; en general se utilizan tres mecanismos: la agitación magnética en una celda, la recirculación del líquido por una centrifugadora o la circulación de todo el contenido con una bomba a través de un sistema

de tuberías que produzca un chorro en el haz incidente. El problema principal es entonces, lo poco práctico que resulta instalar este tipo de dispositivos en un laboratorio con sistemas ópticos.

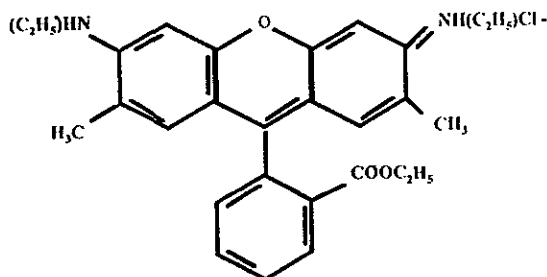


Figura 1.7. Estructura molecular de la rodamina 6G.

La rodamina 6G forma parte de los colorantes láseres más utilizados en la actualidad; pertenece al conjunto de los xanteros que tienen un grupo amonio cuaternario  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  y un grupo etoxi  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , la figura 1.7 muestra su estructura molecular.

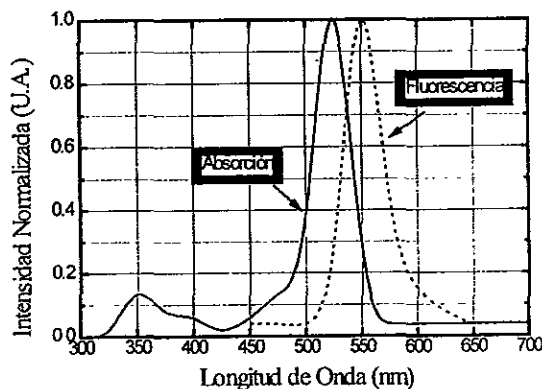


Figura 1.8. Absorción óptica y fluorescencia de la Rh6G en ORMOSIL [7].

La fluorescencia de la Rh6G ha sido estudiada ampliamente tanto en solución como incorporada en contenedores sólidos. Los espectros obtenidos en diferentes matrices de sílice son prácticamente idénticos a los obtenidos en solución de etanol y metanol que son los comúnmente reportados en los catálogos [1].

La figura 1.8 muestra la absorción y fluorescencia de la Rh6G en la sílica gel ORMOSIL [7]. Podemos observar que la región de excitación principal está próxima a los 520 nm, además una banda de menor intensidad en los 350 nm. La luminiscencia muestra una sola emisión centrada en los 560 nm.

### 1.3 Iones de Tierras Raras.

Para entender la estructura de los átomos de tierras raras es necesario dar una descripción de su configuración electrónica [8]. La función de onda para los electrones  $\psi(r, s)$  está determinada por la ecuación estacionaria de Schrödinger:

$$H\psi = E\psi \quad (1.13)$$

donde H es el operador hamiltoniano no relativista dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^Z \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^Z v_{ex}(r_i) \quad (1.14)$$

en este caso el potencial externo  $v_{ex}$  es justamente el potencial coulombiano del núcleo -  $Ze^2/r$ .

En forma abreviada el hamiltoniano puede expresarse como

$$H = T + U + V \quad (1.15)$$

donde  $T$  es término cinético,  $U$  la repulsión electrónica y  $V$  el potencial externo dado por la interacción coulombiana del núcleo o el potencial periódico de la red en un sólido. El potencial externo puede verse como una funcional de la densidad electrónica  $n(r)$  donde la energía del estado base está dada por:

$$\langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | (T + U) | \phi \rangle + \int v_{ex}(r) n(r) dr \quad (1.16)$$

la cual corresponde a un mínimo local. Si se pudiera conocer el valor de  $\langle \phi | (T + U) | \phi \rangle$  el problema podría ser resuelto utilizando el método variacional, sin embargo el valor de esta funcional es totalmente desconocido para problemas que involucran muchos electrones; de tal forma que sólo podemos aspirar a una buena aproximación [8].

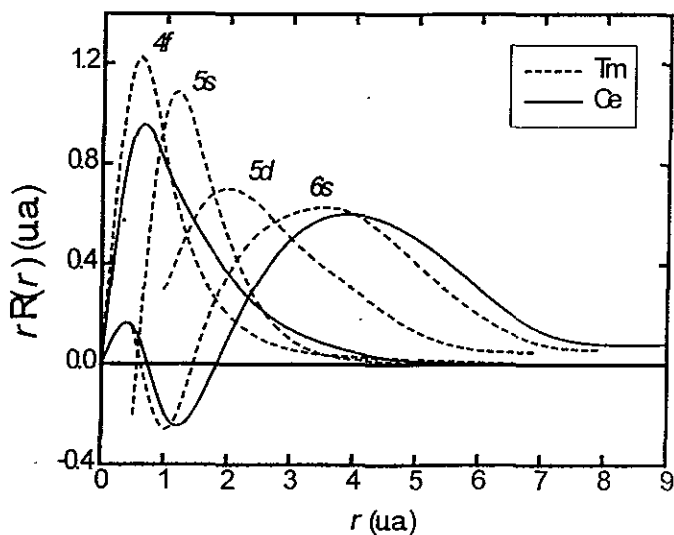
Un modelo simplificado de electrones no interactuantes entre si, propuesto por Kohn y Sham [9], reduce el problema a un conjunto de ecuaciones similares a la de un sistema de partícula simple.

$$H_i \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (1.17)$$

El estado base de este sistema es justamente el producto antisimétrico de los  $Z$  estados  $\psi_i$  de un electrón, de tal forma que la densidad electrónica está dada como una suma sobre estos orbitales:

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.18)$$

El potencial efectivo puede ser determinado utilizando únicamente esta densidad; mediante un procedimiento Hartree-Fock tomando como punto de partida  $n(r)$ , se puede determinar la estructura atómica.



**Figura 1.9.** Componente radial de las funciones de onda del Ce, el cual tiene un electrón 4f; y Tm, el cual tiene 13 electrones 4f[8].

La simetría esférica de los potenciales atómicos permite que la solución para una partícula simple pueda ser expresada como el producto de una función radial  $R$ , un armónico esférico  $Y$  y una función de espín  $\chi$

$$\psi_{nlm} = i^l R_{nl}(r) Y_{lm}(\varphi, \theta) \chi_m \quad (1.19)$$

La figura 1.9 muestra algunas funciones de onda radiales para dos átomos de tierras raras. Se puede observar que los electrones  $4f$  se encuentran más próximos al núcleo y están rodeados por los estados  $5s$  y  $5p$ . Los electrones  $5d$  y  $6s$  forman la banda de conducción de los metales.

La dependencia angular de las funciones de onda  $4f$  se puede observar en la figura 1.10. Las cargas muestran una alta anisotropía lo cual tiene como consecuencia la existencia de momentos multipolares altos, así como grandes cambios en el signo de la carga. Una descripción formal de estos resultados se obtiene resolviendo la ecuación de Dirac para un campo central, sin embargo la ecuación de Schödinger resulta ser más instructiva si consideramos estos efectos como perturbaciones.

De esta forma las funciones de onda de todas las subcapas pueden ser escritas como una combinación lineal de las funciones para un sólo electrón de la siguiente forma:

$$\Psi = \sum C(L, S, M_L, M_S, m_l, m_s) \psi(m_l, m_s) \quad (1.20)$$

donde  $C$  son los coeficientes de Klebsch-Gordan [8].

La gran mayoría de los iones de tierras raras se encuentran usualmente en estado trivalente, sin embargo en el caso del Sm, Eu e Yb, se sabe que pueden existir en estado divalente y por ello ser incorporados de esta forma a distintos materiales. Estos iones sin embargo, muestran generalmente una estabilidad menor que los trivalentes.

Las propiedades ópticas de los iones de tierras raras estudiadas por métodos espectroscópicos son bastante complicadas. Esto es debido a que los electrones de la capa  $4f$ , que para estos elementos están incompletas, tienen niveles de baja energía que producen un gran número de transiciones, originando así una cantidad considerable de líneas espectrales.

En particular el  $\text{Eu}^{2+}$  tiene una capa  $4f^7$  semillena, la cual da lugar a un estado base  $^8S_{7/2}$ . Los electrones de esta capa se encuentran protegidos de los campos eléctricos externos por dos capas electrónicas más: la  $5s$  y la  $5p$ . Esto provoca que los electrones  $4f$  sólo sean ligeramente perturbados por los campos cristalinos externos propios del medio que los contiene. Como consecuencia las propiedades espectroscópicas de estas impurezas inmersas en una red, pueden ser explicadas considerándolas como iones libres; este es también el caso de algunos iones trivalentes de tierras raras [2].

En trabajos experimentales [10] se ha podido confirmar para el ion divalente de europio, que las configuraciones son  $4f^6 5d$ ,  $4f^6 5s$  y  $4f^6 6p$  [11]. En el terreno teórico, un cálculo Hartree-Fock no relativista realizado en 1962 por los científicos A. J. Freeman y R. E. Watson [10], proporciona la función de onda. Usando este resultado, Freeman y Watson calculan la parametrización utilizada en el ajuste de los espectros observados.

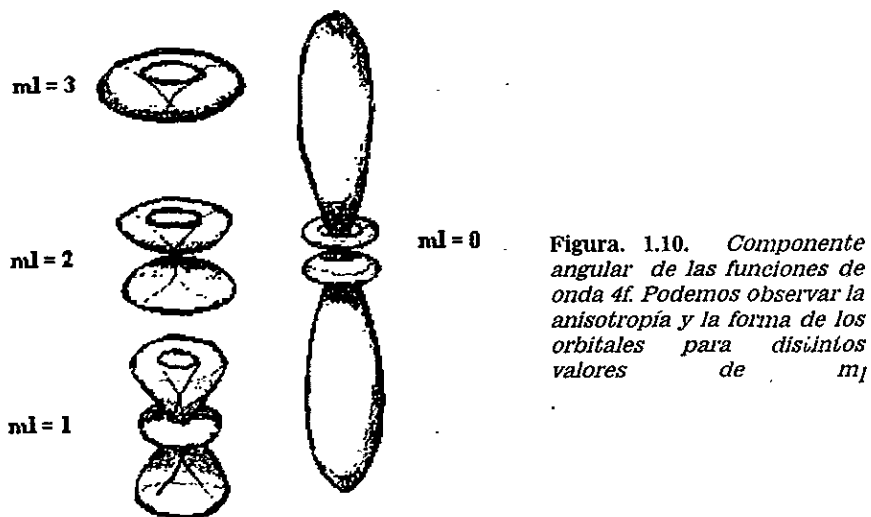


Figura. 1.10. Componente angular de las funciones de onda 4f. Podemos observar la anisotropía y la forma de los orbitales para distintos valores de  $m_l$

La absorción óptica del  $\text{Eu}^{2+}$  está constituida de dos bandas en la región ultravioleta del espectro electromagnético. Estas dos bandas de absorción tienen su origen en las transiciones del estado base  $4f^7$  a la configuración  $4f^65d$  [2]. Cuando el ion de europio está incorporado como impureza en un sólido, bajo la presencia de un campo cristalino, el estado degenerado  $4f^65d$  puede desdoblarse y dar origen a dos niveles distintos cuya separación de energía llamada  $10Dq$  es proporcional a dicho campo [12]. Tal efecto se traduce en la aparición de dos bandas en el espectro de absorción.

Las vibraciones térmicas en la vecindad del ion y el cambiante campo cristalino producen efectos de borde en las líneas espectrales. A temperaturas bajas los niveles vibracionales del  $\text{Eu}^{2+}$  se ven reducidos, como consecuencia la absorción óptica producida por la transición  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  decrece. En la figura 1.11 se muestra los distintos espectros de absorción del  $\text{Eu}^{2+}$  contenido en diferentes matrices cristalinas [13].

La emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  reportada en la literatura consta de una sola banda y está asociada con la transición  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ . Existe una emisión adicional cuando el ion está incorporado en un material sólido que corresponde a la transición interconfiguracional  $4f^6 \rightarrow 4f^7$  y que generalmente es asociada a la presencia de un campo cristalino [12]. La figura 1.12 muestra los espectros de emisión obtenidos en trabajos de investigación realizados con  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{BaF}_2$  [13]. Podemos observar que en todos los casos se tiene únicamente una banda ancha que abarca todas las transiciones posibles de estos dos tipos de emisiones.

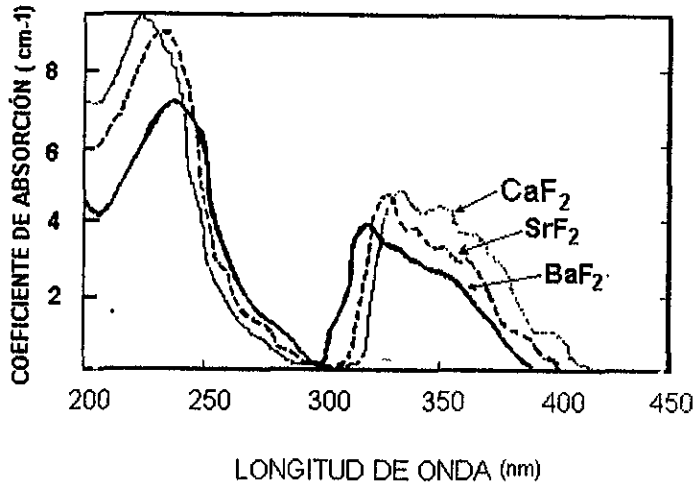


Figura 1.11. Espectros de absorción óptica de  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{BaF}_2$ .

La fluorescencia del  $\text{Eu}^{2+}$  ha sido estudiada extensamente debido a su potencial aplicación en la producción de luz láser. Las bandas anchas que presentan los espectros de absorción y emisión de los materiales dopados con europio divalente, resultan ser buenos candidatos para tener un láser entonable en la región ultravioleta-visible. En otros materiales donde se observan transiciones entre los diferentes niveles de la configuración  $4f_7$ , la acción láser puede obtenerse poblando los niveles excitados de esta configuración por medio de una intensa absorción de las bandas  $4f_65d$  [2].

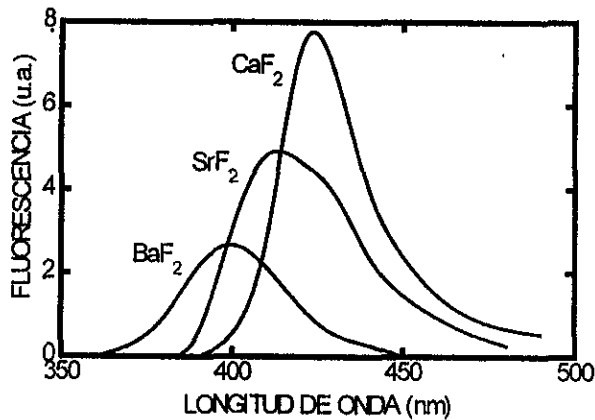
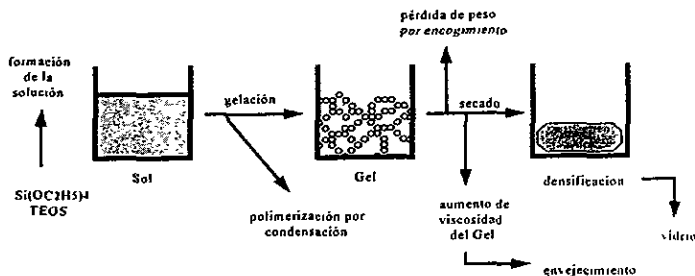


Figura 1.12. Espectros de emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  en cristales de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{BaF}_2$ .



1.4 Proceso Sol-Gel.

El proceso Sol-Gel nos permite la elaboración de sólidos inorgánicos amorfos a bajas temperaturas. En términos generales este proceso se inicia a partir de una solución la cual, mediante reacciones de hidrólisis y polimerización, produce una red porosa que al condensarse da como resultado una pastilla sólida de tamaño reducido. La elaboración de estos materiales comprende cuatro etapas principales, las cuales se ilustran en la figura 1.13 y a continuación describimos [14].

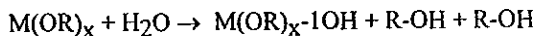


**Figura 1.13.** El proceso Sol-Gel consta de cuatro etapas principales: la solución, gelación, secado y densificación.

i) Solución

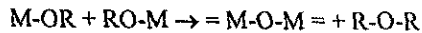
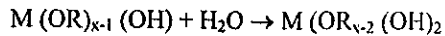
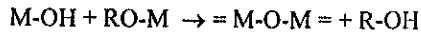
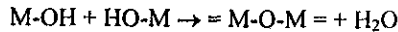
La etapa inicial se tiene al formar una solución compuesta de tres reactivos: un alcóxido metálico, un alcohol y agua. En el caso particular de los geles de  $\text{SiO}_2$  se utilizan un alcóxido de silicio, entre ellos el más utilizado es el Tetraetoxisilano (TEOS). El alcohol etílico (EtOH), es soluble tanto en agua como en TEOS, esto permite que se pueda crear una solución homogénea entre los tres reactivos. Para geles de otros óxidos como Titanio o Circonio se pueden ocupar los butóxidos respectivos y alcohol isopropílico.

En esta etapa se dan inicio las dos reacciones características que estarán presentes durante todo el proceso de formación del gel: la hidrólisis y la condensación; ésta primera está descrita por la ecuación:



donde M es el átomo metálico y R el radical alquilo.

Simultáneamente se llevan a cabo las reacciones de polimerización descritas por las ecuaciones:



Los  $\text{M-O-M}$  son monómeros que tienen la propiedad unirse unos a otros; y al hacerlo en grandes cantidades forman moléculas de tamaño considerable llamadas polímeros [12]. En esta etapa en que la formación de moléculas poliméricas se realiza en toda la solución, se tienen como resultado un número creciente de éstas navegando en el líquido, incrementando así la posibilidad de encontrarse. Algunas de ellas pueden unirse y formar así grandes cadenas poliméricas que posteriormente darán forma a la estructura del gel; estas son justamente las reacciones de condensación mencionadas.

Notamos además que como producto secundario se obtiene nuevamente  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}$ , que son los reactivos de los que inicialmente partimos; en este sentido, la hidrólisis y la polimerización hacen del proceso Sol-Gel un mecanismo autosostenido.

### ii) Gelación y Envejecimiento

Las reacciones de condensación polimérica tiene como resultado un aumento progresivo de la viscosidad. En algún momento la mezcla deja de ser un fluido y adopta una consistencia gelatinosa; es en este punto en que se ha terminado la transición de sol a gel y ahora las cadenas poliméricas ha formado una red porosa que se extiende por toda la solución. A pesar de ya no ser propiamente un líquido, esta red alberga en su interior cantidades de agua y alcohol que constituyen aproximadamente el 80% del volumen total.

Posterior a la gelación se lleva a cabo un proceso de envejecimiento de los geles. Durante este periodo el gel presenta cambios en su estructura y propiedades físicas de rigidez y volumen; la condensación, la disolución y la precipitación de oligómeros y monómeros son procesos característicos de esta etapa.

A partir de este momento la reducción volumétrica producto de las reacciones de condensación que acompañan a todo el proceso, comienza a mostrarse en forma más severa. Durante el envejecimiento la muestra pierde grandes cantidades de agua y alcohol por evaporación; la presión hidrostática de estos líquidos que mantenían un equilibrio con la fuerzas de capilaridad para dar consistencia a la muestra en los momentos inmediatos a la gelación, comienza poco a poco a disminuir favoreciendo la condensación y reducción del gel.

### iii) Secado

El secado es la etapa que se caracteriza por la pérdida de la mayor parte de los líquidos y con ello, una reducción volumétrica considerable. La muestra, que desde la formación de la solución hasta este momento había permanecido tapada, es ahora expuesta a ventilación controlada que permite una mejor evaporación de los líquidos. Esta etapa es la más crítica en cuanto a los riesgos de posibles fracturas en el gel. Una ventilación excesiva tiene como consecuencia una pérdida rápida de fluidos, provocando una reducción volumétrica drástica que en general no es uniforme en toda la muestra y con ello el aumento de tensión en la red, que en algunos casos lleva a la fragmentación.

Por otro lado, si se restringe demasiado la evaporación de agua y alcohol, el secado se retrasa y la muestra experimenta alteraciones estructurales que modifican las propiedades finales del gel, como lo son el incremento en la conectividad de la red, el aumento en el tamaño del poro y finalmente la cristalización y separación de la fase.

### iv) Densificación

Una vez evaporada la totalidad de los líquidos se obtiene un xerogel o gel seco que se puede convertir mediante un tratamiento térmico, en vidrio. Este tratamiento térmico tiene dos funciones primordiales, la primera es remover la partículas volátiles que generalmente son residuos de las reacciones de polimerización y que aún permanecen en el interior de la muestra. La segunda y más importante es la densificación por eliminación de los poros.

Este proceso depende en gran medida del tipo de tratamiento térmico al que es sometida la muestra. Si el tratamiento se realiza a una temperatura menor a los 200° C se tiene una pérdida considerable de peso y una pequeña reducción volumétrica. Si la temperatura es entre los 200°C y 600 °C se tiene una pérdida de peso y un encogimiento regular. Si por el contrario el tratamiento se realiza a una temperatura mayor a los 600°C, se tiene un gran encogimiento y poca pérdida de peso.

El proceso Sol-Gel es una forma alternativa de fabricar vidrios óxidos de buena calidad óptica. Respecto a los métodos convencionales el proceso Sol-Gel tiene grandes ventajas. La primera de ellas es la relativa facilidad con que se puede hacer, ya que basta tener los reactivos para que todas las complejas reacciones se lleven a cabo en un proceso autosostenido sin consumo energético externo; esto hace que la técnica del Sol-Gel sea realizable en cualquier laboratorio sin necesidad de una gran infraestructura.

Otra ventaja del proceso es que no necesita de un enorme calentamiento, como ocurre en la fabricación común de los vidrios, pudiéndose así incorporar materiales de poca estabilidad térmica.

Las principales desventajas del Proceso Sol-Gel están en torno a dos aspectos; el primero lo constituye el largo tiempo de fabricación que en general es del orden de semanas. Existe una forma de reducir considerablemente este tiempo que consiste en mantener la muestra a una temperatura por arriba de los  $70^\circ \text{C}$  una vez llegada la gelación; sin embargo dado que el material es vulnerable a los cambios drásticos de temperatura, se corre el riesgo de fracturas. El segundo se refiere al costo de los materiales base, sobre todo de los alcóxidos, que respecto a los materiales comúnmente utilizados en la fabricación de vidrios, es muy elevado. Si además consideramos que el producto sólido final es cinco veces menor que el volumen inicial de los reactivos debido a la reducción volumétrica, el costo se eleva aún más.

## CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparación de las muestras

Los geles fueron preparados mediante el proceso Sol-Gel descrito en el capítulo anterior. Como ya mencionamos tratándose de un gel de  $\text{SiO}_2$  se utiliza un alcóxido de silicio, en este caso utilizamos Tetraetoxisilano (TEOS), alcohol etílico (EtOH), agua y ácido clorhídrico como catalizador en la relación molar [ 1:3:5:0.5].

Inicialmente se forma una solución compuesta por agua y alcohol en un vaso de precipitado. La Rh6G es un colorante soluble en alcohol de tal forma que puede ser agregada directamente a la solución. El dopado con  $\text{Eu}^{2+}$  resulta más complicado, debido a que la impureza iónica debe incorporarse como una sal soluble en agua. En resultados anteriores el dopado de las muestras en las que se han incorporado iones de tierras raras con otras sales e incluso en forma de óxidos, se ha observado que la forma más conveniente cuando se estudian propiedades luminiscentes es utilizar cloruros; por esta razón se utilizó en este experimento  $\text{EuCl}_3$ .

El estado común del cloruro de europio es  $\text{EuCl}_3$ , por ello es necesario un proceso de reducción si se desea trabajar con europio divalente ( $\text{EuCl}_2$ ). La reducción se lleva a cabo sometiendo el  $\text{EuCl}_3$  a un flujo constante de hidrógeno; la temperatura se incrementa en forma controlada hasta alcanzar los  $600^\circ \text{C}$ . Para esto se utilizó un horno eléctrico en cuyo interior el gas monoatómico entra en contacto con la sal para cederle una carga negativa y cambiar su valencia; la figura 2.1 muestra el dispositivo empleado. Una vez obtenido el  $\text{EuCl}_2$  se procura mantenerlo en esta forma evitando al máximo que la humedad del medio ambiente pudiera oxidarlo y regresarlo a su estado anterior.

El  $\text{EuCl}_2$  es incorporado de la misma forma que el colorante a la solución. Como el proceso Sol-Gel se realiza totalmente en un medio acuoso, es necesario aclarar que una fracción importante del europio divalente se convierte nuevamente a  $\text{Eu}^{3+}$  de tal forma que no es posible tener un buen control sobre la concentración de iones  $\text{Eu}^{2+}$  en las muestras. Una vez incorporada la impureza se vierte el alcóxido de silicio.

Como último paso agregamos el HCl que sirve como catalizador de las reacciones químicas del proceso Sol-Gel mencionadas en la sección 1.4. Finalmente las muestras fueron selladas con papel parafilm y almacenadas hasta alcanzar la gelación.

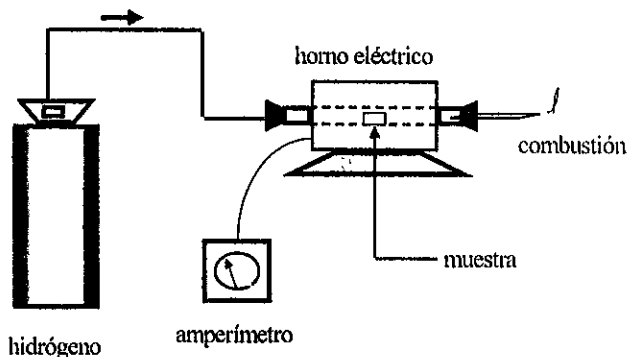


Figura 2.1. Dispositivo utilizado en la reducción de  $\text{EuCl}_3$ .

La reducción volumétrica iniciada en esta etapa, tardó un tiempo aproximado de dos meses, después del cual, las ahora pastillas sólidas, son destapadas y trasladadas a otros recipientes para protegerlas de la luz hasta iniciar su estudio.

Como se mencionó en el capítulo anterior el proceso Sol-Gel incluye la densificación a través de un tratamiento térmico, sin embargo, en nuestro caso tal etapa necesita una atención especial. Por un lado las altas temperaturas destruyen cualquier molécula orgánica y particularmente los colorantes; así que para los geles con Rh6G cualquier proceso que involucre un calentamiento por encima de los  $100\text{ }^\circ\text{C}$  resulta inapropiado. Por esta razón se decidió realizar en su totalidad el secado de estas muestras a temperatura ambiente.

Por otra parte nuestro experimento con los geles con  $\text{Eu}^{2+}$  está enfocado justamente al estudio de la propiedades ópticas de las muestras al ser sometidas a tratamientos térmicos. En otras palabras, nuestro estudio tiene como finalidad determinar la temperatura óptima de esta última etapa en la fabricación de los vidrios mediante el proceso Sol-Gel contaminados con  $\text{Eu}^{2+}$ .

El tiempo en que las muestras llegan a la rigidez suficiente para ser manipuladas por efecto único de la evaporación a temperatura ambiente, es aproximadamente de nueve semanas; después de las cuales están listas para su estudio espectroscópico. Las muestras preparadas fueron cinco en total, como se describe en la siguiente tabla.

<i>Dopante</i>	<i>Nombre de la muestra</i>	<i>Concentración molar</i>
Rh6g	<b>R1</b>	$10^{-4}$
	<b>R2</b>	$10^{-5}$
Eu <sup>2+</sup>	<b>E1</b>	< 1%
	<b>E2</b>	< 3%
Pura	<b>P</b>	-

**Tabla 2.1.** Muestras preparadas para este experimento.

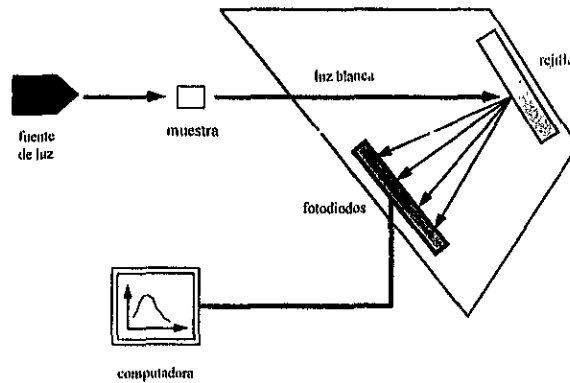
Una vez terminado su proceso de fabricación, las muestras que originalmente son muy grandes, fueron cortadas y pulidas hasta el tamaño deseado. Es importante, como veremos posteriormente, que las muestras analizadas por absorción óptica tengan un espesor constante es decir, al menos un par de caras paralelas. Para emplear el equipo de detección las muestras no debieron tener más de 0.5 cm por lado.

## 2.2 Técnicas Experimentales.

El análisis espectroscópico se realizó en el laboratorio de luminiscencia del Instituto de Física, UNAM. El estudio estuvo formado de dos partes, la primera fue la *absorción óptica*, que como su nombre lo indica, involucra el estudio de la radiación que es absorbida al incidir sobre una muestra. En otra palabras la absorción nos permite determinar la longitud de onda de los fotones que logran la excitación de las moléculas del colorante contenido en el gel.

Para este fin se utilizó un espectofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array que consta de dos fuentes luminosas; una de deuterio para longitudes entre 200 y 550 nm y otra de tungsteno para longitudes de 550 a 900 nm. Esto permite que en un solo barrido se recorra dos veces el intervalo total [15]. Como se observa en la figura 2.2, la luz

que atraviesa la muestra es separada por una rejilla de difracción fija. La parte sensible del dispositivo esta constituida por un arreglo de fotodiodos UV-IR con abertura de 2 nm y un intervalo de barrido entre 200 y 900 nm, los cuales envían la información a una computadora IBM compatible en la que se registran, procesan y almacenan los datos obtenidos. El espectro de absorción se visualiza directamente en el monitor y se grafica en una impresora.



**Figura 2.2.** Diagrama de bloque del Espectrofotómetro Milton Roy 3000 Array.

El haz de luz blanca que emite la fuente contiene en principio todas las longitudes de onda en el intervalo de barrido. Inicialmente el espectrofotómetro toma una lectura sin la muestra (sólo con el portamuestras) para determinar la intensidad del haz incidente  $I_0$ ; posteriormente repite la misma operación pero ahora con la muestra. Una cantidad de fotones es absorbida por el gel y esto hace que la intensidad de la luz que llega al detector sea sólo una fracción de la incidente. Es de esperarse que entre mayor sea el espesor del medio absorbente, menor sea la fracción de luz que lo atraviesa. La siguiente ecuación muestra el decaimiento de la intensidad luminosa a medida que recorre una distancia  $z$  en el interior de la muestra [15].

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2.1)$$

El parámetro  $\alpha$  es llamado *coeficiente de absorción óptica* que depende de la longitud de onda  $\lambda$ , i.e.  $\alpha(\lambda)$ . Para una muestra de espesor  $d$  se tiene entonces una relación de intensidades:



$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d) \quad (2.2)$$

El logaritmo base 10 de este cociente es llamado *densidad óptica* (OD), que es la lectura comúnmente proporcionada por un espectrofotómetro.

La gráfica de  $\alpha(\lambda)$  constituye justamente el espectro de absorción óptica [15], que de acuerdo con la ecuación anterior, se puede obtener como:

$$\alpha = \frac{OD}{d \log_{10} e} \quad (2.3)$$

Por otra parte podemos definir la sección transversal de absorción para las transiciones entre los estados  $n_1$  y  $n_2$  como la probabilidad de transición multiplicada por la energía absorbida y dividida por el flujo de energía correspondiente a un fotón por unidad de volumen, dada como [15]:

$$\sigma_{n_1 n_2}(\lambda) = \frac{2\pi^2 \hbar e^2}{mc} f_{n_1 n_2} S_{n_1 n_2}(\lambda) \quad (2.4)$$

donde  $f$  es llamada intensidad del oscilador y  $S$  es la función analítica normalizada que da forma a la banda de absorción. Existe una relación entre el coeficiente de absorción óptica correspondiente a la transición  $n_1 \rightarrow n_2$  y la sección transversal  $\sigma$ , dada por la ecuación [15]:

$$\alpha_{n_1 n_2}(\lambda) = N \sigma_{n_1 n_2}(\lambda) \quad (2.5)$$

donde  $N$  es el número de centros absorbentes por unidad de volumen en la muestra. De esta forma  $\alpha$  puede ser expresada como:

$$\alpha_{n_1 n_2}(\lambda) = \frac{2\pi^2 \hbar e^2}{mc} N f_{n_1 n_2} S_{n_1 n_2}(\lambda) \quad (2.6)$$

De estas cantidades la única que puede tener asociada una incertidumbre en la medición es la concentración  $N$ , de tal forma que si diferenciamos obtenemos:

$$\delta\alpha = \frac{2\pi^2 \hbar e^2}{mc} f S \delta N \quad (2.7)$$

Debemos sin embargo incluir otros factores que puedan contribuir en forma significativa a la incertidumbre de la absorción. Agregamos el término  $R$  asociado a la reproducibilidad del equipo sin variación alguna en las condiciones de detección; un término  $P$  asociado a las variaciones producidas por un cambio en la posición de la muestra; y un término  $Q$  asociado a los cambios por variación en las condiciones de detección\*. De esta forma  $\alpha$  queda como:

$$\alpha = \frac{2\pi^2 \hbar e^2}{mc} fS(NRPQ) \quad (2.8)$$

diferenciando nuevamente tenemos:

$$\delta\alpha = \frac{2\pi^2 \hbar e^2}{mc} [RPQ\delta N + NPQ\delta R + NRQ\delta P + NRP\delta Q] \quad (2.10)$$

dividiendo entre  $\alpha$

$$\delta_r \alpha = \delta_r N + \delta_r R + \delta_r P + \delta_r Q \quad (2.11)$$

Experimentalmente se ha mostrado que las variaciones del equipo sin cambio en las condiciones de detección son del orden de 0.1 %; mientras que con variación son no mayores al 1 %; y la incertidumbre en la concentración es también del orden de 1%\* [16]. Por el contrario el término asociado a las variaciones por un cambio en la posición de la muestra es del 2%; de tal forma que los cuatro sumandos de la ecuación anterior nos dan una incertidumbre relativa de aproximadamente  $\delta_r \alpha = 5\%$ .

La segunda parte del estudio espectroscópico fue la *luminiscencia*, que como se vio en la sección 1.1, está enfocado a la radiación que emite la muestra una vez que ha sido excitada. Los fotones emitidos son generalmente de menor energía. Como veremos en la presentación de resultados, esto da origen a que la emisión de una muestra se encuentre siempre corrida hacia el rojo respecto a su absorción. Este desplazamiento es llamado *corrimiento de Stokes* y es uno de los fenómenos de mayor interés en el estudio de las muestras luminiscentes [19]; la diferencia energética es cedida a la matriz en forma de calor.

---

\* Estrictamente  $R$ ,  $P$  y  $Q$  son funciones de la longitud de onda  $\lambda$ , i.e.  $R(\lambda)$ ,  $P(\lambda)$  y  $Q(\lambda)$

♦ La incertidumbre en la concentración está dada como  $\delta N = \delta D + \delta T$ , donde  $D$  es la cantidad de dopante y  $T$  la del total. En este caso  $\delta D$  es del orden de 1% y  $\delta T$  es mucho menor.

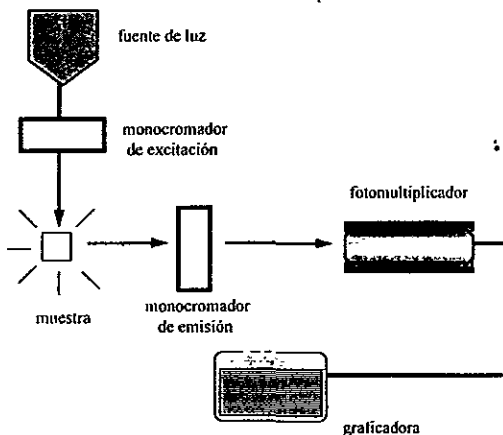


Figura 2.3. . Diagrama de bloques del fluorómetro Perkin Elmer 650 10S.

En este caso se utilizó un fluorómetro Perkin Elmer modelo 650-10S: en la figura 2.3 se muestra el diagrama de bloques respectivo. La fuente de luz es una lámpara de xenón de 150 watt. El detector es un fotomultiplicador modelo R372F. Contiene además dos monocromadores, el primero de ellos llamado *monocromador de excitación*, está encargado de seleccionar la luz que incide sobre la muestra y se encuentra entre la lámpara y ésta; el segundo, llamado *monocromador de emisión*, que se ocupa de la luz radiada por la muestra y se encuentra entre ésta y el fotomultiplicador como se observa en la figura; ambos cubren un intervalo de longitudes de onda entre 220 y 850 nm [15].

La luz de la lámpara pasa por el monocromador de excitación e incide en la muestra; la emisión de esta última se propaga en todas direcciones. La línea del fotomultiplicador forma un ángulo de 30° respecto al haz incidente para evitar que la luz directa lo sature; éste traduce la intensidad luminosa en una señal eléctrica que se amplifica y se hace llegar a una graficadora. Existe un mecanismo de sincronización entre el desplazamiento del papel y el movimiento de los monocromadores, de tal forma que se obtiene directamente en la graficadora el trazo del espectro correspondiente.

Con el fluorómetro se obtienen dos tipos de espectros: de *emisión* y de *excitación*. En los primeros se analiza la emisión de la muestra al ser excitada por luz de una longitud de onda determinada. En este caso el monocromador de excitación permanece fijo en todo

momento y es el de emisión el que realiza un barrido por las diferentes longitudes de onda. Este tipo de espectros se utiliza para localizar las bandas de emisión producto de los decaimientos radiativos de los electrones, correspondientes a cada longitud de onda en la región de excitación de las muestras.

En los espectros de excitación se observa la emisión en una longitud de onda en particular y se analiza la luz que incide sobre a la muestra; para ello el monocromador de emisión permanece fijo y el de excitación hace un barrido por las diferentes longitudes de onda. Con estos espectros se pueden localizar las regiones de excitación que dan origen a una determinada emisión.

Las regiones del espectro electromagnético donde inicialmente se espera que la muestra pueda ser excitada son desde luego, las regiones donde se encuentran los máximos de absorción. Las bandas de excitación se encuentran en general corridas ligeramente hacia el rojo respecto a las de absorción. Para las muestras estudiadas en este trabajo tal diferencia llega a ser del orden de 10 nm como máximo [5]. De manera similar, los espectros de excitación se toman observando en los máximos de las emisiones producidas.

Este razonamiento nos induce a plantear una forma natural de operar: primero se toma el espectro de absorción, a partir de éste se toman los de emisión excitando en las regiones cercanas a los máximos de absorción, y una vez localizadas las bandas de emisión se obtienen los espectros de excitación observando en éstas.

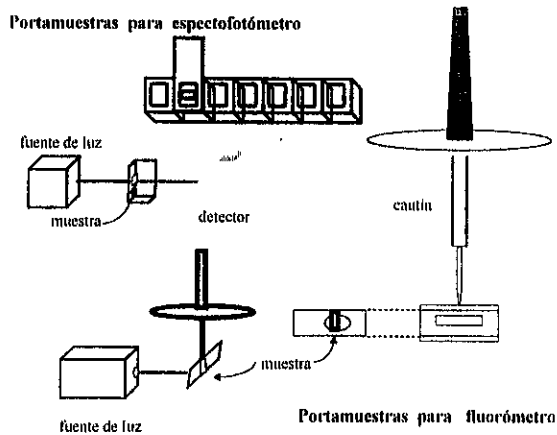


Figura 2.4. Portamuestras utilizados en los aparatos de detección.

Como veremos adelante, la realización de los experimentos exige que tanto en absorción óptica como en luminiscencia, se tenga una buena reproducibilidad de las condiciones de medida. Los espectros son en extremo sensibles a los cambios de posición de las muestras, a tal grado, que un pequeño cambio en el ángulo de incidencia produce una variación considerable de las intensidades. Por esta razón se tuvo especial cuidado en el diseño de los portamuestras. La figura 2.4 muestra el detalle del montaje utilizado en los aparatos de detección.

La fotodegradación de la Rh6G se realizó mediante la irradiación de los geles en el Centro de Instrumentos, UNAM, con un láser pulsado de YAG: Nd modelo Continuum Surelite II. La frecuencia fue de 10 pulsos por segundo y su duración de 6 nseg. Como veremos adelante, se utilizaron el 2<sup>do</sup> y el 3<sup>er</sup> armónico del láser con energía promedio emitida en cada destello de 300 y 150 mJ respectivamente y una potencia pico por pulso de 50 y 25 MW. La figura 2.5 muestra un esquema de este dispositivo.

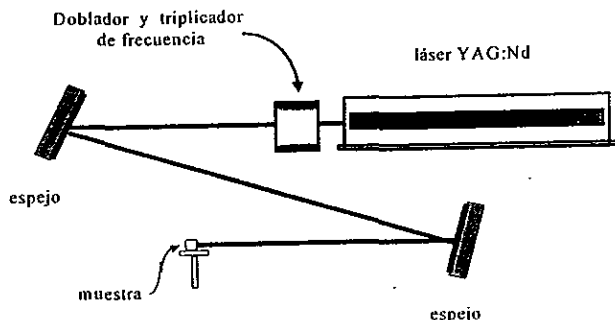


Figura 2.5 . Dispositiva para irradiar las muestras de Rh6G.

Los tratamientos térmicos a las muestras con  $\text{Eu}^{2+}$  se realizaron en un horno eléctrico donde la temperatura se registró utilizando un termopar.

## 2.3 Procedimiento

Como ya mencionamos el trabajo experimental consta esencialmente en dos partes. La primera enfocada al estudio de los geles dopados con Rh6G; mediante el análisis espectroscópico de donde se obtiene la absorción óptica y la luminiscencia de las muestras. Se estudiaron también los efectos fotodegenerativos que sobre estas propiedades tuvo la irradiación con un láser de YAG: Nd.

La segunda parte se ocupó de los geles con  $\text{Eu}^{2+}$ ; al igual que en la primera parte se estudiaron las propiedades de absorción óptica y luminiscencia de esta muestras. El interés principal está centrado en el estudio de los efectos que tienen los tratamientos térmicos a distintas temperaturas sobre las propiedades ópticas de las muestras dopadas con europio.

Los procedimientos utilizados son distintos en cada caso, así que nos ocuparemos de ellos por separado. Iniciamos con las muestras de Rh6G y posteriormente haremos lo similar con las muestras de  $\text{Eu}^{2+}$ .

### 2.3.1 Geles con Rh6G.

Como se muestra en la Tabla 2.1 para el caso de la rodamina se utilizaron dos muestras de distinta concentración. El análisis espectroscópico de ambas muestras se realizó en condiciones de medida similares, toda vez se que deseamos comparar los resultados obtenidos en ambos casos.

La tarea inicial de nuestro estudio fue determinar la absorción óptica y la luminiscencia de las muestras mediante el procedimiento habitual descrito en la sección anterior y que consiste en localizar inicialmente las regiones de absorción (o excitación) de las muestras y posteriormente las emisiones que éstas producen.

La figura 2.6 muestra la absorción óptica y las emisiones típicas en estas muestras; las cuales fueron obtenidas de los espectros que conforman el conjunto de resultados de este experimento y que posteriormente habremos de analizar. Por el momento esta figura nos ayuda a localizar las regiones de excitación y emisión de las muestras y con ello, ilustrar claramente el porqué se toman los espectros de luminiscencia excitando u observando en determinadas longitudes de onda.

Como muestra la figura 2.6, existen tres máximos de absorción, a las cuales haremos referencia como las bandas de 360, 400 y 510 nm. A partir de esto se obtuvieron los espectros de emisión.

La muestra se trasladó al fluorómetro donde se tomaron los espectros de emisión respectivos. Las condiciones de detección (ganancia, ajuste del cero, abertura de ventanas, etc.), se determinaron de tal forma que se tuviera una gráfica de buen tamaño sin que la señal de salida sature el equipo. En particular, las muestras dopadas con colorantes orgánicos tienen una emisión bastante fuerte, de tal forma que si no se tiene el cuidado de utilizar una muestra lo suficientemente delgada, se corre el riesgo de que se exceda la capacidad del detector y se sature el equipo.

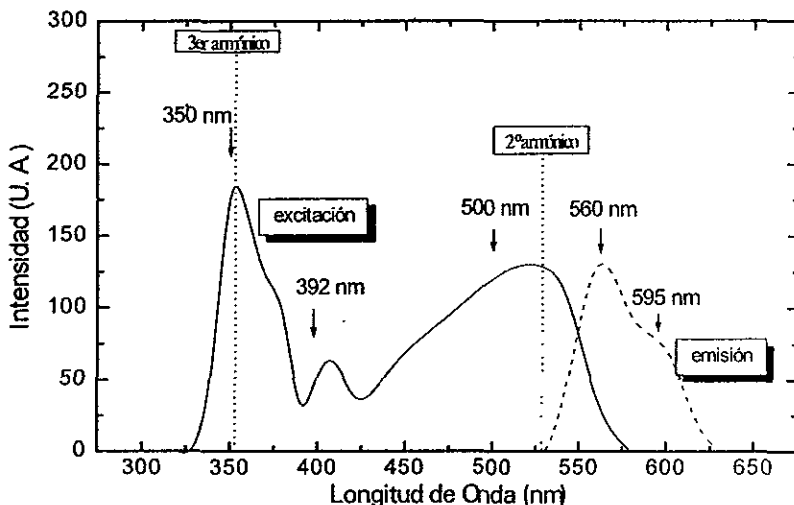


Figura 2.6. Absorción óptica y emisión típica de los geles con Rh6G.

De la figura podemos observar que la emisión de la muestra comenzó después de los 525 nm, así que el barrido de los espectros de emisión no se hizo en todo el intervalo que proporciona el equipo, sino de esta longitud de onda en adelante. En el primer espectro de emisión (excitando en 350 nm), la observación inició a partir de 520 nm y terminó en 700 nm; en el segundo (excitando en 392 nm), el intervalo de barrido es el mismo; y en el tercero (excitando en 500 nm) se inició en 530 y terminó en 720 nm. Como una aclaración, en todos estos casos los espectros tuvieron forma similar al mostrado en la figura 2.6.

El espectro de la figura 2.6 muestra que la emisión tiene dos bandas con máximos en 560 y 595 nm. Se optó entonces por tomar dos espectros de excitación observando en estas longitudes de onda. Nuevamente la figura muestra que las regiones de excitación no abarcan todo el intervalo de detección que el equipo proporciona, así que el barrido de los espectros de excitación se hizo no más allá de los 600 nm. En el primero de éstos (observando en 560 nm) se excitó de los 320 a los 480 nm; y el segundo (observando en 595 nm) de 320 a 560 nm.

La Tabla 2.2 muestra las características de los cinco espectros iniciales realizados; después de cada irradiación se tomó un conjunto similar de espectros con las mismas condiciones en que fueron obtenidos los primeros.

El resto del experimento está centrado en estudiar los efectos de la irradiación con el láser de YAG: Nd utilizando el 2º y 3º armónico. Como se puede observar en la figura 2.6, la localización de los armónicos se encuentra en la región de excitación de las muestras.

La irradiación fue dividida en dos partes utilizando en cada caso un armónico; en la primera de ellas se utiliza el 2º armónico que se encuentra en los 532 nm y en la segunda se utiliza el 3º armónico localizado en 355 nm.

Espectro	
<i>emisión</i>	$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm.}$
<i>emisión</i>	$\lambda_{\text{exc}} = 392 \text{ nm.}$
<i>emisión</i>	$\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm.}$
<i>excitación</i>	$\lambda_{\text{obs}} = 560 \text{ nm.}$
<i>excitación</i>	$\lambda_{\text{obs}} = 595 \text{ nm.}$

Tabla 2.2. Espectros de luminiscencia seguidos durante el experimento con Rh6G.



La irradiación se hizo a diferentes tiempos de exposición; después de cada una se realizó un análisis espectroscópico con las mismas condiciones de detección y de esta forma se determinó el comportamiento de las propiedades ópticas de estos geles como función de la energía total suministrada. Los tiempos de exposición fueron de 15, 30, 45, 90 y en algunos casos 180 seg, de tal forma que se obtuvieron de 5 a 6 puntos experimentales de tiempo total acumulado. El cambio a unidades de energía acumulada se realizó posterior a la realización del experimento tomando en cuenta las características del láser mencionadas en la sección anterior.

### 2.3.2 Geles con $\text{Eu}^{2+}$

En esta segunda parte del experimento se tiene como objetivo determinar las propiedades ópticas del europio divalente en este tipo de matrices orgánicas, así como observar los cambios sobre producidos cuando se someten a tratamientos térmicos de 200, 400 y 600 °C. A diferencia de lo que sucede con los colorantes, los geles dopados con tierras raras no adquieren una coloración intensa. Por ello las muestras dopadas con  $\text{Eu}^{2+}$ , a pesar de tener una concentración mayor que las de rodamina, son mucho más transparentes, lo cual constituye un problema cuando se desea medir la absorción óptica ya que en este caso los máximos son muy pequeños. Se decidió entonces no incluir dentro de nuestro estudio la absorción óptica de los geles con  $\text{Eu}^{2+}$ .

La luminiscencia por su parte es bastante pequeña comparada con la emisión de los colorantes. Para ilustrar que tan grande es esta diferencia basta decir que la escala utilizada para medir las emisiones de la rodamina es treinta veces mayor que la utilizada con europio. A pesar de esto, el rango de operación del fluorómetro permite obtener señales lo suficientemente grandes para poder medir y realizar así un estudio en forma confiable.

Al no tener espectros de absorción óptica, el análisis espectroscópico no pudo seguir la misma secuencia lógica absorción-emisión-excitación utilizada en el caso de la rodamina. Sin embargo de los resultados que se tienen en experimentos similares realizados en monocristales [5], se sabe que el europio divalente tiene una región de excitación alrededor de los 350 nm (figura 1.11). Esperando un comportamiento similar en los geles, se observa la emisión de la muestra excitando en esta región; éste fue justamente el punto de partida de nuestro estudio.

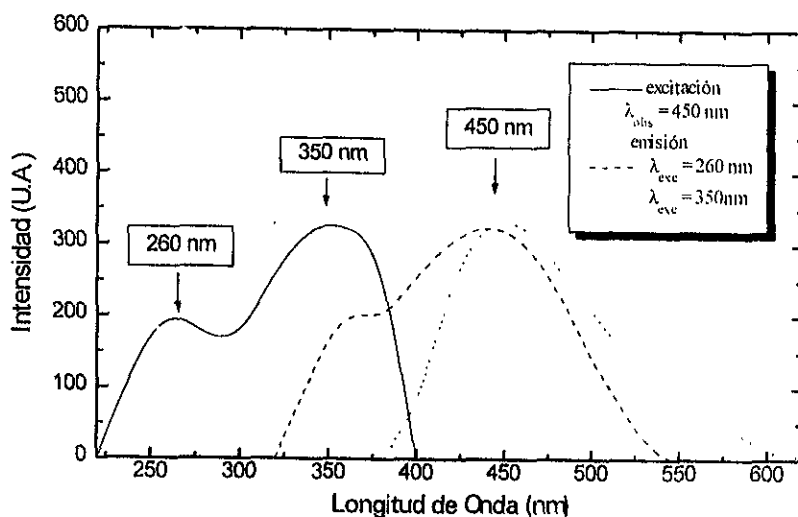


Figura 2.7. Luminiscencia de  $\text{Eu}^{2+}$  en gels de  $\text{SiO}_2$ .

Se sabe también que la matriz de sílice tiene por sí misma propiedades luminiscentes y que tales emisiones características están cerca de la región de excitación del  $\text{Eu}^{2+}$  [17]. En los casos donde el dopante tiene una emisión que es muchas veces mayor que la emisión propia de la matriz, la contribución de ésta puede despreciarse. En nuestro caso sin embargo, esta emisión fue comparable con la del ion de Eu y esto nos obligó necesariamente a tomarla en cuenta; por esta razón incluimos el análisis de una muestra sin dopante a la que llamamos muestra pura (P). Como veremos posteriormente la emisión propia de la matriz de sílice va a influir en la espectroscopía del  $\text{Eu}^{2+}$ .

La figura 2.7 muestra esquemáticamente la luminiscencia de los gels con  $\text{Eu}^{2+}$  utilizados en este experimento. Empezamos entonces tomando un espectro de emisión excitando en 350 nm y que dio lugar a una fuerte emisión que inicia en 380 y termina en los 600 nm. El máximo de ésta se encuentra aproximadamente en 450 nm, lo que permitió tomar un espectro de excitación observando en esta longitud de onda. A partir de este espectro se descubrió la existencia de dos contribuciones importantes, la esperada en 350 nm y una más en 260 nm. Se decidió entonces tomar también el espectro de emisión

excitando en esta última longitud de onda; con éste se completa el conjunto de espectros que se tomaron después de cada tratamiento térmico.

En el capítulo 3 repetiremos estas gráficas, que por el momento, tienen la finalidad de ilustrarnos el porqué se decidió tomar particularmente estos espectros.

La Tabla 2.3 contiene las características de los espectros que se siguieron durante todos los tratamientos térmicos.

Espectro	
<i>excitación</i>	$\lambda_{\text{obs}} = 450 \text{ nm}$
<i>emisión</i>	$\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$
<i>emisión</i>	$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$

Tabla 2.3. *Espectros de Luminiscencia seguidos durante el experimento con  $\text{Eu}^{2+}$ .*

El primer objetivo del experimento fue determinar la luminiscencia de la muestra pura y las dos muestras dopadas con  $\text{Eu}^{2+}$  a distinta concentración. Para ello se tomaron los espectros mencionados, antes de comenzar los tratamientos térmicos. Las condiciones de medición en el fluorómetro tales como posición de muestra, ventanas de los monocromadores, se determinaron en este punto tomando un pequeño margen para posibles incrementos en las intensidades de emisión con los tratamientos térmicos. Se tuvo el cuidado que estas condiciones permanecieran lo más inalterable posible para lograr una buena reproducibilidad, ya que como veremos el experimento toma demasiado tiempo y no fue posible realizarlo en un sólo día.

Este primer conjunto de espectros son los resultados que llamaremos a *Temperatura Ambiente* (TA), es decir antes del tratamiento térmico.

El estudio espectroscópico comenzó con uno de los tres geles y se realizó hasta concluir con esta muestra todos los tratamientos térmicos. La razón de este procedimiento

es que como cada muestra tiene dimensiones distintas, las condiciones de medición se ajustaron a cada muestra en particular.

Después de haber tomado los espectros a TA se inició el primer tratamiento térmico. El calentamiento se realizó en aproximadamente 20 minutos; debido a que como habíamos mencionado, las muestras pueden sufrir fracturas si el cambio de temperaturas es drástico.

Una vez alcanzada la temperatura deseada se procura mantenerla fija cuidando que no oscile en un rango mayor de  $\pm 10$  °C. La muestra es sometida durante una hora a esta temperatura, después de la cual se inicia el descenso en un intervalo también de 20 minutos.

En total se realizaron tres tratamientos térmicos a 200, 400 y 600 °C. después de los cuales se tomaron los cinco espectros de la tabla 2.2. El proceso de calentamiento y enfriamiento en cada uno de los casos fue similar al descrito.

Una vez terminados los tratamientos térmicos con un gel se eligió otro, con el cual se siguieron exactamente los mismos pasos. El tiempo efectivo en que se realizaron todos los tratamientos térmicos de todas las muestras es de aproximadamente tres semanas.

## CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo presentamos los resultados de este trabajo; obtenidos tanto en Rh6G como en  $\text{Eu}^{2+}$ . Con el fin de tener una mayor claridad en la exposición, hemos preferido hacer la discusión por separado en las dos secciones que conforman este capítulo.

### 3.1 Geles dopados con Rh6G

Nuestro estudio con rodamina 6G en geles de  $\text{SiO}_2$  está centrado en observar el comportamiento de sus propiedades ópticas antes descritas cuando son sometidas a la irradiación con un láser de YAG: Nd. Primeramente mostraremos la luminiscencia y la absorción óptica de estas muestras utilizando los espectros iniciales (*i.e.* antes de irradiar).

#### 3.1.1 Luminiscencia y absorción óptica.

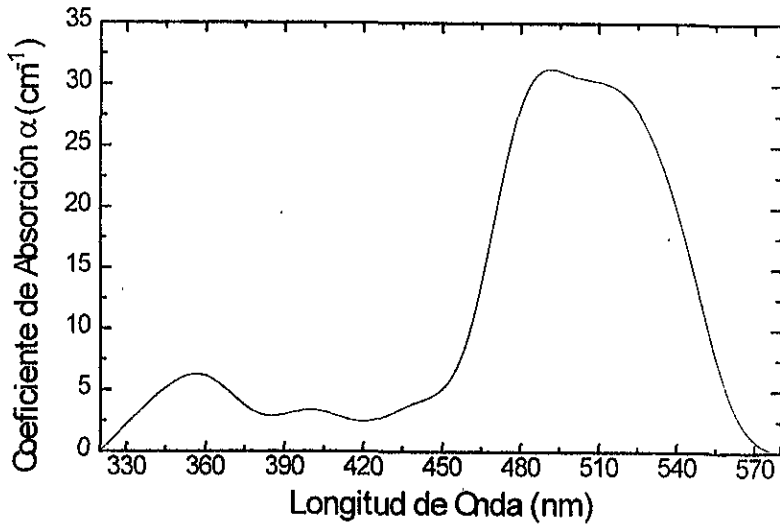
Como habíamos mencionado el análisis espectroscópico comprende el estudio de dos muestras con rodamina a distinta concentración. Veremos posteriormente como esta diferencia tiene un efecto considerable sobre las propiedades ópticas de los geles.

##### *Muestra R1 (mayor concentración).*

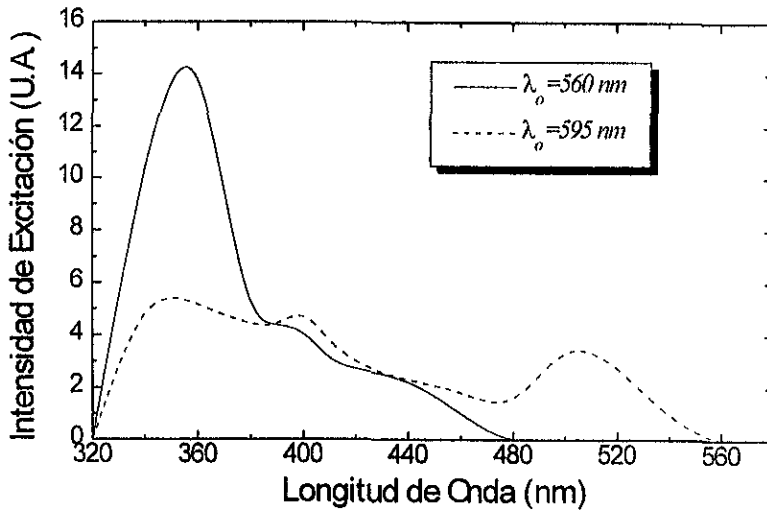
Comenzaremos con los resultados obtenidos de la muestra *R1*. La gráfica 3.1.1 muestra el espectro de absorción óptica inicial; se puede observar la presencia de tres máximos de absorción centrados en 350, 400 y 510 nm.

Veamos ahora los espectros de luminiscencia. Como se mencionó en el capítulo anterior existen dos emisiones importantes en 560 y 595 nm que dan origen a los espectros de excitación observando en estas longitudes de onda; la gráfica 3.1.2 muestra tales espectros. Cuando observamos en 595 nm distinguimos claramente la existencia de tres bandas alrededor de 360, 400 y 510 nm; mientras que observando en 560 nm sólo se distinguen las dos primeras.

Notamos que estas regiones de excitación son similares a las bandas de absorción que muestra la primera gráfica, lo cual nos permite asegurar que la absorción de las muestras se produce por la excitación electrónica que da origen a la fluorescencia.



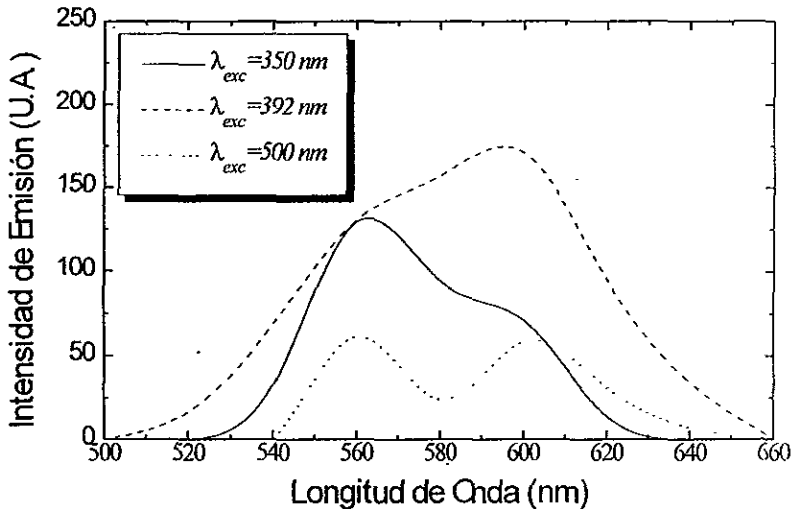
Gráfica 3.1.1. Espectro de absorción de la muestra R1.



Gráfica 3.1.2. Espectros de excitación  $\lambda_0 = 560$  y  $\lambda_0 = 595$  nm. Muestra R1

La presencia de las bandas excitación de 350 y 400 nm en los dos espectros indica que ambas son regiones de excitación y dan origen tanto a la emisión de 560 nm como a la de 600 nm. Sin embargo, la diferencia de intensidades entre estas dos muestra que ambas excitaciones no contribuyen en igual forma a las emisiones; notemos como la banda de 350 nm tiene una mayor intensidad cuando se observa la emisión de 560 nm.

La proximidad entre la región de excitación y la región de observación provoca generalmente que la luz directa que proviene de la fuente luminosa sature el detector: efecto que se incrementa si la banda de excitación es bastante ancha como en este caso. Por esta razón se hace difícil la detección de la banda de 520 observando en 560 nm; por lo tanto la omisión de esta banda es únicamente una limitación del equipo.



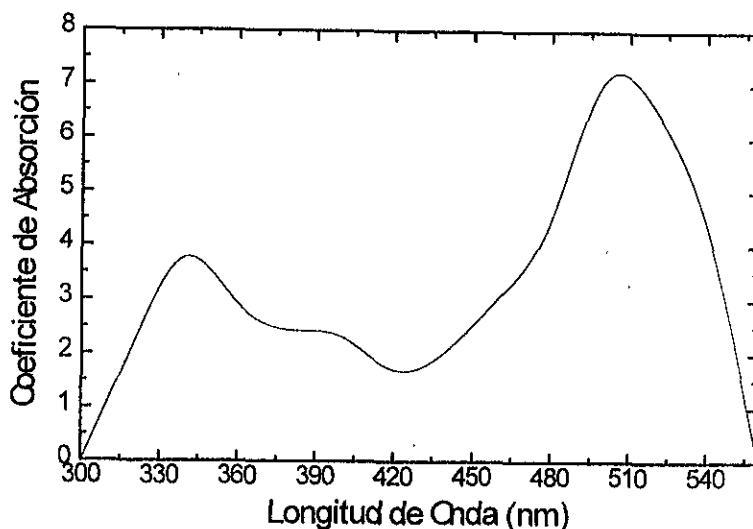
Gráfica 3.1.3. Espectros de emisión  $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ ; y  $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$ .. Muestra R1.

La gráfica 3.1.3 muestra los espectros de emisión, en ella se observa la presencia de las dos emisiones mencionadas en los tres espectros. Como se puede observar la relación de intensidades entre las dos emisiones es diferente en cada caso, lo cual concuerda con lo señalado arriba en relación a que las excitaciones contribuyen en distinta proporción a las emisiones. Al excitar en 500 nm se obtienen iguales intensidades de emisión lo que permite inferir que esta región de excitación contribuye en forma similar a ambas emisiones. Por el contrario, la excitación en 350 nm produce una emisión de mayor intensidad en los 560 nm lo cual nos permite suponer que existe

una relación mas estrecha de esta emisión con la banda de excitación en 350 nm que con la de 392 nm. De forma similar, la excitación en 392 nm da origen a una mayor intensidad de emisión en 600 nm, que de acuerdo a lo anterior, se puede interpretar a partir de una relación entre esta banda de excitación y la emisión.

*Muestra R2 (menor concentración)*

Veamos ahora los resultados obtenidos para la muestra R2 que como habíamos mencionado tiene una concentración de  $10^{-5}$  M y por lo tanto diez veces menor que la de R1. En la gráfica 3.1.4 muestra el espectro de absorción óptica.



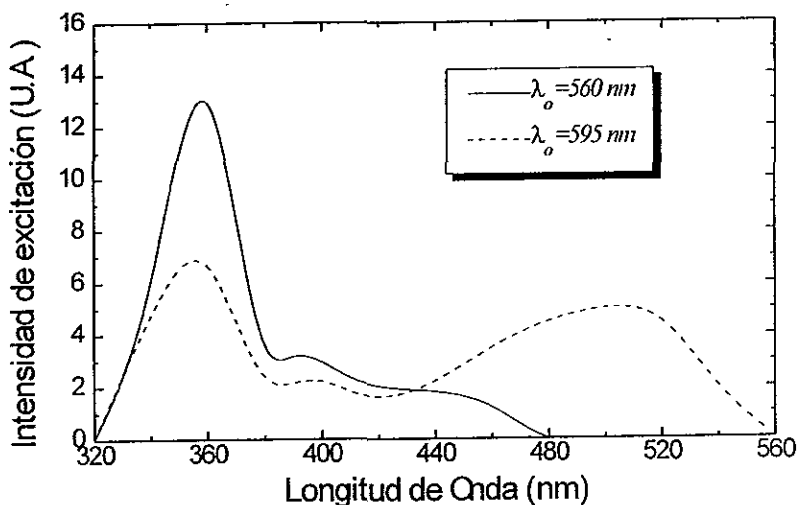
**Gráfica 3.1.4. Espectro de absorción óptica de la muestra R2.**

Podemos notar la presencia de las tres bandas de absorción en 350, 400 y 510 nm similares a las observadas en la muestra anterior. Nuevamente la banda de 510 nm es la mayor, sin embargo, la relación de intensidades entre ésta y las dos restantes es distinta. En el espectro de absorción correspondiente a la muestra R1 (gráfica 3.1.1) la intensidad de la banda de 510 es aproximadamente de seis a siete veces mayor que las de 350 y 400 nm, mientras que en este espectro es apenas del doble.

La gráfica 3.1.5 muestra los espectros de excitación observando en 560 y 595 nm. Distinguímos la existencia de los tres máximos de excitación al rededor de 360, 400



y 510 nm similares a los de la muestra anterior. Se puede observar nuevamente que la contribución de la banda de 360 nm a la emisión de 560 nm es notablemente mayor. Comparando esta gráfica con la similar para la muestra R1 (gráfica 3.1.2), notamos que para esta segunda muestra las bandas en 400 nm tienen una reducción de intensidades en ambos espectros (las dos bandas están ahora por debajo de 4 unidades), reducción que se acentúa observandola en 595 nm. Podemos decir entonces que existe un cambio en la relación de intensidades entre las bandas de excitación: la banda de 400 nm se reduce con una concentración menor del colorante en la muestra.

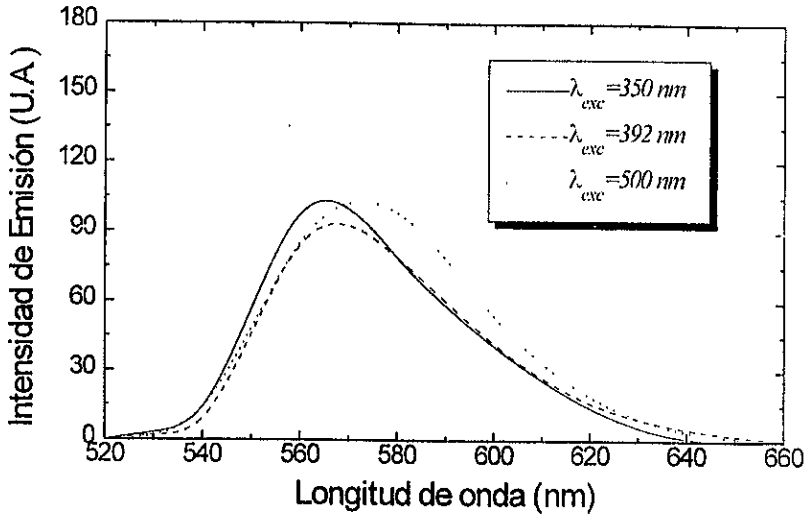


Gráfica 3.1.5. Espectros de excitación  $\lambda_o = 560$ ; y  $\lambda_o = 595 \text{ nm}$ . Muestra R2

La gráfica 3.1.6 muestra los espectros de emisión correspondientes excitando en 350, 392 y 500 nm. A primera vista parece que sólo existe la emisión de 560 nm, sin embargo, la anchura y asimetría de esta banda exhibe que ambas emisiones están presentes. En la figura 3.1 que muestra las dos componentes de esta emisión, se observa claramente como las bandas de 600 nm han tenido una reducción drástica de intensidades con relación a la emisión de la muestra anterior.

De los resultados obtenidos con la muestra R1 habíamos determinado que si bien las tres bandas de excitación contribuyen a las dos emisiones no lo hacen en la misma proporción, de tal forma que la emisión de 560 nm tiene una mayor contribución de la excitación en 350 nm y la emisión de 600 nm en la de 392 nm. Al observar una

disminución notable de emisión en 600 nm para la segunda muestra, esperamos una reducción, en principio, de las dos bandas de excitación, pero más acentuada en la banda de 392 nm tal como se puede observar en la gráfica 3.1.5.



Gráfica 3.1.6. Espectros de emisión  $\lambda_{exc} = 350$ ;  $\lambda_{exc} = 392$ ; y  $\lambda_{exc} = 500$  nm. Muestra R2

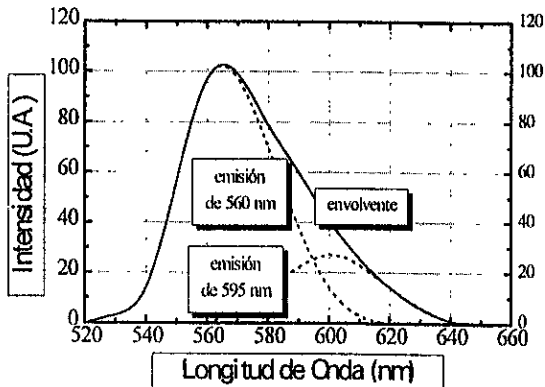


Figura 3.1. Deconvolución de la emisión. Muestra R2

La única diferencia importante entre las dos muestras (sin considerar las características particulares que adquieren en la fabricación con un proceso tan diverso como el Sol-Gel) es la concentración. Podemos pensar entonces que la concentración es la responsable de que la emisión de 600 nm sea de menor intensidad en este último caso.

### 3.1.2 Efecto de la irradiación con el láser de YAG:Nd.

Ahora analizaremos los efectos que tuvo la irradiación con un láser de YAG:Nd sobre los geles con Rh6G. Como mencionamos en el capítulo anterior se utilizó el 2° y 3° armónico con cada una de las muestras.

En la presentación de estos resultados se muestra el efecto que tuvo la irradiación láser sobre absorción, excitación y emisión en los espectros de la sección anterior. Para ello se muestran las gráficas de la evolución de los máximos de cada banda en función de la energía total de irradiación.

Tenemos entonces cuatro conjuntos semejantes de resultados (dos muestras con dos armónicos). En cada conjunto presentaremos en primer lugar la evolución de la absorción óptica, la excitación y por último la de la emisión.

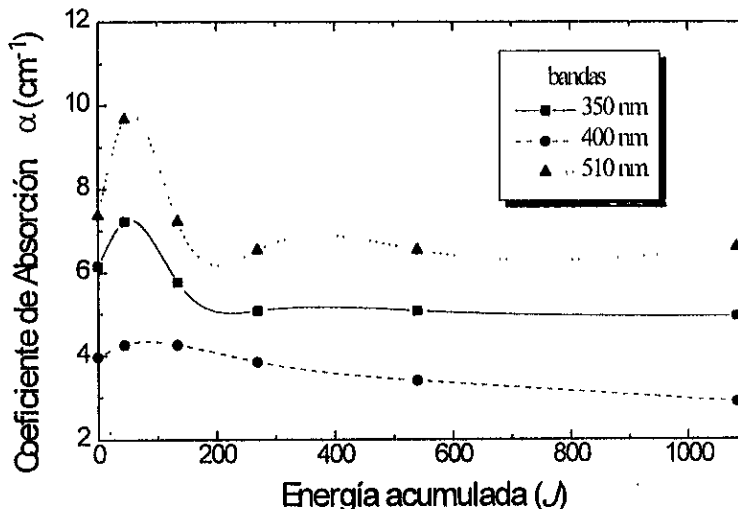
De acuerdo a las suposiciones hechas en la sección anterior, la excitación de 392 nm guarda una relación estrecha con la emisión de 600 nm de igual forma que la excitación en 350 nm la tiene con la emisión de 560 nm y la excitación en 500 nm es similar para las dos emisiones, resulta de mayor interés si se desea observar el comportamiento por separado de las dos emisiones, el análisis de los espectros de emisión excitando en 350 y 392 nm y no en 500 nm. Por esta razón mostramos las emisiones excitando sólo en estas dos últimas longitudes de onda. En el caso de los espectros de excitación se muestran los resultados observando en ambas emisiones.

#### *Irradiación con 2° armónico (532 nm).*

Presentamos primero los resultados obtenidos con la muestra R1. La gráfica 3.1.7 muestra el comportamiento de los máximos de absorción óptica. Se puede observar que el comportamiento de las tres adsorciones es similar: inicialmente tienen un incremento de intensidad a energías de irradiación pequeñas y un decaimiento conforme la dosis acumulada aumenta. Tal incremento es más pronunciado en la banda 510 nm que en las dos restantes.

Las gráficas 3.1.8 y 3.1.9 muestran la evolución de los máximos de excitación observando las emisiones en 560 y 595 nm respectivamente. En los dos casos se puede

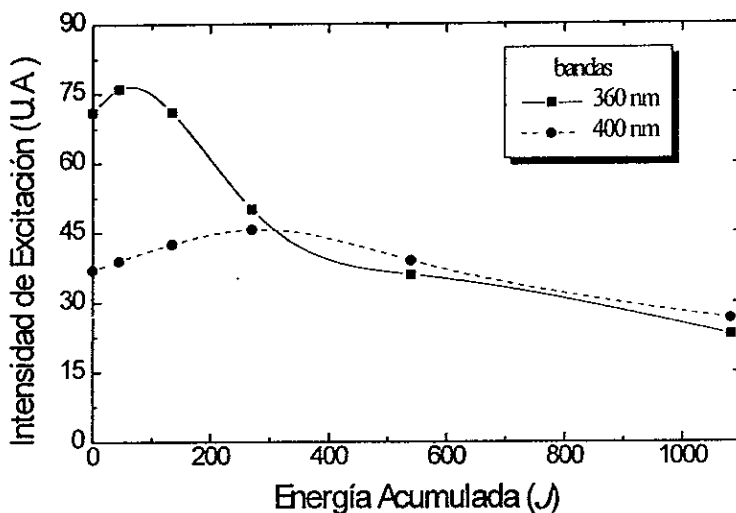
observar que las intensidades se incrementan a dosis pequeñas y posteriormente decrecen conforme se expone más tiempo la muestra a la luz del láser.



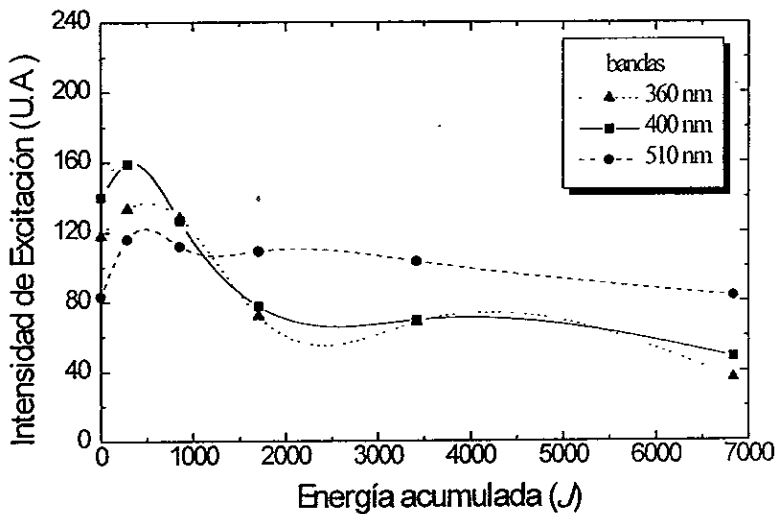
**Gráfica 3.1.7.** Intensidad de las bandas de absorción en función de la energía de irradiación. Muestra R1 2º armónico.

En la gráfica 3.1.8 observamos como la banda de excitación de 360 nm tiene una variación de intensidad mayor que la banda de 400 nm.

En la gráfica 3.1.9 por el contrario, estas dos bandas tiene un comportamiento similar. En la banda de 510 nm se observa también una variación en la intensidad de excitación menor que en las dos bandas anteriores, lo cual es contrario a lo que se esperaría si tomamos en cuenta que la longitud de onda donde la muestra fue irradiada (2º armónico) está en esta banda. Al irradiar se espera dañar a las moléculas que absorben en esta región y por consiguiente disminuir la intensidad de excitación de tal banda; en este caso sin embargo, no fue así.

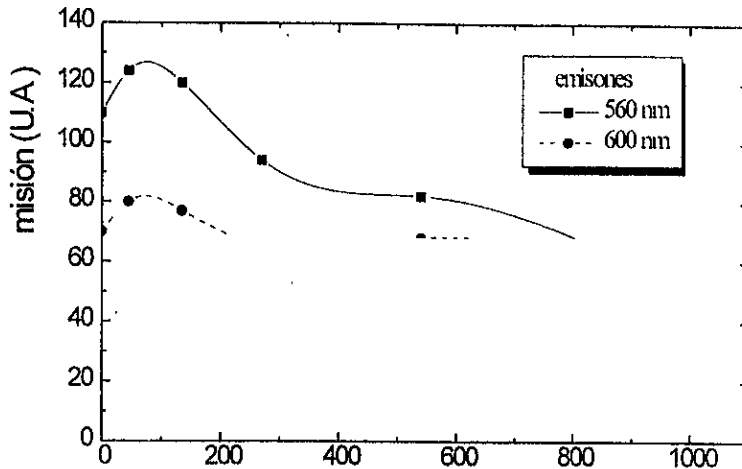


Gráfica 3.1.8. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{obs} = 560 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R1, 2º armónico.



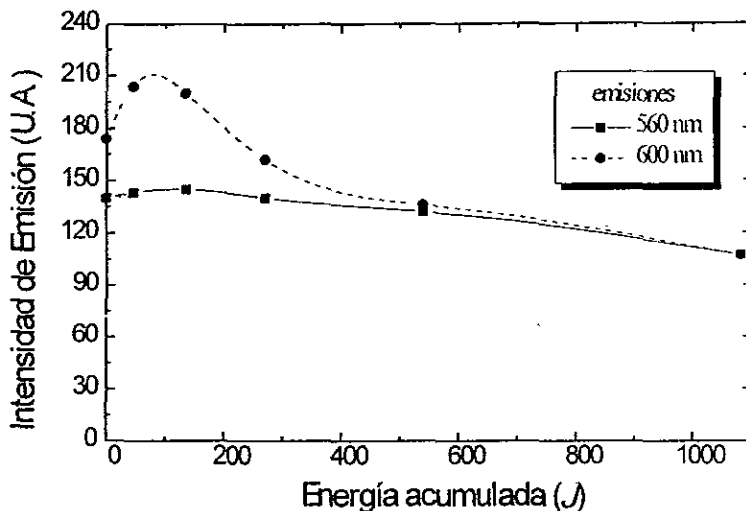
Gráfica 3.1.9. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{obs} = 595 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R1, 2º armónico.

La gráfica 3.1.10 muestra el comportamiento de las emisiones al excitar en 350 nm. Podemos observar como ambas emisiones tienen un decremento en la intensidad similar. Como habíamos notado anteriormente la emisión de 560 nm es siempre de mayor intensidad que la de 600 nm cuando se excita en 359 nm y así permanece durante toda la irradiación.



**Gráfica 3.1.10.** Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 350$  nm) en función de la energía de irradiación. Muestra R1, 2º armónico.

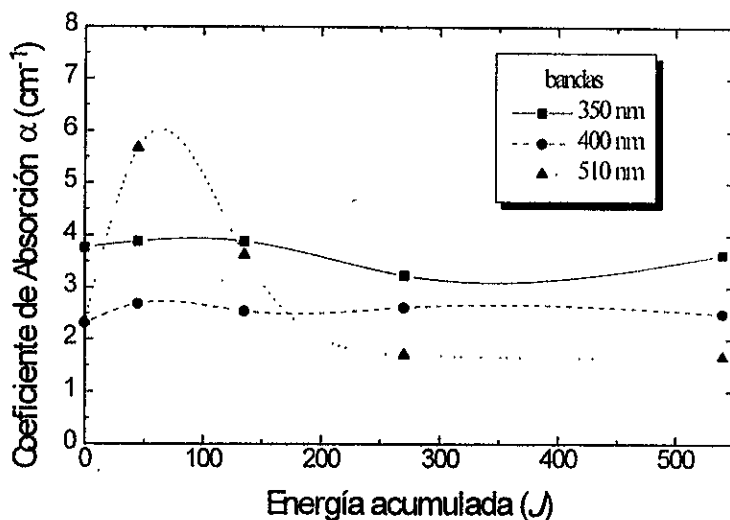
La gráfica 3.1.11 muestra la evolución de las dos emisiones al excitar en 392 nm. En este caso se puede observar un incremento inicial a dosis de irradiación pequeñas, mas acentuado en la banda de 600 nm que en la de 560 nm, pero presente en ambas. A dosis grandes se observa un decremento en las intensidades. Nuevamente se observa que la banda de mayor intensidad, en este caso la de 600 nm, permanece así durante toda la irradiación, al igual que sucede en la gráfica anterior.



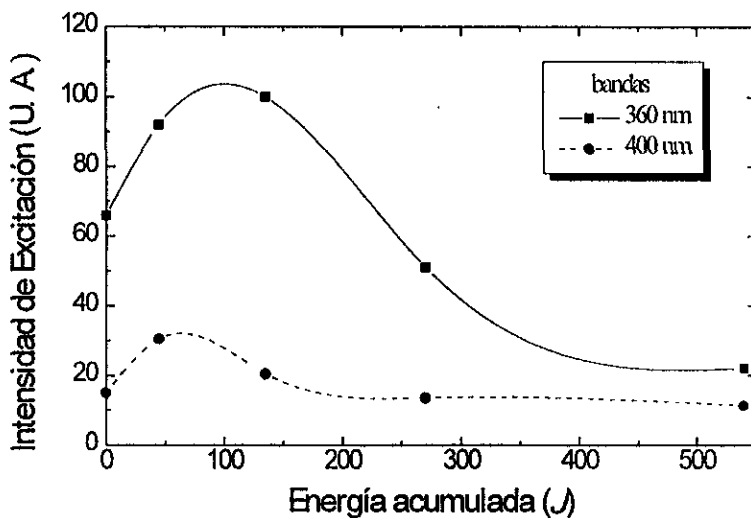
Gráfica 3.1.11. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R1, 2º armónico.

Pasamos ahora a los resultados obtenidos con la muestra R2. La gráfica 3.1.12 muestra el comportamiento de las bandas de absorción óptica. Nuevamente notamos un incremento inicial pero ahora menos acentuado en las bandas de 350 y 400 nm.

La gráfica 3.1.13 muestra las bandas de excitación al observar en 560 nm. Podemos observar nuevamente un incremento inicial en ambas bandas y un decremento posterior de la intensidad.



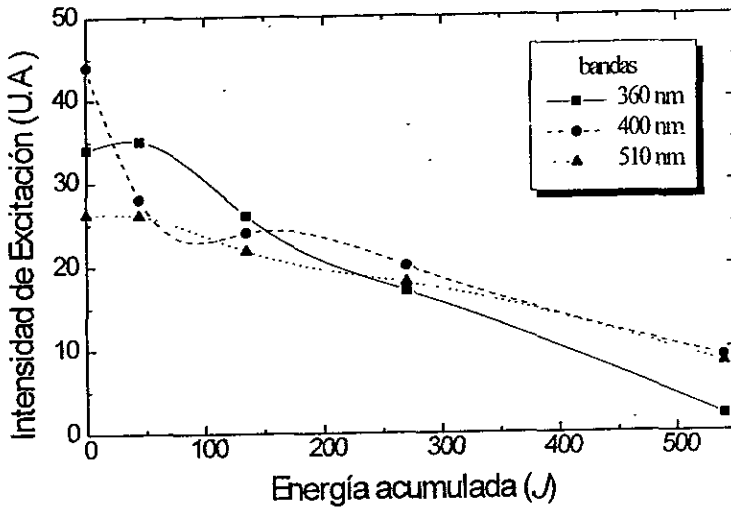
Gráfica 3.1.12. Intensidad de las bandas de absorción en función de la energía de irradiación. Muestra R2 2º armónico.



Gráfica 3.1.13. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{\text{obs}} = 560 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R2, 2º armónico.



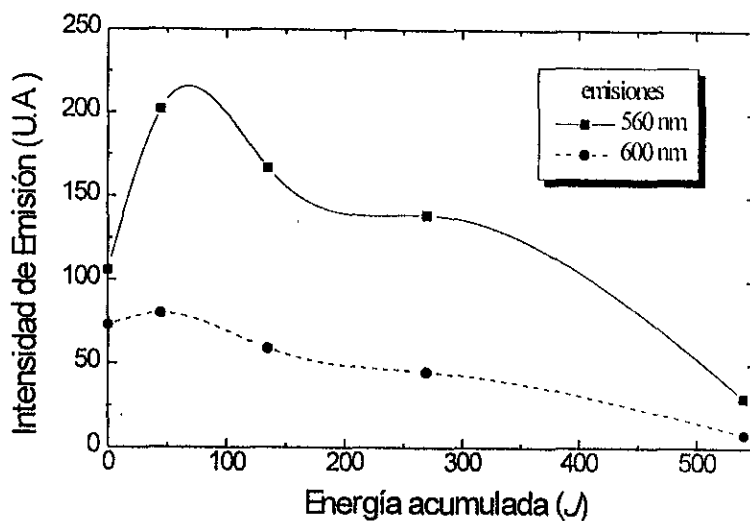
En la gráfica 3.1.14 se observan las bandas de excitación al observar en 595 nm; podemos observar que nuevamente la banda de 510 nm que esperaríamos tuviese una mayor afectación por la radiación del 2º armónico, no muestra grandes variaciones respecto a las otras bandas.



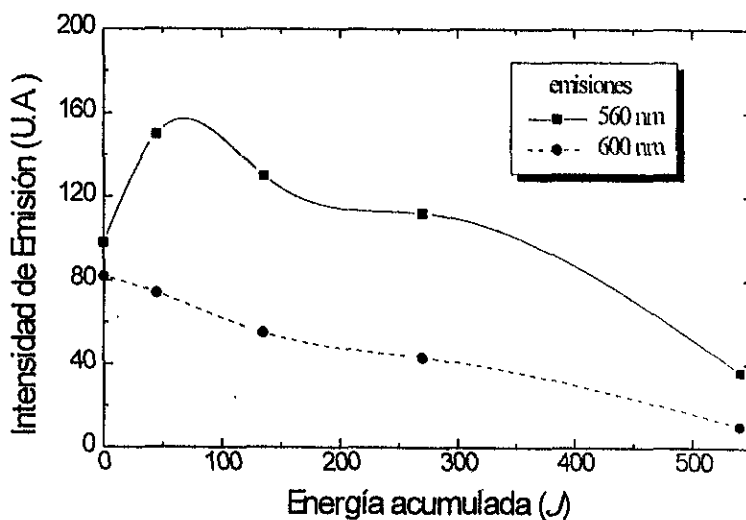
Gráfica 3.1.14. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{obs} = 595 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R2, 2º armónico

La gráfica 3.1.15 muestra el comportamiento de las dos emisiones cuando se excita en 350 nm. Se puede observar un incremento en ambas bandas de emisión a tiempos cortos de irradiación y una fotodegradación a tiempos prolongados, sin embargo este incremento es mucho mas acentuado en la emisión de 560 que en la de 600 nm, lo cual nos muestra que esta irradiación favorece mas los cambios de la primera de ellas.

Por último mostramos la evolución de las emisiones al excitar en 392 nm en la gráfica 3.1.16. Podemos observar nuevamente un incremento mayor en la banda de emisión de 560 nm. En la gráfica 3.1.11 por el contrario se observa que el incremento parece ser mayor en la emisión de 600 nm.



Gráfica 3.1.15. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R2, 2º armónico

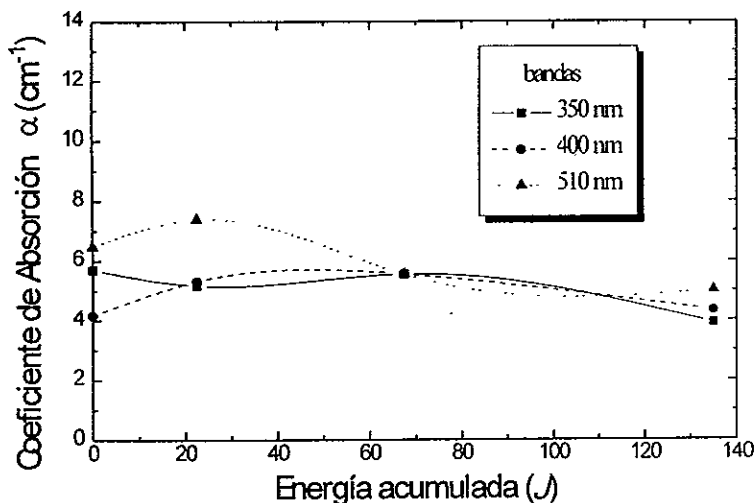


Gráfica 3.1.16. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R2, 2º armónico.

Sabemos que la intensidad de una emisión depende de la cantidad de moléculas del colorante que se encuentren fluoresciendo en la muestra y que justamente una disminución en el número de éstas, tiene como efecto la reducción de la intensidad de emisión. Si pensamos que ambas emisiones son producidas por el mismo tipo de moléculas, es de esperarse que al ser afectadas por la radiación, las dos bandas disminuyan en la misma proporción. Sin embargo lo que estamos observando nos induce a pensar que existen *dos tipos diferentes de moléculas*, una que produce la emisión de 560 nm y otra la de 600 nm.

*Irradiación con 3<sup>er</sup> armónico (355 nm).*

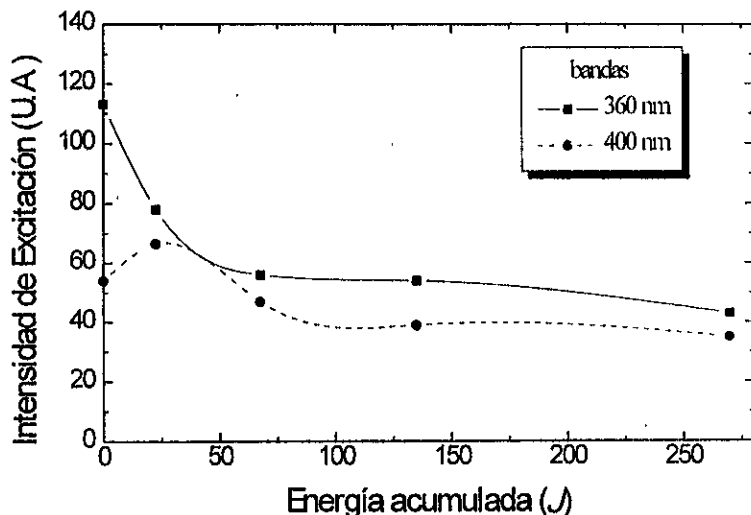
Presentamos ahora los resultados de la irradiación con el 3<sup>er</sup>. Iniciamos nuevamente con la muestra R1. La gráfica 3.1.17 muestra la evolución de las bandas de absorción. Observamos durante toda la irradiación que las tres bandas muestran un comportamiento oscilante que no nos proporciona información relevante.



**Gráfica 3.1.17.** *Intensidad de las bandas de absorción en función de la energía de irradiación. Muestra R1, 3<sup>er</sup> armónico.*

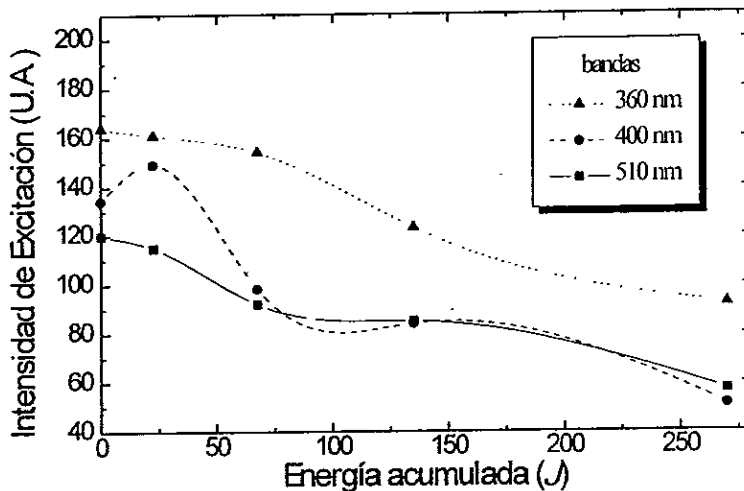
Observemos ahora las bandas de excitación en la gráfica 3.1.18, observamos que la banda de 400 nm tiene un incremento inicial pequeño mientras que la de 360 nm

muestra una disminución en la intensidad de excitación desde el inicio de la irradiación. También en la gráfica 3.1.19 puede observarse como esta banda decrece rápidamente sin dar lugar a un incremento inicial. Esto marca una diferencia con los resultados de la primera irradiación (gráficas 3.1.13 y 3.1.14) donde antes de la degradación se observan incrementos iniciales importantes.

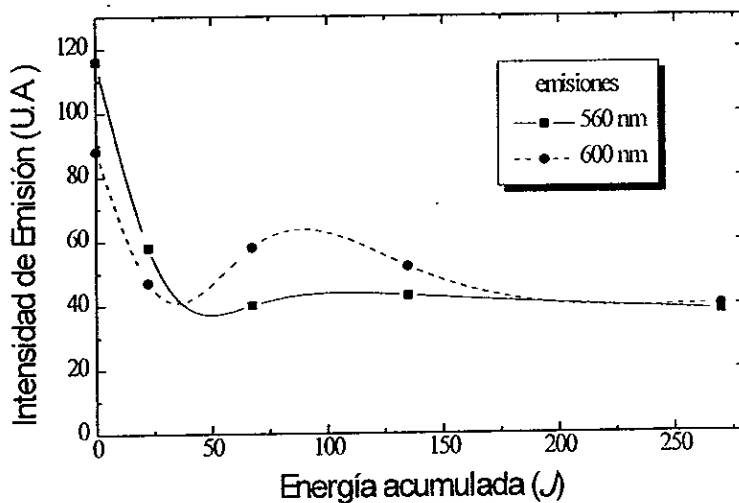


**Gráfica 3.1.18.** Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{\text{obs}} = 560 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R1, 3<sup>er</sup> armónico.

Tenemos entonces que esta irradiación está afectado en mayor grado a la banda de 360 nm, lo es de esperarse si tomamos en cuenta que el tercer armónico está situado en 355 nm y son las moléculas que absorben en esta región las mayormente afectadas.

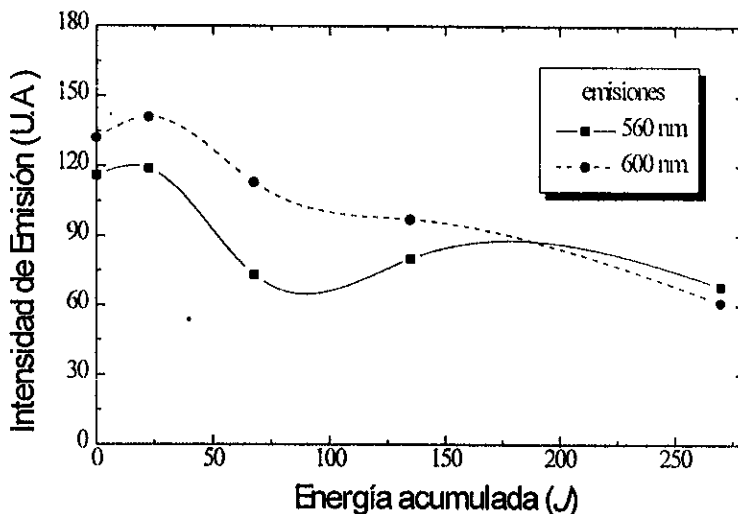


Gráfica 3.1.19. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{obs} \approx 595 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra RI, 3<sup>er</sup> armónico.



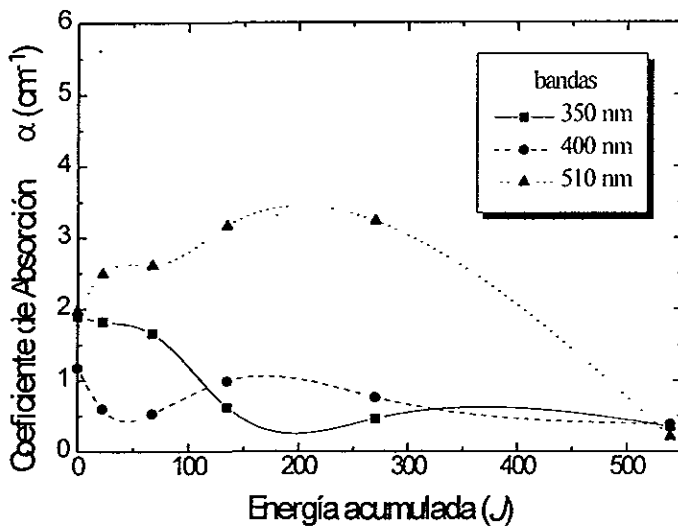
Gráfica 3.1.20. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra RI, 3<sup>er</sup> armónico.

La gráfica 3.1.20 muestra las emisiones al excitar en 350 nm, en ella observamos que ambas bandas tienen un decremento. En la gráfica 3.1.21 se observa un incremento pobre de las dos emisiones lo cual reafirma nuestra suposición de que a con el segundo armónico, esta irradiación tiene una capacidad de destrucción mas rápida. de tal forma que no es posible tener los incrementos iniciales observados anteriormente.

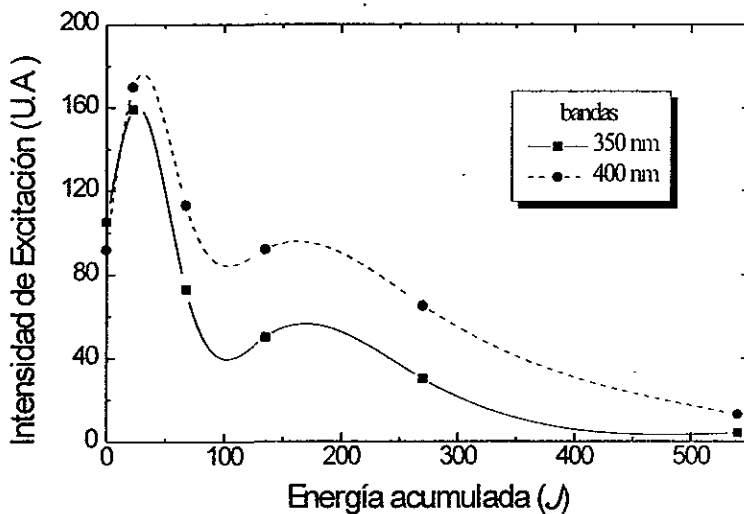


**Gráfica 3.1.21.** *Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R1, 3<sup>er</sup> armónico.*

Mostramos ahora los resultados para la muestra R2; la gráfica 3.1.22 muestra el comportamiento de la absorción óptica al ser irradiada con el 3<sup>er</sup> armónico. Nuevamente la gráficas tienen un comportamiento oscilante que no nos proporciona mucha información.



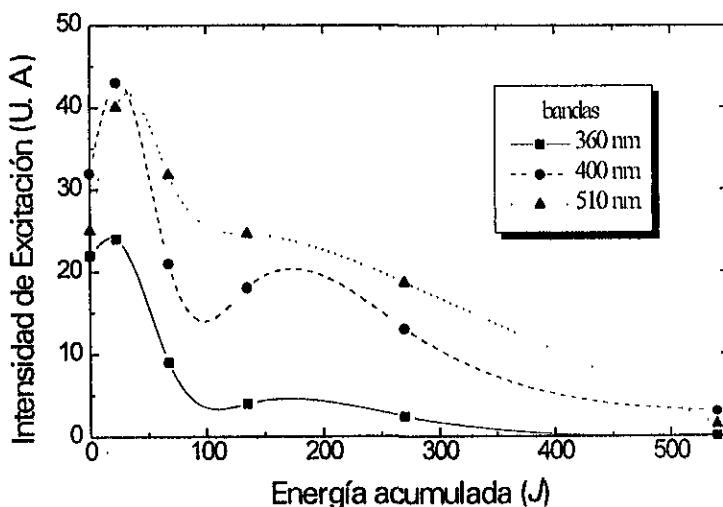
Gráfica 3.1.22. Intensidad de las bandas de absorción en función de la energía de irradiación. Muestra R2, 3<sup>er</sup> armónico.



Gráfica 3.1.23. Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{obs} = 560$ ) nm como función de la energía de irradiación. Muestra R2, 3<sup>er</sup> armónico

Las gráficas 3.1.23 muestran la evolución que tuvieron las bandas de excitación observando las emisiones de 560 nm. Se observa un incremento inicial considerable y un decremento a dosis altas. Comparado estos resultados con los obtenidos para la misma muestra pero irradiada con el segundo armónico se puede observar como el tercer armónico produce un decaimiento mas rápido de las bandas de excitación. A diferencia de lo que sucede en la muestra R1 con este mismo armónico, podemos observar un incremento inicial mas acentuado en las bandas de excitación.

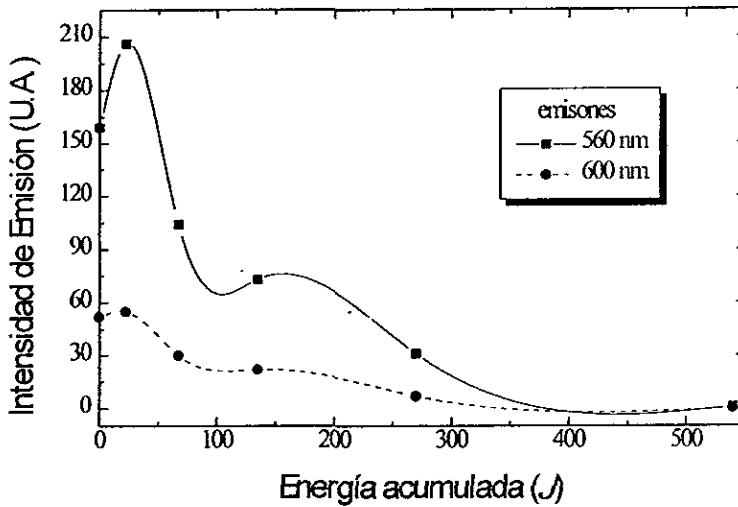
En la gráfica 3.1.24 observamos el comportamiento de las bandas de excitación al observar en 595 nm al igual que en la gráfica anterior se tiene un incremento en las tres bandas no observado con el segundo armónico. Nuevamente notamos una variación considerable de la banda de 350 nm que es de esperarse si consideramos que el tercer armónico está en esta región.



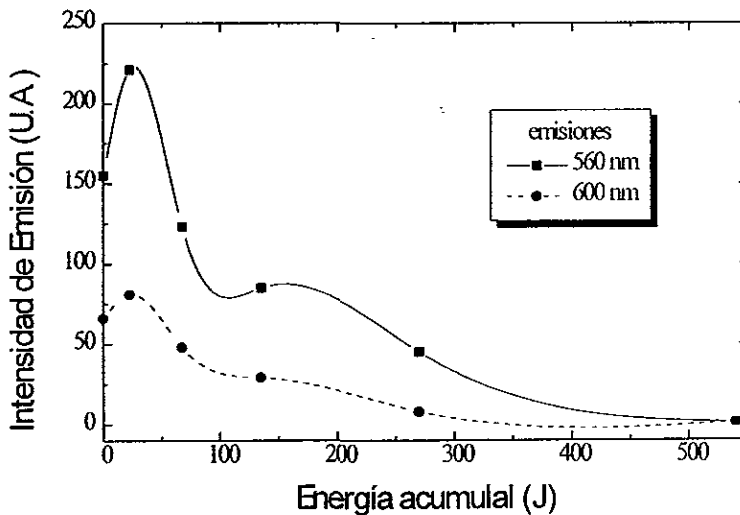
**Gráfica 3.1.24.** *Intensidad de las bandas de excitación ( $\lambda_{\text{obs}} = 595 \text{ nm}$ ) como función de la energía de irradiación. Muestra R2, 3er armónico*

La gráfica 3.1.25 muestra las dos emisiones al excitar en 350 nm. Se puede observar como ambas emisiones son afectadas en forma similar por el tercer armónico. Nuevamente observamos que esta irradiación degradó a las moléculas mas rápido que el segundo armónico (gráfica 3.1.15), nótese que las emisiones casi desaparecen al final de la irradiación.





Gráfica 3.1.25. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R2, 3er armónico,



Gráfica 3.1.26. Intensidad de las emisiones ( $\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$ ) en función de la energía de irradiación. Muestra R2, 3er armónico,

La gráfica 3.1.26 muestra la evolución de las dos emisiones pero ahora excitando en 392 nm. Observamos como ambas bandas son afectadas en forma similar pero más rápido que con el segundo armónico (gráfica 3.1.16).

### 3.1.3 Discusión global de resultados.

La luminiscencia nos muestra la existencia de tres bandas de excitación en 360, 400 y 510 nm que coinciden con las de absorción; y dos emisiones centradas en 560 y 600 nm. Esto nos permite realizar una primera aproximación al diagrama de niveles de energía para la molécula de rodamina en este tipo de geles.

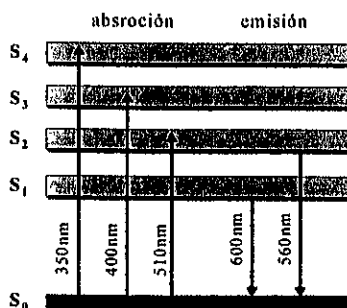


Figura 3.2 Diagrama de niveles de energía de la Rh6G en geles de  $\text{SiO}_2$ .

Las dos emisiones muestran la existencia de dos estados excitados  $S_1$  y  $S_2$  desde los cuales hay decaimientos radiativos; como ambas son emisiones fluorescentes dichos estados son singuletes. Las tres bandas excitación suponen la existencia de al menos otros dos estados superiores  $S_3$  y  $S_4$ .

Como ya mencionamos, los resultados obtenidos de la irradiación sugieren que las dos emisiones son producidas por dos tipos distintos de moléculas en el gel; una de ellas con una contribución mayor a la emisión de 560 nm y la otra a la de 595 nm. Observamos además que ésta última es mayor cuando se trata de la muestra de alta concentración (gráficas 3.1.3 y 3.1.6).

Se sabe por resultados reportados en la literatura, que las moléculas de los colorantes tienden a formar agregados cuando se trabaja a altas concentraciones [5,18,19]. La agregación es simplemente la polimerización de las moléculas del colorante (*i.e.* moléculas que se unen para formar dímeros, trímeros, etc.) cuando las

distancias de interacción entre molécula vecinas son muy pequeñas. Se ha observado que utilizando solventes polares como el alcohol etílico, se produce agregados de rodamina 6G a una concentración de  $10^{-4}$  M [5].

Por otra parte, la emisión reportada para este colorante (tanto por el fabricante como por la literatura), comprende únicamente la banda de 560 nm como se vio en el capítulo 1; y que desde luego corresponde a la emisión molecular (monómeros) de la Rh6G.

Tales observaciones nos llevan a pensar en que son justamente los agregados los responsables de la emisión de 600 nm y la de 560 nm es producida por las moléculas aisladas de Rh6G. Tomando en cuenta esta afirmación podemos decir que la muestra *R1* de alta concentración tiene un número mayor de agregados que *R2* y por consiguiente emite con mayor intensidad en 600 nm.

Existen sin embargo algunas objeciones a esta conclusión, la más fuerte de ellas es en relación a si existe o no la fluorescencia de los agregados. La discusión de este tema ha sido de mucha controversia, a tal grado que actualmente no se sabe con certeza sobre la emisión polimérica de los colorantes láser. Existen trabajos publicados con argumentos fuertes en ambos sentidos, los que defienden la fluorescencia de los agregados sostienen que la formación de éstos favorece el cruzamiento de intersistema y con ello transiciones radiativas de los electrones en las moléculas [20]; aquellos que están en contra de esta proposición aseguran que los dímeros no sólo carecen de emisión sino que reabsorben la fluorescencia de los monómeros inhibiendo totalmente la emisión en las muestras que los contienen [21].

En lo que la mayoría de los autores coinciden es que la presencia de agregación en las muestras disminuye la emisión total de los colorantes, ya sea porque no emiten o porque su emisión no es tan fuerte como la de una molécula aislada. Este resultado nos induce a pensar que el incremento inicial de las intensidades al ser irradiadas, está asociado a un proceso de separación de los agregados del colorante provocado por la irradiación láser a dosis bajas. En otras palabras, al irradiar una muestra, el efecto inicial de los fotones incidentes es disociar los agregados y con ello aumentar el número de moléculas fluorescentes, lo cual se refleja como un incremento en la emisión de la muestra.

Antes de continuar presentamos la tabla 3.1 que resume los comportamientos globales observados con cada uno de los armónicos para ambas muestras.

muestra	2º armónico	3º armónico
R1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incremento inicial de las bandas de absorción.</li> <li>• No existe cambio extraordinario en la banda de excitación de 530 nm.</li> <li>• Incremento inicial en las bandas de excitación en 360 y 400 nm (<math>\lambda_{\text{obs}} = 595 \text{ nm}</math>).</li> <li>• Incremento inicial considerable de la emisión de 600 y muy pobre en la de 560 nm (<math>\lambda_{\text{exc}} = 392 \text{ nm}</math>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Decremento acelerado de la banda de excitación de 350 nm.</li> <li>• Decremento acelerado de ambas emisiones (<math>\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}</math>).</li> <li>• Incremento inicial pobre en ambas emisiones (<math>\lambda_{\text{exc}} = 392 \text{ nm}</math>).</li> </ul>
R2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incremento inicial de la banda de absorción de 510 nm.</li> <li>• No existe cambio extraordinario en la banda de excitación de 530 nm.</li> <li>• Incremento inicial de las bandas de excitación de 360 y 400 nm (<math>\lambda_{\text{obs}} = 560 \text{ nm}</math>).</li> <li>• Incremento inicial considerable de la emisión en 600 y muy pobre en 560 nm (<math>\lambda_{\text{exc}} = 292 \text{ nm}</math>).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Incremento inicial en las bandas de excitación de 369 y 400 nm (ambas longitudes de observación).</li> <li>• Incremento de ambas emisiones (ambas longitudes de excitación).</li> <li>• Degradación más rápida que con 2º armónico.</li> </ul>

**Tabla 3.1. Resumen de los efectos ocasionados por la irradiación de las muestras**

Por otra parte, se sabe que las matrices de Sol-Gel contribuyen a la no agregación del dopante debido a que reducen la movilidad de las moléculas y porque la presencia de grandes cantidades de solvente las mantiene alejadas unas de otras [5].

En general, los resultados de la irradiación exhiben dos comportamientos distintos que parecen estar presentes en la mayoría de los casos: la fotodegradación, de la cual hablaremos adelante y el incremento inicial de las intensidades. Estos son dos mecanismos de naturaleza distinta que actúan simultáneamente y compiten entre sí durante la exposición de la muestras al láser; al final de la irradiación la degradación termina imponiéndose y en ocasiones, no permite siquiera que se manifieste un incremento.

Analicemos primero los efectos del segundo armónico sobre la muestra de alta concentración. Esta irradiación produce un incremento de ambas emisiones, pero es mayor en la emisión asociada a los agregados del colorante. Esto nos indica que si bien la irradiación está disociando polímeros, el número de éstos también se incrementa, lo cual puede explicarse considerando que los agregados de la muestra *R1* son de orden muy grande y el efecto primero de la separación de tales cúmulos es la creación de un número mayor de agregados de orden menor que los iniciales, pero que emiten también en los 600 nm. En otras palabras, esta irradiación incrementa la emisión de agregados como resultado del fraccionamiento de cúmulos grandes de moléculas de rodamina.

En el caso de la muestra de baja concentración sucede lo contrario: la disociación de agregados tiene el efecto de incrementar aún más el número de moléculas aisladas que el de agregados de orden menor, lo cual se manifiesta a través de un incremento en la emisión en 560 nm. Esto nos indica que además de estar en menor proporción, los agregados de la muestra de baja concentración son también de orden inferior a los de la muestra *R1*, de tal forma que al separarlos obtenemos polímeros de orden pequeño (trímeros, dímeros y monómeros) que tienen su contribución principal a la emisión monomérica en 560 nm.

Aunque no lo hemos mencionado en forma explícita, estas afirmaciones suponen que esta irradiación afecta en forma distinta a los agregados y monómeros; y más aún, podemos afirmar que el empleo de segundo armónico de láser de YAG: Nd tiene su principal efecto sobre los agregados en las dos muestras estudiadas.

En la irradiación con el tercer armónico es necesario considerar que los fotones son de mayor energía y por ello el efecto sobre las moléculas del colorante es mayor. Puede observarse claramente en las gráficas que los decrementos suceden a dosis mucho más cortas en relación con segundo armónico. En el caso de la muestra con alta concentración, el decremento de las intensidades es tan rápido que al excitar en 350 nm no se observa incremento inicial en ninguna de las dos emisiones y excitando en 392 nm es muy pobre. En términos de los dos mecanismos mencionados, podemos decir que para esta muestra, la fotodegradación no da oportunidad a la disociación de agregados de incrementar el número de moléculas, provocando así el decremento inmediato de las emisiones.

En la muestra R2 se observa también una degradación muy rápida de las emisiones con relación a la irradiación anterior, pero en este caso se tiene un incremento inicial en todas las emisiones. Esto muestra que el 3<sup>er</sup> armónico también produce disociación de agregados que incrementan la emisión y en este caso tal mecanismo no se anula inmediatamente, a diferencia de la muestra anterior. Observemos que en ambos casos esta irradiación afecta en forma similar a las emisiones, lo cual nos hace suponer que el 3<sup>er</sup> armónico tiene un efecto similar tanto en los monómeros como en los agregados del colorante.

Analicemos ahora el mecanismo que produce una disminución en las intensidades. Como se muestra en todas las gráficas existe un decremento común cuando la dosis de energía acumulada es muy grande, en otras palabras, las muestras están sufriendo un proceso de *fotodegradación* que tiene como consecuencia la disminución de la emisión. Esto nos indica que necesariamente el número de moléculas fluorescentes en las muestras se está reduciendo.

Este proceso de disminución de las moléculas luminiscentes ha sido estudiado varias veces tanto en soluciones como en distintas matrices orgánicas [1.7.21], sin embargo hasta el momento no se ha podido dar una explicación convincente de los mecanismos que inhiben la fluorescencia.

Se han manejado diferentes hipótesis en torno a este tema; originalmente se pensaba en que la diferencia de energías entre la radiación absorbida y la emitida por una molécula, cedida a la red en forma de calor, es justamente la responsable de que las moléculas orgánicas en los geles se pierdan, pues como ya mencionamos, los colorantes tienen poca estabilidad térmica. Como la destrucción de moléculas orgánicas vía un calentamiento involucra entre otras cosas el rompimiento de los enlaces dobles, los daños sufridos por el colorante son irreversibles.

En experimentos posteriores, hemos podido constatar como el daño provocado por irradiación en las muestras dopadas no sólo con Rh6G sino con otros colorantes láser como RhB, parece lentamente entrar en una fase de recuperación. Se ha observado que en algunos casos las muestras llegan a recuperar hasta el 70 % de su emisión original después de estar algunos meses sin exposición a luz.

Este resultados nos obligan a desechar la idea de una pérdida irreparable por calentamiento; y además nos indica que las moléculas del colorante están presentes en el gel aún cuando éstas no contribuyan a la fluorescencia. El decaimiento de la emisión en la muestra es entonces un proceso no de eliminación, sino de desactivación de moléculas que pueden eventualmente volver a activarse y contribuir nuevamente a la emisión.

Si las moléculas nos son destruidas, tenemos que pensar entonces en cuál es el proceso (necesariamente reversible) que sufren las moléculas al dejar de emitir. Una posibilidad es la existencia de algunos estados triplete de muy larga vida, que al saturar su población, inhiben totalmente la absorción de otros fotones. Durante el tiempo de recuperación los electrones regresan nuevamente al estado base reactivando las propiedades luminiscentes de la muestra. Hasta ahora sin embargo, se conoce que el tiempo de decaimiento de los estados triplete es del orden de  $\mu\text{seg}$ . razón por lo cual es difícil pensar en la existencia de estados con un tiempo de vida de semanas o meses.

Otra posibilidad está en considerar que los cambios sufridos por las moléculas son de tipo químico. Se sabe que si la Rh6G experimenta la modificación del grupo metoxilo pierde sus propiedades fluorescentes particulares, así que tal cambio químico daría lugar a una modificación de la luminiscencia en colorante. Hasta ahora no hemos considerado la posible influencia de las reacciones del proceso Sol-Gel sobre la estructura molecular de los colorantes. Es posible que la radiación láser interactúe con algunas de las sustancias secundarias de la polimerización de la matriz y estas a su vez reaccionen con la rodamina modificando su estructura molecular.

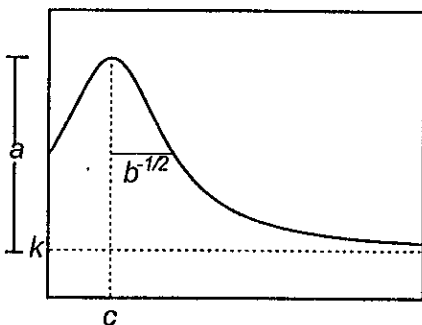
Todas esta hipótesis nos sugieren la dirección de algunas líneas de trabajo encaminadas a dar explicación de este proceso de desactivación y recuperación de las muestras orgánicas dopadas con colorantes. Por el momento la intención de esta trabajo es hacer una descripción detallada de la forma en que sucede tal fotodegradación en el caso específico de la Rh6G en este tipo de geles.

#### 3.1.4 Ajuste de algunas gráficas.

La presente sección tiene la intención de mostrar los ajustes realizados a algunas de las gráficas mostradas en la sección 3.1.2. Como se ha observado en la mayoría de las gráficas existe un valor óptimo de la dosis para el cual se tiene un máximo de intensidad (incremento inicial), por esta razón el ajuste se ha realizado con funciones lorenzianas de la forma

$$I(x) = \frac{a}{1 + b(x - c)^2} + k$$

donde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $k$  son los parámetros de ajuste.

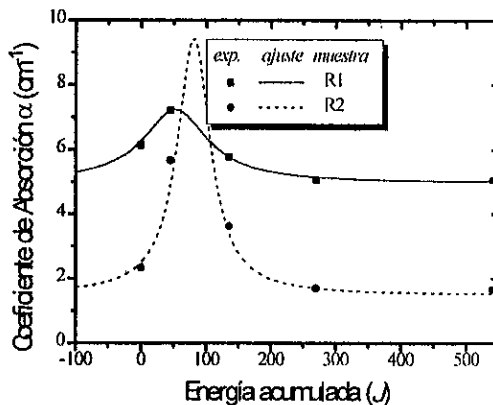


Analizando la función se observa que la intensidad máxima está localizada en  $c$  y vale exactamente  $a$ . El parámetro  $b$  está asociado con la anchura de la curva; y  $k$  es el valor al cual tiende la función en infinito.

Figura 3.3. Gráfica de la función lorenciana.

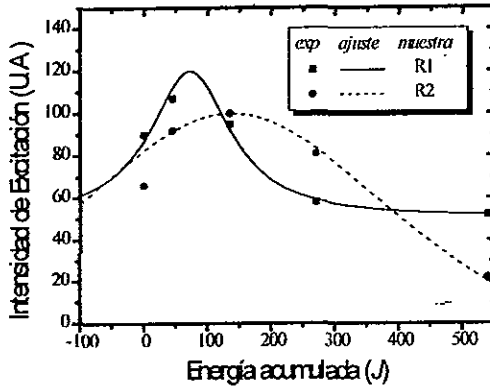
Mostraremos primero los ajustes realizados a los datos del 2º armónico. La gráfica 3.1.27 muestra la absorción óptica; la gráfica 3.1.28 la excitación; y la gráfica 3.1.29 los ajustes a la emisión.

Parámetros	
<b>R1</b>	
banda de 350 nm	
a:	$2.24 \text{ cm}^{-1}$
b:	$2.8 \times 10^{-4}$
c:	52.1
k:	$5 \text{ cm}^{-1}$
<b>R2</b>	
banda de 510 nm	
a:	$8 \text{ cm}^{-1}$
b:	$1.08 \times 10^{-3}$
c:	80.5
k:	$1.5 \text{ cm}^{-1}$



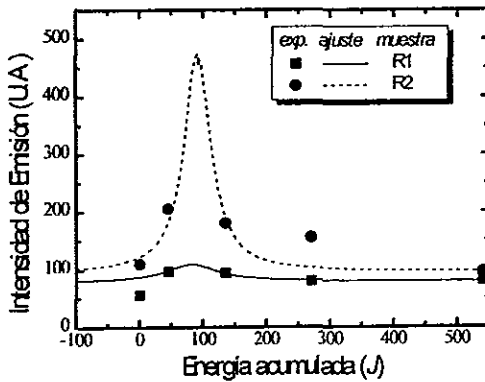
Gráfica 3.1.27. Ajuste del decaimiento de la absorción óptica al irradiar con 2º armónico.





Parámetros:	
<b>R1</b>	
Banda de 510 nm	
$\lambda_{obs} = 595 \text{ nm}$	
a: 70 u.a.	
b: $4.2 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-2}$	
c: 460 nm	
k: 50 u.a.	
<b>R2</b>	
Banda de 360 nm	
$\lambda_{obs} = 560 \text{ nm}$	
a: 150 u.a.	
b: $1.7 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$	
c: 870 nm	
k: -50 u.a.	

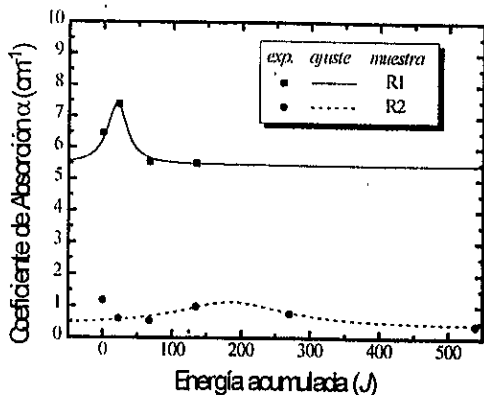
Gráfica 3.1.28. Ajuste de la evolución de la excitación al irradiar con 2º armónico.



Parámetros:	
<b>R1</b>	
banda de 560 nm	
$\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$	
a: 30 u.a.	
b: $1 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$	
c: 520 nm	
k: 79 u.a.	
<b>R2</b>	
banda 560 nm	
$\lambda_{exc} = 392 \text{ nm}$	
a: 380 u.a.	
b: $4 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$	
c: 580 nm	
k: 96 u.a.	

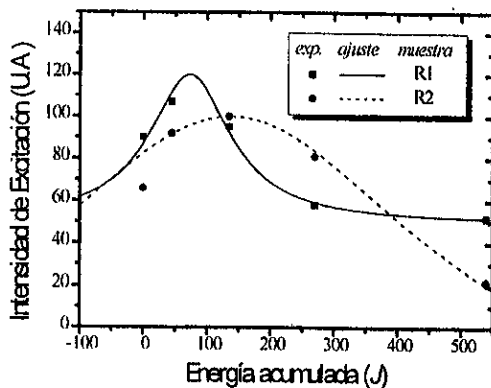
Gráfica 3.1.29. Ajuste de la evolución de la emisión al irradiar con 2º armónico.

Por último presentamos los ajustes realizados a los datos obtenidos con la irradiación del 3<sup>er</sup> armónico. La gráfica 3.1.30 muestra el ajuste a la absorción óptica; la gráfica 3.1.31 a la excitación y la gráfica 3.1.32 a la emisión.



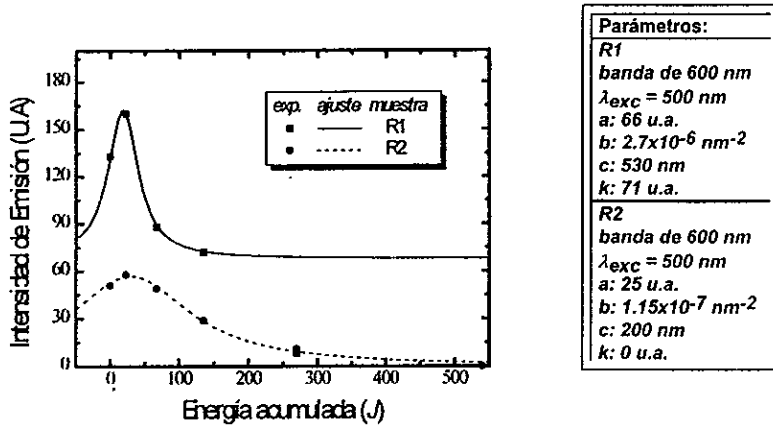
Parámetros:	
<b>R1</b>	
banda de 400 nm	
$\lambda_{\text{obs}} = 560 \text{ nm}$	
a: 66 u.a.	
b: $2.7 \times 10^{-6} \text{ nm}^{-2}$	
c: 530 nm	
k: 71 u.a.	
<b>R2</b>	
banda 360 nm	
$\lambda_{\text{obs}} = 595 \text{ nm}$	
a: 25 u.a.	
b: $1.15 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$	
c: 200 nm	
k: 0 u.a.	

Gráfica 3.1.30. Ajuste de la evolución de la absorción óptica al irradiar con 3<sup>er</sup> armónico.



Parámetros:	
<b>R1</b>	
Banda de 510 nm	
a: $2 \text{ cm}^{-1}$	
b: $1 \times 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$	
c: 370 nm	
k: $5.45 \text{ cm}^{-1}$	
<b>R2</b>	
banda de 510 nm	
a: $0.75 \text{ cm}^{-1}$	
b: $3 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-2}$	
c: 3500 nm	
k: $0.38 \text{ cm}^{-1}$	

Gráfica 3.1.31. Ajuste de la evolución de la excitación al irradiar con 3<sup>er</sup> armónico.



Gráfica 3.132. Ajuste del decaimiento en la emisión al irradiar con 3ª armónico.

### 3.2 Geles dopados con $\text{Eu}^{2+}$ .

Antes de atender a los tratamientos térmicos iniciaremos la exposición de los resultados con el estudio de la luminiscencia de estos geles. Para este fin utilizamos los espectros obtenidos de las muestras después del tratamiento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; que como veremos posteriormente, son en los que mejor se observa la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$ .

#### 3.2.1 Luminiscencia.

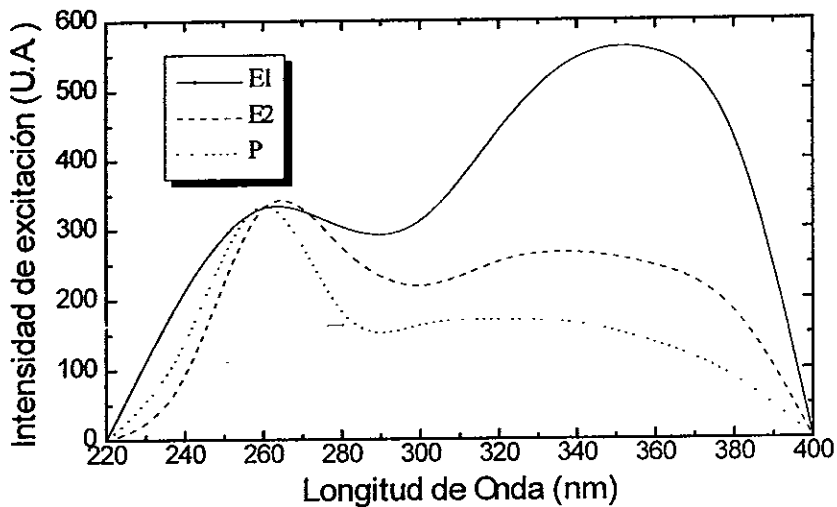
Como habíamos mencionado en el capítulo anterior, el punto de partida de nuestro estudio es la suposición de que el comportamiento del europio divalente en estos geles es similar a lo que sucede en algunos cristales. Con esto se decidió excitar la impureza directamente en los  $350\text{ nm}$ , lo que produce la emisión azul característica del  $\text{Eu}^{2+}$  centrada en los  $450\text{ nm}$ . La gráfica 3.2.1 muestra el espectro de excitación obtenido al observar esta emisión. Recordamos que E1, E2 y P son los nombres de las dos muestras con  $\text{Eu}^{2+}$  y la muestra pura respectivamente.

Observamos que en las muestras con  $\text{Eu}^{2+}$  además de la banda de excitación de  $360\text{ nm}$  propia de la impureza, se tiene otra contribución centrada en  $260\text{ nm}$ . En la muestra pura (P) se observa también la presencia de esta banda y notamos que es de mayor intensidad que la de  $360\text{ nm}$ . Esto nos induce a pensar que esta banda corresponde a una región de excitación propia de la matriz de  $\text{SiO}_2$ , la cual también tiene una emisión azul similar a la de  $\text{Eu}^{2+}$  [17].

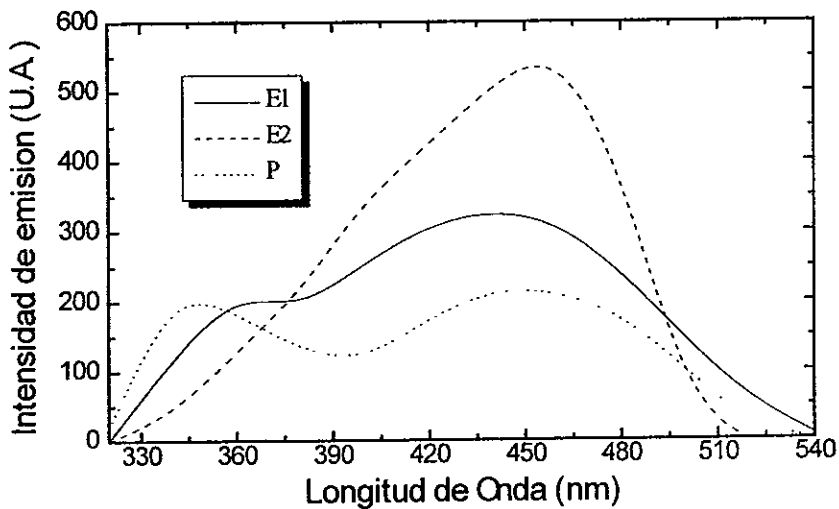
En otras palabras, la emisión azul de los geles con  $\text{Eu}^{2+}$  proviene de dos contribuciones importantes: una excitando directamente la impureza en  $360\text{ nm}$ ; y la otra excitando la matriz en los  $260\text{ nm}$ .

Como mencionamos en el primer capítulo, la presencia de un campo cristalino intenso en el sólido que contiene las impurezas de europio divalente, tiene como consecuencia el desdoblamiento del estado excitado de la impureza y con ello la aparición de dos bandas en el espectro de excitación. La existencia de una sola banda de excitación propia del  $\text{Eu}^{2+}$  (centrada en  $360\text{ nm}$ ) nos indica la existencia de un  $10Dq$  bajo y con ello un campo cristalino de poca intensidad.

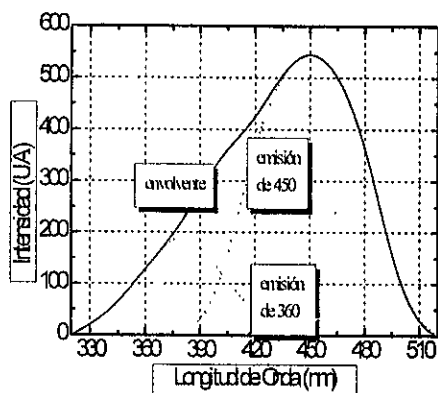
Para observar las emisiones que se producen al excitar en las dos regiones mencionadas se toman los espectros de emisión excitando en  $260$  y  $350\text{ nm}$ . La gráfica 3.2.2 y 3.2.3 muestran los resultados obtenidos de ambos espectros respectivamente.



Gráfica 3.2.1. Espectro de excitación ( $\lambda_{obs} = 450 \text{ nm}$ ).



Gráfica 3.2.2. Espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$ ) de las muestras estudiadas.



**Figura 3.3.** Componentes de la emisión de la muestra E2.

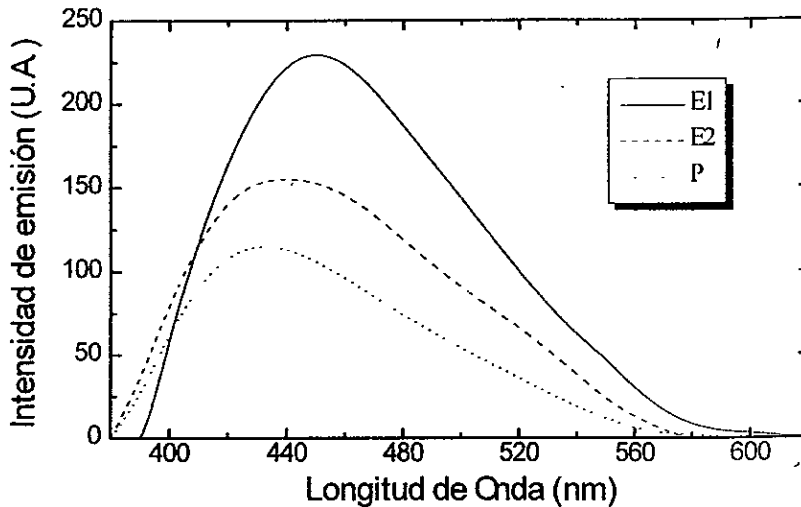
Como se observa en la gráfica 3.2.2 al excitar en 260 nm se obtienen dos emisiones; la primera alrededor de los 360 nm y la segunda en 450 nm. Tanto en la muestra E1 como en la P se observa claramente la existencia de estas dos emisiones, aún cuando en la primera parece haber sólo una componente: la asimetría en la emisión de la muestra E2 nos indica que lo que sucede es que ambas bandas están traslapadas de tal forma que la superposición de intensidades dan la apariencia de ser sólo una banda. La figura 3.3 muestra esquemáticamente la deconvolución en las dos emisiones que la componen.

La segunda emisión alrededor de los 450 nm, es justamente la emisión azul a la que hacíamos referencia, se observa que aparece tanto en las muestras dopadas como en la pura; sin embargo en las muestras con europio esta emisión es considerablemente mayor. Esto es de esperarse si se toma en cuenta que además de la emisión azul propia de la matriz de  $\text{SiO}_2$ , se tiene la contribución fuerte del  $\text{Eu}^{2+}$  que como hemos visto emite en esta región.

La emisión de 360 nm se observa de un tamaño similar tanto en las muestras con europio como en la pura; notamos además que en esta última es de la misma intensidad que la emisión azul. Esto nos indica claramente que la banda de 360 nm es una emisión propia de la matriz, ya que de no ser así esperaríamos un comportamiento distinto de esta banda en las muestras no dopadas y dopadas.

Notemos además que de acuerdo con la gráfica 3.2.1 la emisión de 360 nm está dentro de la región de excitación del ion de europio, lo cual trae como consecuencia que parte de esta emisión propia de la matriz, sea utilizada para excitar a la impureza; es decir, cuando se excita al gel en 260 nm, la matriz produce una emisión en los 360 nm que a su vez excita al  $\text{Eu}^{2+}$ . Dicho proceso es conocido como *transferencia de energía* entre la matriz y la impureza.

La emisión azul producida al excitar en 350 nm se muestra en el último de los espectros de emisión en la gráfica 3.2.3. En éste se distingue una única emisión al rededor de los 450 nm. Al igual que en la gráfica 3.2.2 se observa que esta banda es considerablemente más intensa en las muestras dopadas; así que nuevamente confirmamos que *la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$  en las muestras incrementa la emisión azul del gel de  $\text{SiO}_2$ .*



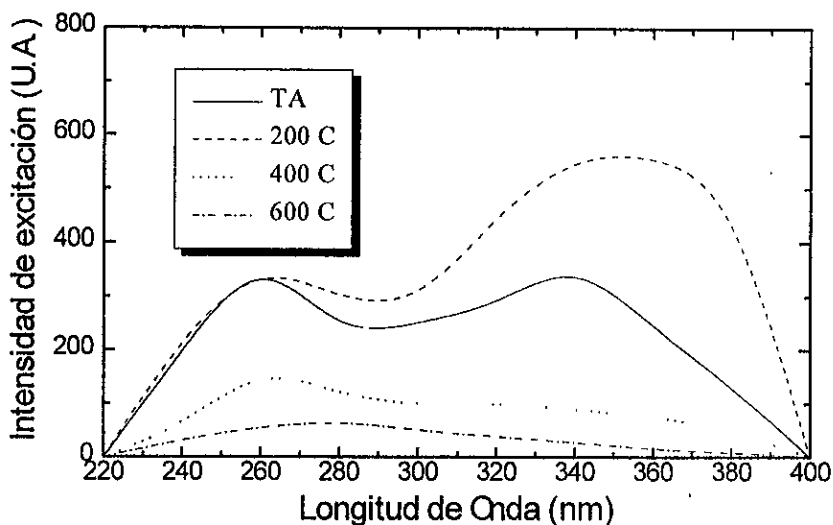
Gráfica 3.2.3. Espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ).

### 3.2.2 Efectos de los tratamientos térmicos.

Una vez conocida la luminiscencia de los geles con  $\text{Eu}^{2+}$ , mostraremos el efecto que los tratamientos térmicos tuvieron sobre las muestras estudiadas. Haremos la exposición en forma distinta a como se presentaron los primeros espectros; esta vez mostraremos los resultados de las muestras por separado, de esta forma se puede observar el efecto individual sobre cada uno de los geles.

Iniciaremos con las muestras dopadas. Primero analizaremos la muestra *E1* que es la de menor concentración de europio. La gráfica 3.2.4 muestra los espectros de excitación observando en 450 nm después de cada tratamiento térmico<sup>⊕</sup>.

<sup>⊕</sup> Recordemos que TA son los resultados iniciales, 200 después del tratamiento a 200 °C, etc.



**Gráfica 3.2.4.** Variación del espectros de excitación ( $\lambda_{\text{obs}} = 450$ ) con los tratamientos térmicos a distintas temperatura. Muestra E1.

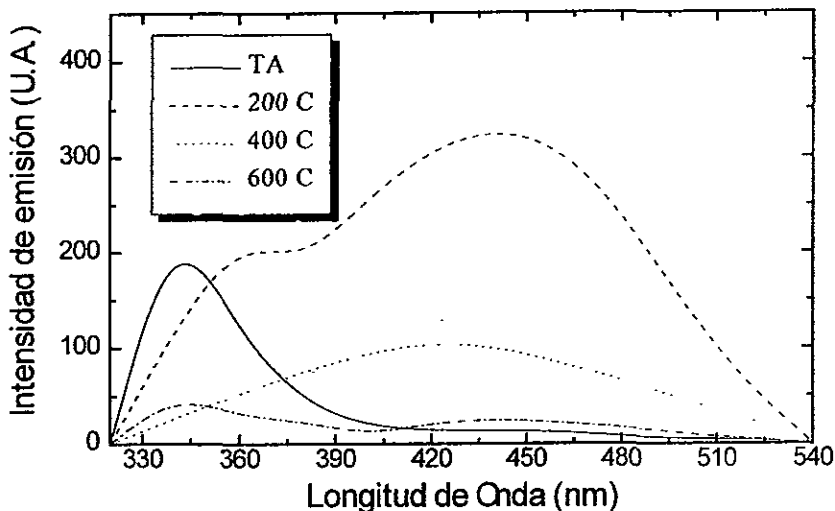
En esta gráfica podemos observar que los máximos de excitación localizados en 260 y 360 nm están presentes durante todo el tratamiento. Sin embargo se puede apreciar que su comportamiento es distinto. Como mencionamos en la sección anterior, la banda de excitación de 360 nm, que se incrementa debido a la excitación directa del  $\text{Eu}^{2+}$ , muestra un aumento considerable después del tratamiento térmico a 200 °C. Notamos que la banda de 260 nm, que asociamos como una excitación propia de la matriz, permanece prácticamente sin modificar su intensidad. Esto nos indica que el primer tratamiento térmico tiene su efecto principal sobre la impureza y no sobre su contenedor.

Se puede observar que los tratamientos restantes a 400 y 600 °C, reducen la intensidad de excitación del espectro en general. La intensidad de la banda de 260 nm, que antes permaneció sin alteración, disminuye con el último tratamiento. A diferencia de lo que sucedió a 200 °C, la intensidad de ambas bandas disminuye en forma similar, lo cual nos indica que las temperaturas empleadas en los últimos dos tratamientos afectan al gel en su conjunto.

Pasamos ahora los espectros de emisión; el primero de ellos, cuando excitamos en los 260 nm se muestra en la gráfica 3.2.5. Notamos a 200 °C la existencia de las dos emisiones antes mencionadas: la emisión de 350 nm asociada a la matriz y la emisión azul con contribuciones tanto del silíce como de la impureza divalente. Sin embargo, después



del tratamiento a 400 °C parece que ambas bandas se colapsan dando la apariencia de una sola banda.

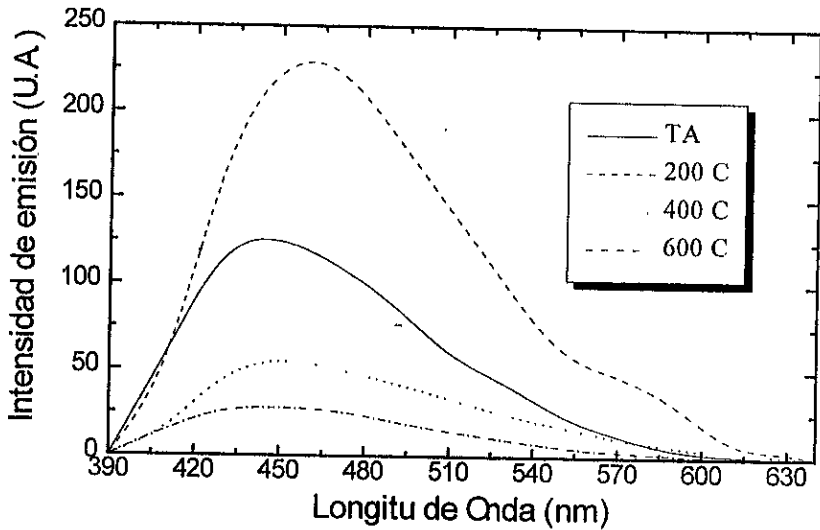


**Gráfica 3.2.5.** Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra E1.

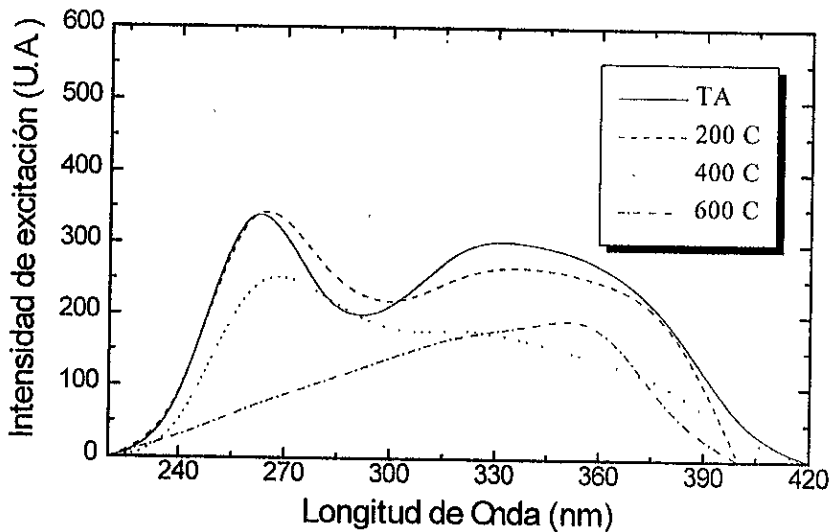
Se puede observar también que a 200 °C se incrementa considerablemente la emisión de los 450 nm, la cual a TA parecía no existir. La emisión de los 360 nm tiene un cambio muy pequeño durante este primer tratamiento.

En la gráfica 3.2.6 se muestra el comportamiento de la emisión azul al excitar en 360 nm; notamos nuevamente un fuerte incremento de la intensidad de emisión a 200 °C. Observamos también que los últimos dos tratamientos térmicos disminuyen la emisión en forma considerable.

Comenzaremos ahora la presentación de los espectros de la segunda muestra dopada. La muestra E2 como ya mencionamos, tiene una concentración menor de europio que la anterior.

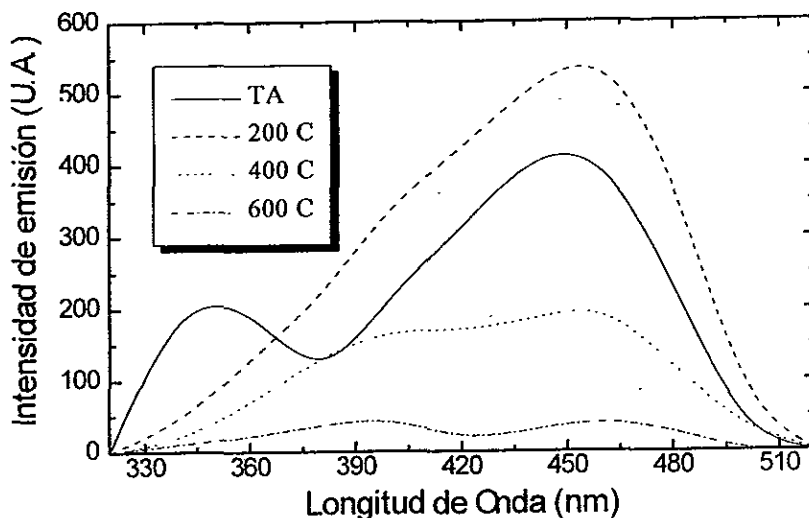


Gráfica 3.2.6. Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra E1.



Gráfica 3.2.7. Variación del espectro de excitación ( $\lambda_{obs} = 450 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra E2.

La gráfica 3.2,7 muestra los espectros de excitación obtenidos para esta muestra. Podemos observar claramente la presencia de las bandas de 260 y 360 nm a lo largo de todos los tratamientos térmicos. Notamos también que la disminución de la intensidad de excitación en los tratamientos a 400 y 600 °C no es tan drástica como lo fue para la muestra anterior. Observamos además que después del último tratamiento la banda de 260 nm disminuye en mayor proporción que la de 360 nm.

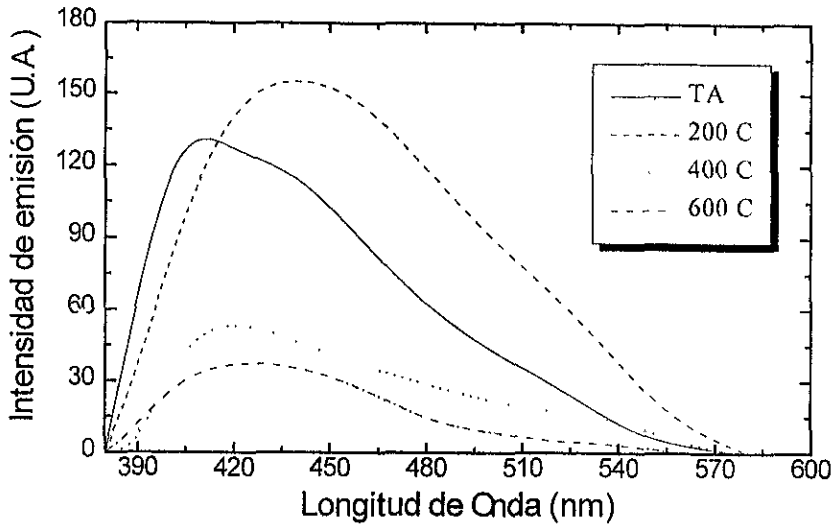


**Gráfica 3.2.8.** Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra E2.

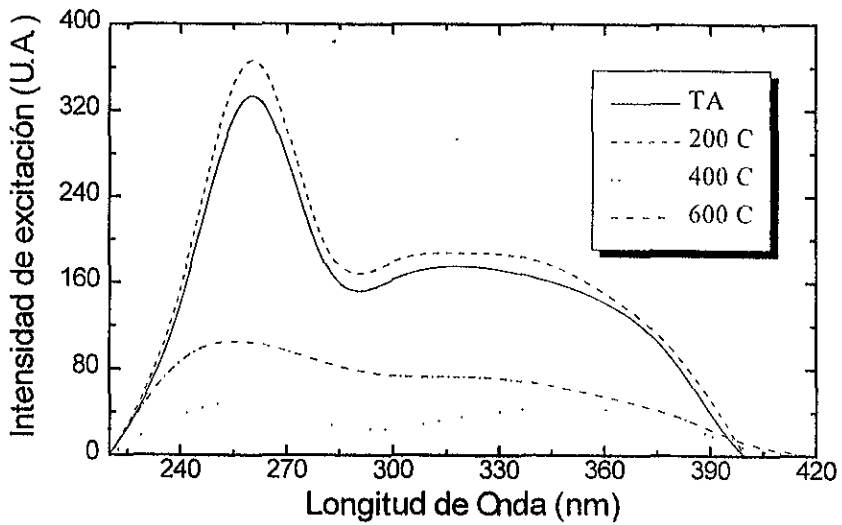
La gráfica 3.2.8 muestra los espectros de emisión al excitar en 260 nm; notamos nuevamente la presencia de las dos emisiones en 350 y 450 nm, así como un ligero incremento de esta última a 200 °C.

Por último la gráfica 3.2.9. muestra los espectros de emisión excitando en 360 nm. Se puede observar que de forma similar a como sucedió con la muestra anterior, la emisión azul se incrementa a 200 °C y las señales decrecen con los tratamientos a 400 y 600 °C.

Mostramos ahora los resultados obtenidos con la muestra pura. Iniciamos con el espectro de excitación observando la emisión azul en 450 nm mostrado en la gráfica 3.2.10. Notamos nuevamente al presencia de las dos bandas de excitación centradas en 260 y 360 nm pero a diferencia de lo sucedido con las muestras dopadas donde ambas eran de tamaño similar, ésta última es de una intensidad considerablemente menor.



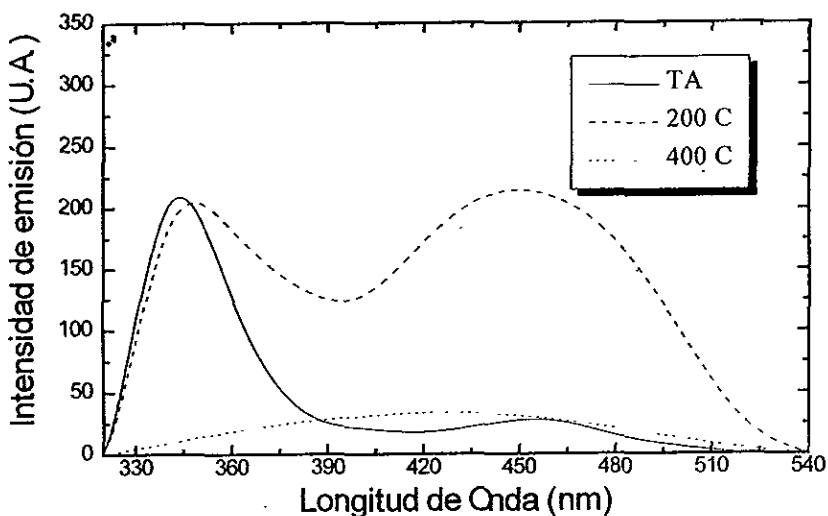
Gráfica 3.2.9. Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra E2.



Gráfica 3.2.10. Variación del espectro de excitación ( $\lambda_{obs} = 450 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra P.

El tratamiento térmico a 200 °C afecta poco a ambas bandas y notamos además que la relación de intensidades entre estas dos no cambia. Para las muestras con  $\text{Eu}^{2+}$  la banda de 360 nm tenía un incremento mucho mayor que la de 260 nm; por el contrario, en la muestra pura notamos que ambas bandas sufren una alteración mínima y en la misma proporción.

Este resultado está de acuerdo con la hipótesis de que la banda de 360 nm tiene una contribución fuerte por la presencia de europio en el gel y que es justamente ésta la que se ve incrementada con el tratamiento térmico a 200 °C y no la contribución propia de la matriz.

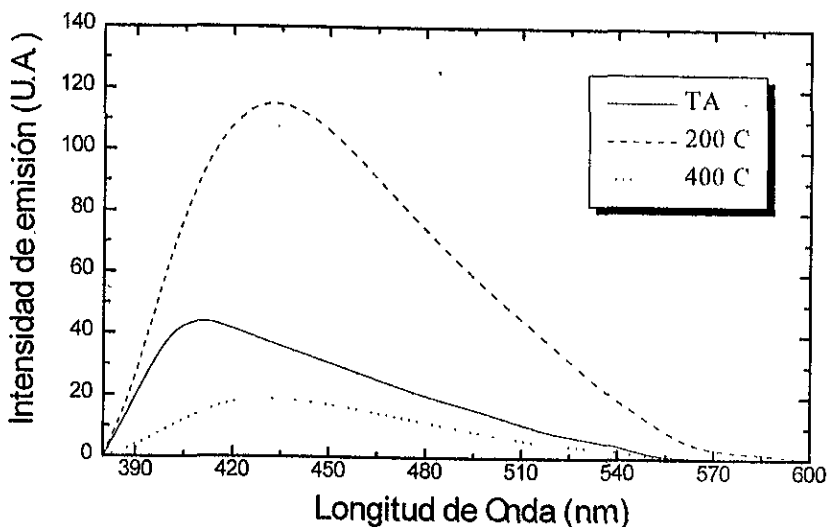


**Gráfica 3.2.11.** Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 260 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra P.

La gráfica 3.2.11 muestra la emisión del gel puro al excitar en 260 nm. Notamos que después del primer tratamiento térmico al igual que con las muestras dopadas existe un incremento de la emisión azul, lo cual nos indica que este incremento en las muestras con europio tiene también una contribución importante de la matriz de sílice.

Se puede observar que tanto la emisión de 360 como la de 450 disminuyen considerablemente su intensidad después del tratamiento a 400 °C; nótese que para esta muestra no existen resultados a 600 °C, ya que la señal se perdió después de este último tratamiento.

Por último presentamos la gráfica 3.2.12 que muestra la emisión de 450 nm al ser excitada en 360 nm. Se puede observar que al igual que en el anterior, la emisión se incrementa a 200 °C y decae con los tratamientos posteriores.



Gráfica 3.2.12. Variación del espectro de emisión ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ) con los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestra P.

### 3.2.3. Discusión global de resultados.

En esta sección se hará un análisis de los principales resultados obtenidos del experimento. Iniciaremos con el estudio de la luminiscencia en los geles con  $\text{Eu}^{2+}$ .

En el espectro de excitación se pueden observar la presencia de dos bandas centradas en 280 y 350 nm tanto en las muestras dopadas como en la pura. Como se mencionó la banda de excitación de 350 nm tiene una intensidad que en su mayor parte es producida por la impureza de europio, mientras que la banda de 280 nm es una región de excitación propia de la matriz de sílice.

Tenemos también dos emisiones importantes en 360 y 450 nm; la segunda está presente en ambos tipos de muestras y es de mayor intensidad en los geles dopados debido a la contribución de  $\text{Eu}^{2+}$ ; mientras que la primera está asociada exclusivamente a la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

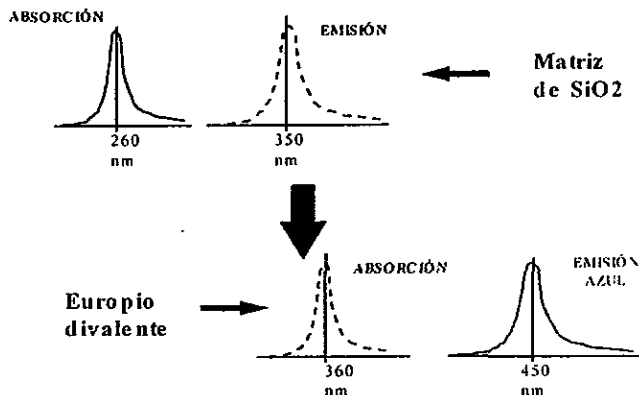


Figura 3.4. Proceso de transferencia de energía entre la matriz de sílice y el  $\text{Eu}^{2+}$ .

De aquí se deduce la existencia de un proceso de transferencia de energía entre el contenedor de  $\text{SiO}_2$  y la impureza. Por un lado la matriz absorbe en su mayoría fotones de la región cercana a los 280 nm y emite tanto en 360 como 450 nm. Como la primera emisión se traslapa con la región de excitación del  $\text{Eu}^{2+}$ , los fotones emitidos por la matriz son reabsorbidos por la impureza, la cual también emite en el azul. La figura 3.4 ilustra este mecanismo.

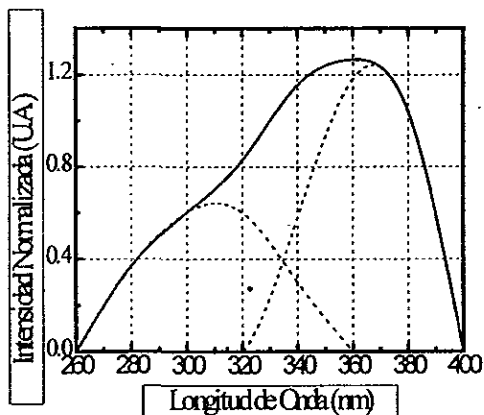


Figura 3.5. Intensidad de excitación debida solo al  $\text{Eu}^{2+}$  de la muestra E1.

De estos resultados podemos también observar la presencia de una sola banda de excitación asociada al europio divalente. Para asegurarnos que es así, la figura 3.5 muestra únicamente la contribución del  $\text{Eu}^{2+}$  a la banda de excitación de 350 nm: que se obtiene substrayendo la componente de la matriz dada por el espectro tomado a la muestra pura. Para realizar esta operación se normalizan primero ambas intensidades respecto al banda de 280 nm.

Como habíamos visto anteriormente tratándose de bandas tan anchas como éstas, una excitación puede estar compuesta por dos de menor tamaño tan próximas que se traslapan y cuya envolvente tiene un aspecto que las hace parecer una sola. Realizando una deconvolución adecuada podemos observar que estas dos componentes están centradas en 307 y 367 nm, valores con los cuales podemos calcular un  $10Dq$  igual a  $5\,293\text{ cm}^{-1}$ . Para el NaCl en el cual el europio está en una simetría octahedral, se ha reportado un  $10Dq = 12\,849\text{ cm}^{-1}$  [2] que es un valor mucho más grande al obtenido en nuestro caso.

Si suponemos simetría tetrahedral para el  $\text{Eu}^{2+}$  en los geles, la proporción de primeros vecinos respecto a la simetría octahedral es 4/9. Por lo tanto, esperaríamos que

$$10Dq = \frac{4}{9}(10Dq)_{\text{NaCl}} = \frac{4}{9}(12849) \approx 577\text{ cm}^{-1}$$

que es muy próximo a nuestro valor obtenido. Por lo tanto podemos concluir que el europio en los geles de  $\text{SiO}_2$  se encuentra en sitios con simetría tetrahedral.

De los resultados obtenidos con los tratamiento térmicos, se puede observar que el realizado a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  incrementa considerablemente la intensidad de todas las bandas asociados al  $\text{Eu}^{2+}$ . Para ver esto en forma más clara presentamos las intensidades máximas medidas en cada uno de espectros originales; las tablas siguientes muestran tales resultados.

Iniciamos con la excitación. La tabla 2.1 muestra las intensidades de la banda de 260 nm; y la tabla 2.2 las intensidades de la banda de 360 nm.

Muestras →	<i>E1</i> (± 8.3)	<i>E2</i> (± 5.6)	<i>P</i> (± 5.6)
TA	325.0	333.3	333.3
200	325.0	338.9	366.7
400	141.7	250.0	105.6
600	58.3	83.3	50.0

Tabla 2.1. Máximos de intensidad de la banda de excitación en 260 nm.

Muestras →	<i>E1</i> (± 8.3)	<i>E2</i> (± 5.6)	<i>P</i> (± 5.6)
TA	333.3	300.0	166.7
200	558.3	266.7	188.9
400	83.3	166.7	72.2
600	25	188.9	44.4

Tabla 2.2. Intensidades máximas de la banda de excitación en 360 nm.



Por último la tabla 2.3 muestra las intensidades de la emisión azul en 450 nm.

Muestras →	<i>E1</i> ( ± 3.4 )	<i>E2</i> ( ± 2.2 )	<i>P</i> ( ± 1.7 )
TA	124.1	131.1	43.3
200	224.1	155.6	115.0
400	51.7	533.3	18.3
600	27.6	37.8	—

Tabla 2.3. Intensidades máximas de la emisión azul en 450 nm.

De la última tabla se puede observar claramente que la emisión azul de la muestra pura se incrementa después del tratamiento térmico de 200 °C. Como hemos mencionado antes, el aumento de las intensidades de emisión reflejan un incremento en el número de moléculas activas en la muestra, con lo cual podemos asegurar que este primer tratamiento estimula la formación de especies luminiscentes en el sílice, probablemente del tipo OH [17].

Al incrementar la emisión de la matriz el proceso de transferencia de energía se ve reforzado y las moléculas de  $\text{Eu}^{2+}$  son excitadas con una cantidad mayor de fotones, lo que produce un incremento en la emisión de las muestras dopadas.

Los tratamientos térmicos posteriores decremantan el emisión de la muestra pura, lo cual indica que se están perdiendo moléculas luminiscentes en la matriz. Durante el calentamiento a temperaturas superiores a los 200 °C se observó que las muestras perdían su transparencia y tomaban un tono café claro; conforme se incrementó nuevamente la temperatura en los tratamientos finales las muestras recuperaban gradualmente su color original. Esto nos indica que la parte orgánica que da origen a la fluorescencia del gel se descompone a temperaturas mayores de 400 °C, se transforma posteriormente en  $\text{CO}_2$  y abandona la muestra por evaporación; el cambio de el color es resultado de la oxidación del carbono.

Al disminuir la emisión de la matriz el proceso de transferencia de energía se ve afectado y con ello la emisión del europio también disminuye. Después del tratamiento térmico a 600 °C observamos que la emisión de la muestra pura ha sido totalmente destruida y la emisión azul aún mostrada en las muestras con impurezas corresponde a la emisión que produce la excitación directa del  $\text{Eu}^{2+}$ . De aquí podemos ver claramente *como la mayor contribución a la emisión azul de las muestra dopadas es debida al proceso de transferencia de energía y como el tratamiento térmico no afecta en forma directa a la luminiscencia de los iones de europio sino de la matriz de  $\text{SiO}_2$  que los contiene.*

## CONCLUSIONES.

A continuación mostraremos las conclusiones por separado obtenidas a partir de nuestro estudio con Rh6G y  $\text{Eu}^{2+}$ .

### Geles con Rh6G.

r1. El análisis de absorción óptica de los geles dopados con Rh6G muestra la existencia de tres máximos: en 350, 400 y 510 nm. Estas longitudes de onda corresponden a la energía que absorben las moléculas del colorante para llegar a un estado excitado y producir emisión fluorescente

r2. Por su parte la luminiscencia muestra tres bandas de excitación centradas en 360, 400 y 520 las cuales coinciden con la bandas de absorción. Se obtiene dos emisiones centradas en 560 y 600 nm. La primera de ellas corresponde a la emisión molecular ampliamente conocida de la rodamina 6G y a la que hacen referencia comúnmente en la literatura. La otra emisión no reportada en la literatura, es una emisión que se presenta con mayor intensidad en las muestras de alta concentración. Tales bandas muestran que el proceso de fluorescencia de la rodamina en este tipo de muestra involucra al menos cinco estados de energía, cuatro excitados y el estado base.

r3. Resultados mostrados en diferentes artículos indican que a concentraciones mayores de  $10^{-4}$  M se presenta la agregación de moléculas del colorante. Esta observación aunada al hecho de que la emisión de 600 nm es mayor en las muestras de alta concentración, permiten vislumbrar la existencia una emisión fluorescente de los agregados de rodamina 6G en esta longitud de onda.

r4. Existen dos comportamientos claramente observados en la luminiscencia de las muestras al ser irradiadas con un láser de YAG:Nd. Uno de ellos es un incremento de las intensidades de emisión a dosis cortas de irradiación el cual involucra una activación de las moléculas del colorante; y el otro es el proceso de fotodegradación con un efecto contrario.

r5. Este primer mecanismo se puede explicarse en términos de la disociación de agregados producida por la irradiación. Antes de degradar las moléculas del colorante, la irradiación tiene como efecto inicial la separación de grandes agregados y con ello aumentar el número de especies luminiscentes en cada muestra; lo cual se manifiesta a través de incremento en la intensidad de emisión.

r6. Para el segundo mecanismo no existe hasta el momento una respuesta satisfactoria, pero es posible hacer una descripción de éste a partir de nuestros resultados. La degradación luminiscente se produce al irradiar las muestras en las regiones de absorción de las moléculas de la rodamina. Este es un proceso que involucra principalmente una

desactivación con una mínima destrucción de ellas, se manifiesta a dosis altas de irradiación y puede en algunos casos, anular completamente la emisión.

r7. La irradiación con el segundo y tercer armónico de láser de YAG: Nd da lugar a resultados distintos en la luminiscencia de las muestras. El segundo armónico tiene su principal efecto sobre los agregados de la rodamina 6G por esta razón las emisiones sufren un incremento inicial a dosis bajas. En las muestras de alta concentración favorece el incremento de la emisión en 600 nm y en las de baja concentración favorece la emisión de 560 nm.

r8. El tercer armónico tiene efectos más drásticos sobre las emisiones, puede también provocar un incremento inicial de las emisiones si tenemos muestras de baja concentración, pero en general la degradación se sucede en forma mucho más rápida afectando tanto a agregados como a monómeros.

#### *Geles con $\text{Eu}^{2+}$ .*

e1. El presente trabajo muestra primeramente que es posible el encapsulamiento del  $\text{Eu}^{2+}$  en un contenedor sólido, amorfo y de calidad óptica mediante la fabricación con el proceso Sol-Gel. Por el entorno acuoso en el que se realiza no es posible tener un buen control sobre la proporción de iones de europio que permanecen en forma divalente dentro de la muestra. No obstante, la cantidad de moléculas que permanecen como  $\text{Eu}^{2+}$  en estas muestras es lo suficientemente grande para permitir el estudio espectroscópico de este ion.

e2. La luminiscencia muestra la presencia de dos bandas de excitación centradas en 280 y 350 nm. Los espectros tomados a la muestra pura nos indican que esta primera banda corresponde a una región de excitación propia de la matriz de  $\text{SiO}_2$ ; de este análisis se obtiene además que la segunda banda se produce por la excitación directa del  $\text{Eu}^{2+}$ .

e3. Los espectros de emisión muestran dos bandas centradas en 360 y 450 nm; de las cuales la primera está exclusivamente asociada a la matriz de sílice y la segunda, llamada emisión azul, tiene una componente tanto del contenedor como del  $\text{Eu}^{2+}$ .

e4. Del resultado anterior se desprende la existencia de un proceso de transferencia de energía entre la matriz de  $\text{SiO}_2$  y las impurezas de  $\text{Eu}^{2+}$ . Al excitar en 280 nm el contenedor de sílice emite por fluorescencia alrededor de los 360 nm; estos fotones son a su vez reabsorbidos por los iones de europio para producir la emisión azul.

e5. A partir de la substracción adecuada de intensidades es posible tener una buena aproximación de la banda de excitación que producen exclusivamente los iones aislados de europio. La forma de esta banda exhibe la presencia de una sola componente que muestra la proximidad de las dos bandas excitación esperadas para el  $\text{Eu}^{2+}$ . esto indica que existe un

10Dq bajo ( $5293 \text{ cm}^{-1}$ ) y por consiguiente que las impurezas de europio en los geles de  $\text{SiO}_2$  se encuentran en un sitio de un campo cristalino débil con simetría tetrahedral.

e6. El tratamiento térmico a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  incrementa la emisión azul en de las muestras con europio. Este mismo incremento observado en la muestra pura nos indica que es la matriz de  $\text{SiO}_2$  la responsable de tal efecto, el cual puede deberse a la formación de moléculas OH en el gel. Al aumentar la fluorescencia del sílice se incrementa también la transferencia de energía y con ello la emisión del europio.

e7. Los tratamientos térmicos a temperaturas mayores producen la evaporación de estos grupos OH y por consiguiente la emisión de la matriz se extingue, terminándose también la transferencia de fotones a los iones de europio. Una vez que esto ha sucedido se puede comparar la contribución a la emisión azul del  $\text{Eu}^{2+}$  producida a través de la excitación directa y la contribución vía una transferencia de energía con la matriz: el resultando muestra claramente que la segunda es mayor.

## REFERENCIAS

- [ 1] Altman, Stone, Dunn and Nishida, *IEEE Phot. Tech. Lett.* Vol 3, 189 (1991)
- [ 2] Murrieta, Hernández and Rubio, *Kinam*, Vol 5, 75 (1983).
- [ 3] Schäfer, Drexhange, Hänsch and Ippen. "Dye Laser", Cap. 1.4 Berlin (1973)
- [ 4] Schäfer F.P. "Organic Dyes and Laser Technology", *Top. in Cur. Chem.*, Berlin, (1976).
- [ 5] Rentería Victor. "Incorporación de pigmentos orgánicos en matrices de sílice obtenidas por el procedimiento Sol-Gel", Tesis de Maestría UAM-I, (1994).
- [ 6] Griffiths "Color and constitution of organics molecules", Cap. 2, 3, 4. Academic Press, London (1973).
- [ 7] Altman, Stone, Nishida and Dunn, *Spie Conf. on Sol-Gel Optics II* (1990).
- [ 8] Jensen J. and Mackintosh A.R., "Rare Earth Magnetism", Oxford Science Publications Cap. 1 (1991).
- [ 9] Khon, W. and Sham, L., *J. Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [10] Freeman and Watson, *Phys. Rev.* 127, 2058 (1962).
- [11] Sugar and Spector, *Opt. Soc. Am.* 64, 1484 (1974).
- [12] Blasse, *Phys Stat Sol* 59b, K131 (1973).
- [13] Kobayasi, Mroczkowski, Owen and Brixner, *J. Lumin.* 21, 247 (1980).
- [14] Jeffrey B., George W. "Sol-Gel Science", Academic Press, Introducción. (1990)
- [15] García Macedo Jorge A. "Efectos de la radiación X en halogenuros alcalinos con impurezas divalentes", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias UNAM, (1981).
- [16] Reyes Esqueda Jorge A., "Estudio de los efectos producidos por la Irradiación Ionizante en las propiedades ópticas de monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y geles de SiO<sub>2</sub> dopados con rodamina B", Tesis de Licenciatura (1996).
- [17] García, Mondragón, Tellez, Campero and Castaño. *Mat. Chem and Phys* 41, 15 (1995).
- [18] Avnir D., Levy D. and Reisfeld R. *J. Phys. Chem.* 88, 5956 (1984).
- [19] Charlton, McKinnie, Menese and King. *J. Mod. Op.* 39, 1517 (1992)
- [20] Mc Kiernan, Yamanaka, Dunn and Zink. *J. Phys. Chem.* 94, 5652 (1990).
- [21] Chivisov A., and Slarnova T., *J. Photochem* , 8, 285 (1978).
- [22] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev.* 136, B864(1964).
- [23] McClure and Kiss, *J. Chem. Phys.* 39, 3251 (1963).
- [24] Todoroki S., Hirao K., Soga N. *J. Appl. Phys.* Vol 72, 12, (1992)
- [25] García J., Mondragón M.A., Maya O., Campero A., *J. Alloys and Comp* (1998)