



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"FOTOESTABILIDAD DE COUMARINA 540  
EN GELES DE  $\text{SiO}_2$  EXPUESTOS A UN  
LASER DE  $\text{Ar}^+$ ".

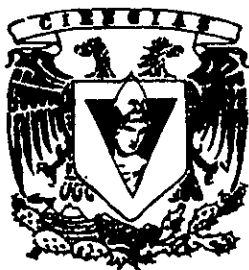
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

LAURA OLIVIA PALOMARES HERNANDEZ



DIRECTOR DE TESIS DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

DIVISION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



1998  
FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION ESCOLAR

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

267304



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: " Fotoestabilidad de Coumarina 540 en geles de SiO<sub>2</sub> expuestos a un láser de Ar<sup>+</sup> ".

realizado por PALOMARES HERNANDEZ LAURA OLIVIA

con número de cuenta 8821346-2 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	
Propietario	DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO
Propietario	DR. JESUS LEONARDO HEIRAS AGUIRRE
Propietario	DR. IGNACIO LUIS GARZON SOSA
Suplente	DR. MIGUEL ANGEL SOLIS ATALA
Suplente	M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

Consejo Departamental de Física  
DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## Agradecimientos

Agradezco especialmente al Dr. Jorge García Macedo por toda la asesoría, la dirección y sobre todo el apoyo en la realización de ésta investigación.

Agradezco a la Dra. Ma. Antonieta Mondragón la asesoría en cuanto a la utilización del láser

Agradezco a mis sinodales: Jesús Leonardo Heiras, Ignacio Luis Garzón, Miguel Angel Solís y Augusto Cabrera, por sus comentarios y observaciones en la revisión de éste trabajo

Agradezco al Dr. Emilio Salinas quien me regaló libros que me fueron de gran ayuda a lo largo de la carrera.

Agradezco a DGAPA la beca otorgada dentro del proyecto IN105196.

Agradezco a Fundación UNAM la beca de Iniciación a la Investigación, otorgada para la realización parcial de esta investigación.

# Índice

	<i>Página</i>
Presentación .....	2
<b>Capítulo 1: Introducción</b> .....	<b>3</b>
1.1 Propiedades ópticas de los colorantes orgánicos .....	3
1.2 Síntesis de vidrios sol-gel .....	12
1.3 Estructura de la Coumarina 540 .....	14
<b>Capítulo 2: Técnicas y procedimiento experimentales</b> .....	<b>15</b>
2.1 Técnicas experimentales .....	15
2.2 Procedimiento experimental .....	19
2.2.1 Geles de SiO <sub>2</sub> .....	19
2.2.2 Seguimiento en absorción óptica y luminiscencia .....	19
<b>Capítulo 3: Resultados y conclusiones</b> .....	<b>22</b>
3.1 Resultados.....	22
3.1.1 Coumarina 540 de diferentes concentraciones en geles de SiO <sub>2</sub> expuestos a un láser de Argón.....	22
3.1.1.1 Exposición a la luz azul (488 nm).....	23
3.1.1.2 Exposición a la luz verde (515 nm).....	30
3.1.2 Coumarina 540 a iguales concentraciones en geles de SiO <sub>2</sub> expuestos a las dos líneas del láser de Argón....	33
3.2 Análisis.....	36
3.3 Conclusiones.....	38
Anexo A .....	39
Anexo B.....	41
Referencias.....	44

# PRESENTACIÓN

Los geles de óxido de silicio contaminados con diferentes materiales pueden ser empleados como materiales optoelectrónicos y materiales láser. Debido a que la preparación se realiza a temperatura ambiente, el proceso sol-gel permite incorporar materiales orgánicos en la matriz, en particular colorantes láser. Así las propiedades resultantes del material quedan determinadas por la naturaleza de la molécula contaminante [1].

Cuando los geles contaminados con colorantes láser se exponen a luz láser, se obtiene luz láser de mayor longitud de onda y funcionan entonces como convertidores de luz láser entonables cubriendo todo el espectro visible, además, los colorantes orgánicos luminiscentes poseen alta eficiencia cuántica y amplias bandas luminiscentes, que hacen al gel contaminado con éstos colorantes atractivo para emplearlo como medio láser.

La mayoría de los colorantes láser comerciales se emplean básicamente disueltos en diferentes solventes, sin embargo, incorporando colorantes láser dentro de una matriz sólida se pueden eliminar algunos de los problemas inherentes relacionados con el bombeo físico y con el uso de los solventes. Además, un medio en estado sólido facilita la manipulación de las interacciones colorante-huésped con lo que en principio se podría mejorar el control del espectro de luminiscencia, la fotoestabilidad y aun mejorar la eficiencia de la luminiscencia [2]. Por lo tanto los colorantes láser en matrices sol-gel son materiales atractivos para desarrollar colorantes láser de estado sólido, área en el que se han realizado considerables estudios en la última década [3].

Resulta de fundamental importancia el estudio de la fotodestrucción del colorante ante la exposición a la radiación ionizante, lo cual es el tema al que se refiere este trabajo de investigación. En particular, se estudió la fotoestabilidad de Coumarina 540 en geles de  $\text{SiO}_2$  a diferentes concentraciones ante la radiación ionizante de un láser de Argón. El trabajo consistió en la preparación de las muestras, la exposición ante la luz del láser y el seguimiento de la absorción óptica y la luminiscencia de geles de  $\text{SiO}_2$  contaminados con el colorante láser Coumarina 540, investigación que se llevó a cabo en el Instituto de Física de la UNAM. Este estudio se presenta en tres capítulos. En el primero se exponen los conceptos fundamentales para la comprensión de este trabajo, la estructura del colorante empleado y el proceso sol-gel. En el segundo capítulo se describen las técnicas de absorción óptica y de luminiscencia y lo referente al procedimiento experimental. En el último capítulo se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos y se enlistan las conclusiones.

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Propiedades ópticas de los colorantes orgánicos

En 1876 Witt postuló que todos los colorantes orgánicos debían contener un grupo que introducía una potencialidad del color. Estos grupos son llamados cromóferos, y se caracterizan por tener enlaces dobles o triples conjugados [1].

Los compuestos orgánicos se definen como hidrocarburos y sus derivados. Pueden dividirse en compuestos saturados y no saturados. Los últimos se caracterizan por el hecho de contener al menos un enlace doble o triple. Estos enlaces múltiples tienen un profundo efecto no sólo en la reactividad química, sino también en las propiedades espectroscópicas.

Todos los colorantes orgánicos contienen enlaces dobles carbono-carbono. Estos enlaces se forman por el traslape de dos orbitales híbridos  $sp^2$  de cada átomo de carbono. Los electrones que intervienen en la formación de los enlaces en los compuestos no saturados se denominan electrones  $\sigma$ , estos tienen simetría rotacional de su función de onda con respecto a la dirección de enlace. Los enlaces dobles (triples) también contienen un enlace  $\sigma$ , pero además emplean electrones  $\pi$  para enlazarse. Los electrones  $\pi$  se caracterizan por que su función de onda tiene un nodo en el núcleo y simetría rotacional a lo largo de la línea que pasa a través del núcleo y la normal al plano subtendido por los orbitales de los tres electrones  $\sigma$  del átomo de carbono (Figura 1.1). Un enlace  $\pi$  se forma por el traslape lateral de los orbitales de los electrones  $\pi$ , y es máximo cuando los ejes de simetría de los orbitales son paralelos. En consecuencia, en esta posición la energía de enlace es máxima y la energía de la molécula es mínima, dando como resultado un armazón molecular de alta rigidez. La alta rigidez en la molécula está asociada a una alta emisión en luminiscencia [4].

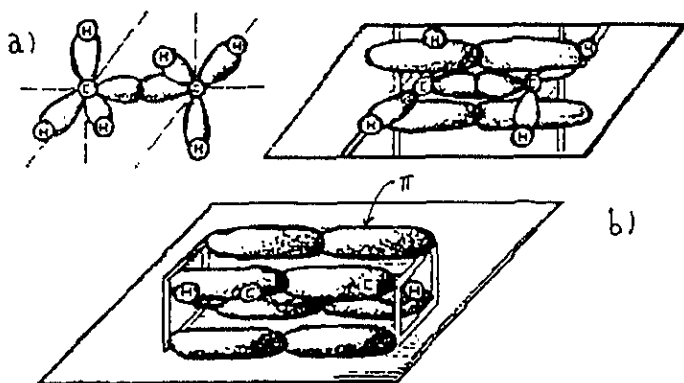


Figura 1.1. a) Enlace sencillo  $\sigma$ , b) enlaces conjugados, emplean enlaces  $\pi$  y  $\sigma$  [5]

Si dos enlaces dobles están separados por un enlace simple, a los dos enlaces dobles se les denomina conjugado. Debido a que los electrones relacionados con estos enlaces están poco ligados dan lugar a bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Un colorante será pues toda sustancia que contenga enlaces dobles conjugados [5,7].

En cuanto a los modelos que explican la absorción de radiación, la absorción de radiación infrarroja clásicamente se puede considerar debida a que el campo eléctrico de la onda oscila en fase con el cambio del dipolo eléctrico de un enlace vibrante, la energía es así absorbida de la onda por el enlace, ocasionando que este último incremente su amplitud de vibración. Sin embargo, es más difícil hacer una descripción para la absorción de radiación visible o ultravioleta para una molécula, en este caso se recurre a una descripción cuántica. Así la absorción de la luz ultravioleta y visible corresponde a una perturbación de la nube electrónica de una molécula. La consecuencia es la formación de estados electrónicos excitados. De acuerdo con la teoría cuántica, una molécula puede encontrarse sólo en un número limitado de estados de energía discretos. La ecuación (1.1) relaciona de manera simple los posibles valores de la energía de esos estados  $E_n$ , con las funciones de onda,  $\Psi_n$ , que describen a cada uno de los estados.

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1.1)$$

Donde H es el operador Hamiltoniano, y es función del momento y la posición de todas las partículas relevantes en la molécula:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla^2(r_i) + V(r_i) \quad (1.1.1)$$

Aquí  $m_i$  es la masa de la  $i$ -ésima partícula relevante en la molécula,  $r_i$  se refiere a la posición de la  $i$ -ésima partícula,  $V$  es el operador de la energía potencial,  $\nabla^2$  es el operador laplaciano definido como

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z_i^2} \quad (1.1.2)$$

y  $\hbar$  es igual a la constante de Planck sobre  $2\pi$ , ( $h/2\pi$ ).

Cuando la molécula se encuentra electrónicamente excitada, se ignora el movimiento vibracional de los átomos en la molécula y, entonces,  $\Psi_n$  corresponde sólo a una función de las coordenadas de los electrones. Las funciones  $\Psi_n$  que satisfacen la ecuación (1.1) pueden ser consideradas como los diferentes estados electrónicos de la molécula. El significado físico de cada  $\Psi_n$ , es que  $\Psi_n^2$  representa una función de probabilidad para el estado (o más estrictamente  $\Psi_n\Psi_n^*d\tau$  donde  $\Psi_n^*$  es el complejo conjugado de  $\Psi_n$ ), de modo que  $\Psi_n$  esta normalizada, es decir

$$\int \Psi_n^2 d\tau = 1 \quad (1.2)$$

Las diferentes  $\Psi_n$  que satisfacen la ecuación (1.1) son llamadas eigenfunciones, y sus correspondientes valores de la energía,  $E_n$ , son llamados eigenvalores. El menor valor de



energía de una eigenfunción es el estado base de la molécula, y cuando un fotón de radiación visible o ultravioleta es absorbido, la molécula alcanza un estado de energía mayor. La energía del fotón de la radiación absorbida está dada por

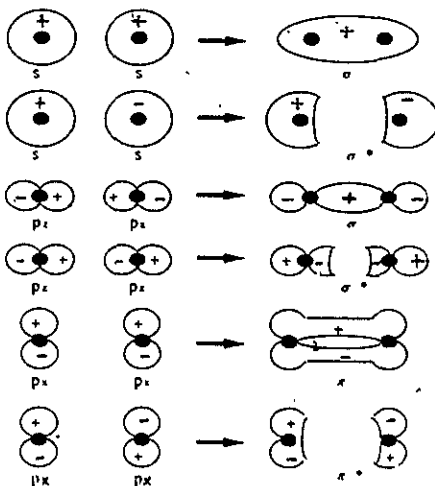
$$E_{\text{estado excitado}} - E_{\text{estado base}} = h\nu \quad (1.3)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de onda de la radiación.

Sin embargo, la absorción de la luz en los colorantes orgánicos no puede derivarse rigurosamente de su propia estructura molecular, debido a la complejidad del problema cuántico que representa (no es posible encontrar soluciones exactas a la ecuación (1.1) para moléculas complejas) [5].

Existen modelos más o menos sencillos que son empleados para explicar muchas observaciones experimentales. Todos esos modelos se basan en la mecánica cuántica y se sustentan en parámetros empíricos, por lo cual son llamados métodos empíricos o semiempíricos [5].

Una aproximación particularmente valiosa, supone que la función de onda electrónica completa para el estado base de una molécula puede ser expandida en una serie menos complicada de funciones de onda, en la que cada una de ellas describe el comportamiento de un electrón. Estas funciones de onda para un sólo electrón son los orbitales moleculares. Cada orbital molecular tiene propiedades espaciales características, y si sólo se considera la parte espacial de la función de onda, entonces cada orbital puede alojar a un máximo de dos electrones, siendo ellos de espín opuesto. La estructura electrónica de la molécula puede construirse con varios orbitales apareados en orden de energía creciente.



**Figura 1.2.** Orbitales moleculares de enlace y antienlace para el traslape de orbitales atómicos en fase (++) , (--) y fuera de fase (+-) , (-+)[5].

Los orbitales moleculares pueden ser considerados como el traslape de orbitales atómicos, los cuales son funciones de onda, y por lo tanto tiene la propiedad de la fase. El traslape en fase indicado por el signo algebraico (+ +) y (- -) proporciona un reforzamiento de la función de onda, en tanto que el traslape fuera de fase (+ -) y (- +) ocasiona su cancelación. Varios tipos de traslape de orbitales moleculares se muestran en la Fig. 1.2. La energía de un orbital molecular está asociada al grado de traslape entre los orbitales atómicos que lo constituyen. Debido a la gran separación en la energía entre los orbitales  $\pi$  y  $\sigma$ , una aproximación muy usada es que estos dos tipos de orbitales no interactúan [5-7].

La manera más sencilla de explicar la absorción de la luz sobre una base semicuantitativa, es recurrir al modelo del gas de electrones libres. Este modelo se basa en el hecho de que una molécula es esencialmente plana, formada con todos los átomos de la cadena conjugada, eslabonados por enlaces  $\sigma$ . En contraste, los electrones  $\pi$  tienen un nodo en el plano de la molécula y forman una nube de carga por arriba y por abajo de este plano a lo largo de la cadena conjugada. Los centros de los lóbulos superior e inferior de la nube del electrón  $\pi$ , están localizados, aproximadamente, a una distancia igual a la mitad de la longitud de un enlace con respecto al plano de la molécula. De ese modo, el potencial electrostático para cualquier electrón simple  $\pi$ , moviéndose en el campo del resto de la molécula, puede ser considerado constante, a condición de que todos los átomos y las longitudes de enlace sean iguales. Si se supone que la cadena conjugada se extiende a la derecha y a la izquierda más allá de los átomos terminales en una distancia L, aproximada a la longitud de un enlace; entonces la energía del n-ésimo eigenestado de este electrón está dada por

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL} \quad (14)$$

donde h es la constante de Planck, m es la masa del electrón y n es el número cuántico principal que indica la cuantización de la energía del electrón, con n=1 el menor estado de energía, llamado estado base, y n da además en este caso la cantidad de antinodos de la eigenfunción a lo largo de la cadena. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, cada estado puede ser ocupado por dos electrones. Si se tienen N electrones, los N/2 menores estados estarán llenos con dos electrones cada uno, permaneciendo vacíos los estados de mayor energía (esto cuando N es un número par, que es usualmente el caso de las moléculas estables, y a T=0, por lo tanto esta es una aproximación para el caso a temperatura ambiente). La absorción de un fotón de energía  $\Delta E = h\nu$  (donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación absorbida y es igual a  $c/\lambda$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación absorbida y c es la velocidad de la luz) lleva a un electrón de un estado ocupado a una vacío. La banda de absorción de longitud de onda más grande corresponde entonces, a la transición del estado de mayor energía ocupado al estado de menor energía desocupado con

$$\Delta E_{\min} = \frac{h^2}{8mL} (N+1) \quad \text{o} \quad \lambda_{\max} = \frac{8mcL^2}{h(N+1)} \quad (15)$$

Esto indica, que a primera aproximación, la posición de la banda de absorción sólo está determinada por la longitud de la cadena y por el número N de electrones  $\pi$ . Para moléculas grandes se ha encontrado gran concordancia entre las longitudes de absorción

calculadas y las observadas experimentalmente, en tanto que para moléculas pequeñas se ha tenido que considerar, además, la repulsión entre los electrones [5,6]

Debemos considerar además que se almacena gran cantidad de energía en la molécula después de que absorbe un fotón de radiación, y se pierde la mayor parte de esta mediante varios procesos.

Una molécula en un estado excitado puede perder la energía absorbida en las siguientes formas:

- a) Transiciones no radiativas, que producen calentamiento en los alrededores del sistema, como conversión interna y cruzamiento en el sistema.
- b) Emisión de radiación ( fluorescencia y fosforescencia ).
- c) Reacciones fotoquímicas.

Los procesos del tipo a) y b) se ilustran esquemáticamente en el diagrama de Jablonski. En la Figura 1.3 los menores niveles vibracionales de los estados excitados se indican con líneas gruesas horizontales; las otras líneas horizontales representan los niveles vibracionales asociados. Una molécula en el estado base  $S_0$  alcanza un estado excitado de singlete, como  $S_1$  o  $S_2$  (o estados mayores  $S_j$ ), por absorción de luz. Los procesos no radiativos se muestran como líneas quebradas en el diagrama de Jablonsky. La desactivación vibracional (líneas verticales quebradas) proporcionan variaciones de un nivel vibracional del respectivo estado singlete a menores niveles de singlete.

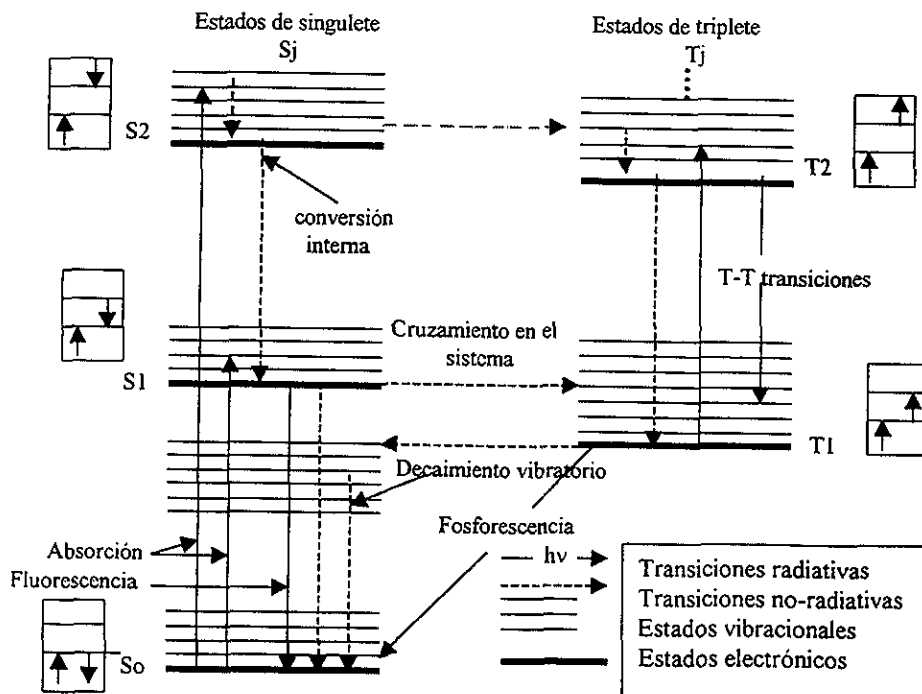


Figura 1.3. Diagrama de Jablonski. [5]

El cruzamiento en el sistema (líneas horizontales quebradas) produce estados de triplete. La emisión de radiación del menor nivel vibracional del estado excitado  $S_1$  a cualquier nivel vibracional del estado base es llamada fluorescencia y ocurre en tiempos menores o del orden de nanosegundos [6,7].

La emisión de radiación del menor estado de triplete  $T_1$  al estado base es llamada fosforescencia, ocurre en tiempos de  $10^3$  o más veces que la fluorescencia. Los procesos no radiativos de desactivación de la energía de los electrones excitados pueden ser a través de conversión interna o cruzamiento en el sistema.

En el caso de la conversión interna la desactivación ocurre entre niveles de la misma multiplicidad (la multiplicidad =  $|2S| + 1$ , donde S es el espín de los electrones), por ejemplo  $S_1 \rightarrow S_0$ . La conversión interna entre  $S_2$  (y mayores estados excitados) es casi siempre muy rápida, ocurriendo en menos de  $10^{-11}$  s. Esta es la razón por la cual los espectros de fluorescencia de los colorantes no dependen de la longitud de onda de excitación, pues los procesos de desactivación que llevan a la molécula de los mayores estados al primer estado excitado son no radiativos, contribuyendo sólo a la emisión la transición radiativa que ocurre entre el primer estado excitado de singulete y el estado base. La vida media de los estados excitados de triplete es mayor que la de singulete, siendo posibles transiciones radiativas (fosforescencia) y no radiativas de estos estados. En vista del hecho de que la vida media del estado de triplete es suficientemente larga, la probabilidad de que la energía de excitación se transforme en energía cinética de la molécula es alta.

Las reacciones fotoquímicas (rearreglos, disociaciones, dimerización, reacciones con las partículas vecinas etc.) generalmente ocurren en los estados de triplete que tiene vidas medias entre 100 ns y 10 s. La vida media de los estados excitados de singulete (1 a 100 ns) es normalmente muy pequeña para que ocurran reacciones químicas [5].

La absorción normalmente ocurre del menor nivel vibracional del estado base electrónico, hacia uno de los niveles vibracionales del primer estado excitado ( $S_1^*$ ). El espectro de luminiscencia se caracteriza por las transiciones de energía entre estados excitados de la molécula y el estado base. Las transiciones del estado base a estados excitados corresponden al espectro de absorción, y las transiciones en sentido opuesto corresponden al espectro de emisión. El espectro de fluorescencia, en el caso ideal, es el reflejo del espectro de absorción, corrido a mayores longitudes de onda (regla de Stokes). Este desplazamiento usualmente abarca un intervalo de 50 a 70 nm, y representa las pérdidas no radiativas involucradas en la luminiscencia. La diferencia de energía entre el nivel que alcanza la molécula cuando absorbe luz y el nivel en el que la emisión ocurre es una componente del corrimiento de Stokes [5].

Además de los decaimientos directos no radiativos al estado base, una molécula excitada en el estado  $S_1$  puede acceder a estados de triplete y relajarse al menor nivel excitado  $T_1$ .

El cruzamiento en el sistema de variedades de singulete a triplete es un proceso prohibido y comparativamente lento, considerando la poca diferencia de energía entre  $S_1$  y  $T_1$ . Sin embargo, la rapidez de este proceso varía de manera peculiar dependiendo de la estructura del colorante. Dado que resulta difícil aplicar los conceptos de la mecánica cuántica, existe una regla que explica muchas observaciones experimentales. Esta regla establece que en un colorante en el cual los electrones  $\pi$  del cromóforo tienen la libertad de

oscilar en la parte terminal de los grupos, la producción de estados de triplete será mayor que en los compuestos en donde ésta es inhibida. Se puede decir que los electrones circulando crean un momento orbital magnético que se acopla con el espín de los electrones. Esto incrementa el acoplamiento espín órbita, acrecentando con ello la rapidez del cruzamiento en el sistema, y dando como resultado una mayor producción de estados de triplete. En la tabla 1.1 se presentan las transiciones que ocurren en la molécula colorante y sus vidas medias respectivas.

Proceso fotofísico	Notación	Vida media [s]
Absorción	$S_0 \rightarrow S^*$	$10^{-15}$
Fluorescencia (emisión de luz singulete-singulete)	$S^* \rightarrow S_0$	$10^{-9} - 10^{-7}$
Fosforescencia (emisión de luz triplete-singulete)	$T^* \rightarrow S_0$	$10^{-4} - 10^2$
Cruzamiento en el sistema (transiciones no radiativas del singulete excitado al triplete excitado)	$S\pi\pi^* \rightarrow T\pi\pi^*$	$10^{-11}$
Conversión interna (transiciones no radiativas a un nivel menor de la misma multiplicidad)	$S_2 \rightsquigarrow S_1 \rightsquigarrow S_0$	$10^{-2} - 10$
Relajación vibratoria-rotacional del subnivel del estado excitado vibratorio	$(S_1)\nu_i \rightsquigarrow (S_1)\nu_0$	$10^{-14} - 10^{-12}$

Tabla 1.1. Procesos de transición y vidas medias.

Regresando al modelo del gas de electrones, este permite explicar la posición de los niveles de triplete de la molécula con respecto a los niveles de singulete de la misma. En el estado base de la molécula los espines de dos electrones, ocupando el mismo nivel, son antiparalelos y el espín total es cero. Sin embargo si uno de los electrones es excitado a un nivel más alto, el arreglo de espines puede ser paralelo, dando como resultado un espín total igual a uno; y puede ser paralelo, antiparalelo u ortogonal a un campo magnético externo. El arreglo paralelo de los dos electrones más energéticos de la molécula, proporciona un estado de triplete de la misma energía que el estado de singulete con espín cero dentro del marco de funciones del electrón. Como la formulación de Dirac del principio de exclusión

considera (dos electrones), se tienen las siguientes funciones de onda

$$\Psi_S = [\psi_m(1)\psi_n(2) + \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (1.6)$$

$$\Psi_{T,1} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\alpha(2)] \quad (1.7)$$

$$\Psi_{T,0} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \quad (1.8)$$

$$\Psi_{T,-1} = [\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)][\beta(1)\beta(2)] \quad (1.9)$$

donde  $\Psi_S$  es la función de onda singulete;  $\Psi_{T,+1}$ ,  $\Psi_{T,0}$ ,  $\Psi_S$ ,  $\Psi_{T,-1}$  son las funciones de onda del estado de triplete, los argumentos 1 y 2 se refieren a los electrones número 1 y número 2, respectivamente; y  $\alpha(i) = +\frac{1}{2}$  y  $\beta(i) = -\frac{1}{2}$  son las funciones de espín.

Debe notarse que el factor espacial de estas funciones es simétrico para la función de onda singulete, y antisimétrico para la función de onda triplete. Estos factores espaciales de funciones unidimensionales de dos electrones, pueden ser interpretadas en términos de funciones bidimensionales de un electrón de la siguiente forma  $\psi_{m,n}(s_1, s_2) + \psi_{n,m}(s_1, s_2)$  para el caso singulete y  $\psi_{m,n}(s_1, s_2) - \psi_{n,m}(s_1, s_2)$  para el caso triplete. A primera vista, se puede pensar al electrón 1 viajando en el lóbulo superior de la nube de electrones a lo largo de la cadena molecular, con coordenadas  $s_1$  y al electrón 2 con coordenadas  $s_2$ , en el lóbulo inferior como se ilustra en la figura 1.4. Entonces para cada configuración de los dos electrones, la energía de repulsión entre ellos está dada por:

$$V = \frac{e_0^2}{Dr} = \frac{e_0^2}{[D(s_1 - s_2)^2 + d^2]^{1/2}} \quad (1.10)$$

Donde  $r$  es la distancia entre los dos electrones,  $d$  es la distancia entre los centros de los lóbulos superior e inferior y  $D$  es la constante dieléctrica del medio.

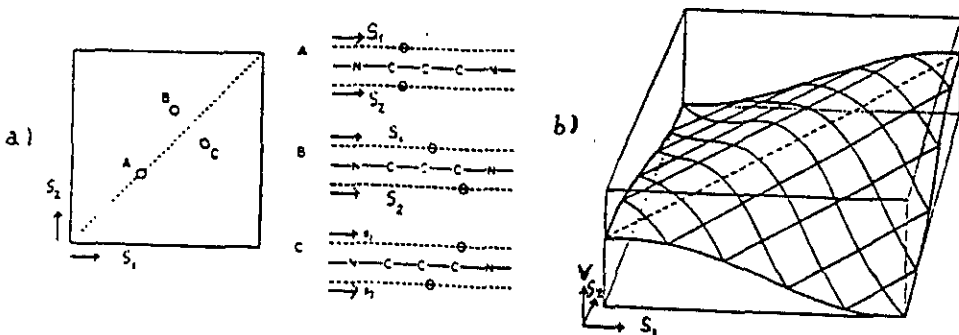


Figura 1.4. (a) Tres configuraciones de un sistema de dos electrones. Los puntos A, B, C en el sistema de coordenadas cartesianas (parte superior izquierda) dan como resultado las tres configuraciones de dos electrones ilustradas a la derecha. (b) Potencial  $V(s_1, s_2)$  de un sistema de dos electrones.

Esta energía potencial tiene un perfil con una cresta a lo largo del eje de simetría  $s_1 = s_2$  (Fig. 1.4), pero dado que el factor espacial de la función de singulete es simétrico con respecto a este eje, entonces debe tener antinodo ahí. Por el contrario, el factor espacial antisimétrico de las funciones de onda de triplete implica una línea nodal a lo largo de  $s_1 = s_2$ . La energía potencial media de los electrones en el estado de singulete con números cuánticos  $n$  y  $m$ , es más alta que la de los estados de triplete con los mismos números cuánticos [5].

Este simple modelo da un resultado importante. Para cada estado excitado de singulete, existe un estado de triplete con energía menor. Se debe señalar que la observación de transiciones de absorción del estado base de singulete a estados de triplete son muy poco probables, pues las transiciones son espín-prohibidas, de donde se puede concluir que estas transiciones se realizan mediante procesos no radiativos [5,6].

Generalizando de la función de onda de dos electrones a la función de onda para  $N$  electrones se obtiene la imagen de los eigenestados de una molécula.

Para encontrar los niveles de energía de las moléculas orgánicas se puede recurrir también a otros métodos aproximados, entre los que se encuentran el de Born-Oppenheimer y la aproximación LCAO [14].

Para concluir ésta sección, consideraremos cuales son las rutas de fotodegradación que puede seguir una molécula colorante.

Una molécula, colorante foto-excitada tiene varias trayectorias fotofísicas y fotoquímicas que puede seguir para regresar al estado base como los procesos de transición antes mencionados. Las trayectorias fotoquímicas como la dimerización y la oxidación [2,10,12] dan como resultado el daño del colorante y la pérdida de la luminiscencia. La molécula de oxígeno,  $O_2$ , tiene un estado base de triplete y muy bajo estado excitado de singulete. Es muy fácil excitar el oxígeno en el estado de singulete, reaccionando con las moléculas orgánicas por foto-oxidación o termo-oxidación [2,11]. Algunos estudios revelan que la foto-oxidación es una de las vías principales por medio de la que se degrada un colorante orgánico [10].

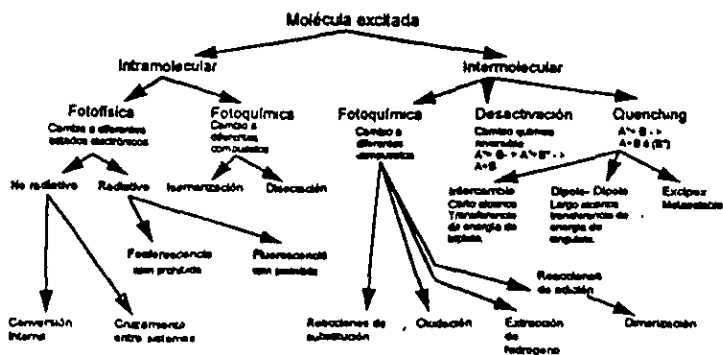


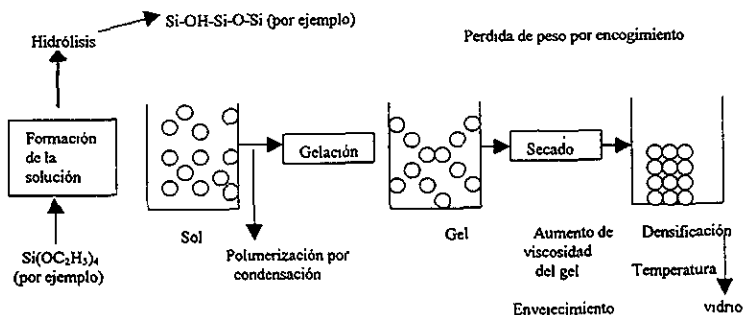
Figura 1.5. Rutas de una molécula de colorante excitada para regresar al estado base.

## 1.2 Síntesis de vidrios sol-gel

El proceso Sol-Gel está basado en reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución formando una red gelatinosa de la cual se puede remover la fase líquida. Resulta así un gel poroso que se puede convertir en un sólido amorfo denso.

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

La síntesis de materiales por el proceso sol-gel generalmente involucra el uso de un metal alcóxido (en el que los elementos están enlazados a un hidrocarburo a través de oxígeno) el cual experimenta hidrólisis y reacciones de polimerización y condensación, para formar geles. El proceso sol-gel se puede dividir en las siguientes etapas: reacción química, gelación y envejecimiento, secado del gel, y densificación. Estas etapas se ilustran en la Figura 1.5.



### Proceso Sol - Gel

Figura 1.5. Representación esquemática del proceso sol-gel.

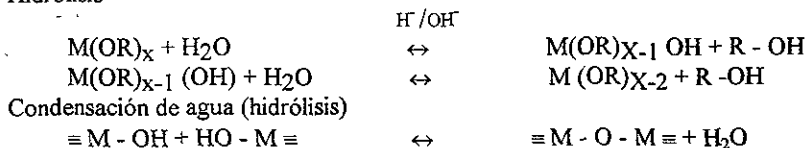
En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos base), consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos (entre los cuales no existe otro átomo metálico o metaloide). El proceso sol-gel requiere la presencia en solución de especies susceptibles de polimerizar (condensar). Así la preparación puede comenzar con un metal alcóxido apropiado (por ejemplo  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraetil ortosilicato también llamado TEOS), el cual es mezclado con agua y un solvente orgánico afin (alcohol etílico) para formar una solución. La hidrólisis permite la formación de grupos silanol  $\text{Si-OH}$ . Estas especies son



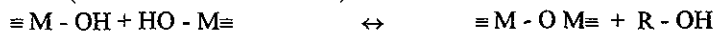
solamente intermedias, estas reaccionan para formar grupos siloxanos Si-O-Si Al completarse la reacción se forma el gel de silicio.

Las reacciones químicas que llevan a la formación del gel son las siguientes:

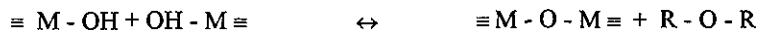
Hidrólisis



Alcoholisis (Condensación del alcohol.)

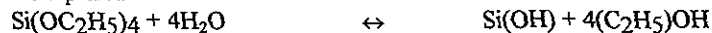


Esterificación



Donde M es un metal y R es un radical alquilo.

Un ejemplo de la formación de un gel por la ruta metalorgánica se puede expresar de manera simplificada como:



La condensación, con desprendimiento de agua está dada por:



y al final obtenemos:



En la condensación aumenta la formación de grandes moléculas, las cuales al crecer con las reacciones progresivas hacen más rígido al sistema, transformándose en un gel.

Hay varios parámetros que influyen en las hidrólisis y en las reacciones de polimerización y condensación, por ejemplo la temperatura, el pH de la solución, el particular precursor alcóxido empleado y la relativa concentración de éste último, agua y solvente [1]. Como la hidrólisis y las reacciones de polimerización y condensación continúan, la viscosidad se incrementa hasta que la solución cesa de fluir. El gel esta formado de partículas primarias amorfas de tamaño variable (5-10 nm o menos) con una fase líquida intersticial. En esta etapa los poros comienzan a encogerse y la fase líquida llena los poros. Después de la gelación, los geles se someten a un proceso de secado en la cual son sellados y hay una considerable pérdida de solvente y encogimiento. Las reacciones de condensación continúan, incrementando el grado de enlaces cruzados en la red.

El proceso de secado involucra la remoción de la fase líquida. Se emplea frecuentemente la evaporación a temperatura ambiente y es considerable la pérdida de peso y encogimiento. En esta etapa los poros se colapsan, disminuyendo la medida del poro y así disminuye el volumen de solvente. La combinación de estos efectos causa un incremento entre las interacciones de las moléculas adicionadas y la matriz. En la densificación se convierte un gel a un vidrio. Se requieren generalmente altas temperaturas para densificar el gel, lo que destruiría las moléculas orgánicas incorporadas, por lo que esta etapa del proceso sol-gel no se considera en este trabajo.

### 1.3 Estructura de la Coumarina 540

La Coumarina 540 pertenece al grupo de los colorantes orgánicos de las Coumarinas. Es un compuesto soluble en alcohol metílico (MeOH). La estructura de la molécula se muestra a continuación. (C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S).

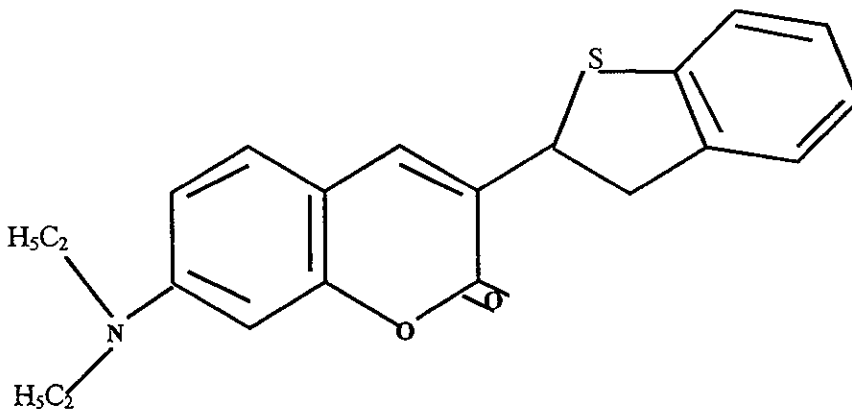


Figura 1.6. Molécula de la Coumarina 540.

# Capítulo 2. Técnicas y procedimiento experimental

## 2.1 Técnicas experimentales [9,13,15]

A continuación se describen las técnicas de absorción óptica y luminiscencia, empleadas para determinar el daño óptico causado en las muestras.

Para determinar el daño causado por la radiación ionizante del láser de Argón en el gel de SiO<sub>2</sub> contaminado con Coumarina 540, se empleó la técnica de absorción óptica. Ésta consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre la muestra bajo estudio. Esta técnica permite conocer variaciones relativas de intensidad de luz, y por ello es necesario que el mismo haz de luz se haga incidir sobre una muestra de referencia. Esto permite comparar la intensidad del haz transmitido por la muestra, con la intensidad del haz transmitido por la referencia.

Se sabe que la intensidad del haz transmitido por la muestra disminuye con la distancia  $z$  dentro de la muestra, debido a la absorción de la siguiente forma

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

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda  $\lambda$  y de  $I_0$  que es la intensidad inicial del haz. Si la muestra tiene un espesor  $d$ , la ecuación 2.1 se expresa como

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

El haz transmitido por la muestra tendrá intensidad igual a

$$I_m = I_0 (1-R(\lambda))^2 e^{-\alpha(\lambda)d}, \quad (2.3)$$

con  $R$  el coeficiente de reflexión del material. Para la referencia la intensidad del haz transmitido será

$$I_r = I_0 (1-R(\lambda))^2. \quad (2.4)$$

La comparación entre los dos haces resulta ser el cociente de 2.4 y 2.3

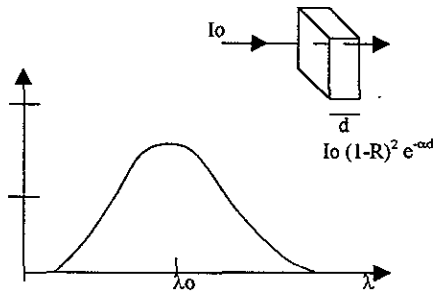
$$\frac{I_r}{I_m} = e^{\alpha(\lambda)d} \quad (2.5)$$

Un espectrofotómetro convencional proporciona como medida experimental la densidad óptica (O. D.) definida como:

$$O.D. = \log_{10} \frac{I_r}{I_m} \alpha(\lambda) = d \log_{10} e \quad (2.6)$$

La gráfica de la variación de O. D. con  $\lambda$ , es lo que se conoce como espectro de absorción de la muestra (Fig. 2.1). De la ecuación (2.6) podemos expresar el coeficiente de absorción como:

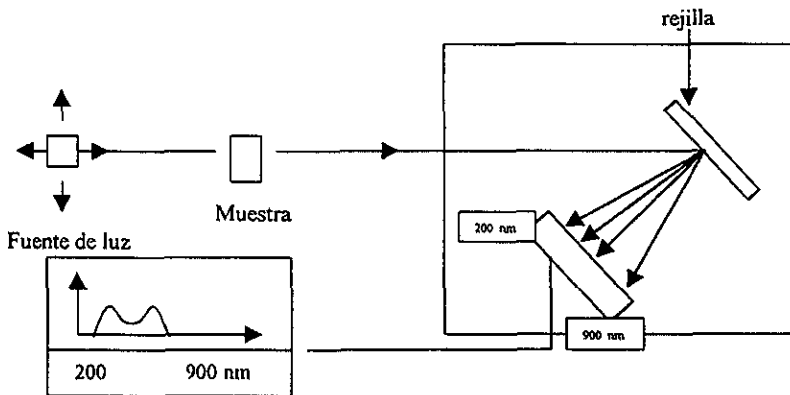
$$\alpha(\lambda) = \frac{O.D.}{d \log_{10} e} \quad (2.7)$$



**Figura 2.1.** Espectro típico de absorción

Para los geles contaminados con Coumarina 540, se determinó el coeficiente de absorción para el máximo de la mayor banda del espectro inicial correspondiente. El coeficiente de absorción se determinó después de cada irradiación y así se obtuvo la variación del coeficiente de absorción  $\alpha$  como función de la dosis de irradiación.

Para realizar las medidas de absorción óptica se usó un espectrofotómetro Milton Roy modelo Spectronic 3000 Array, que contiene un arreglo de fotodiodos UV-VIS con apertura de 2 nm. Su intervalo de barrido es de 200 nm a 900 nm. La señal de salida es procesada por una computadora IBM compatible con MS-DOS por medio de un software espectroscópico que permite diversas aplicaciones. En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de bloques de este espectrofotómetro. La luz de las lámparas (de deuterio desde 200 nm hasta los 555 nm y de tungsteno de 555 nm a 900 nm) pasa a través de la muestra y entra en el espectrofotómetro mediante una lente y un espejo. Ésta enfoca la luz en una de las aberturas; una de ellas permite el paso de la luz UV, en tanto que la otra permite el paso de la luz visible, siendo dispersada así la luz por la posición fija de la rejilla.



**Figura 2.2.** Diagrama de bloques del espectrofotómetro Milton-Roy Spectronic 3000 Array.

El arreglo del detector colecta la luz sobre dos intervalos de longitudes de onda de 200 nm a 550 nm y de 550 nm a 900 nm. Con esto se logra que el arreglo pueda ser usado dos veces durante un barrido completo de longitudes de onda, esto es, doblar la resolución de barrido. Al final se obtiene una resolución efectiva de 2 nm sobre todo el intervalo espectral

La técnica de luminiscencia es complementaria a la de absorción óptica. Un material que emite luz después de ser excitado se dice que luminesce. Si la emisión es breve ( $10^{-8}$  seg.) después de que se suspendió la excitación, se dice que el material fluoresce (o hay fluorescencia). Por el contrario, si la emisión dura un largo período de tiempo, que puede llegar a ser hasta de horas, se dice que el material fosforece (o hay fosforescencia). La excitación puede realizarse térmicamente, irradiando con rayos X, con electrones, con luz, etc., teniendo por nombre en cada caso: termoluminiscencia, luminiscencia de rayos X, catodoluminiscencia y fotoluminiscencia, respectivamente. Esta última se empleó en este trabajo

Para determinar los espectros de fotoluminiscencia se usó un fluorómetro Perkin Elmer modelo 650-10S, que consta de una lámpara de xenón de 150 watts; dos monocromadores que operan entre 220 nm y 830 nm con una incertidumbre de  $\pm 2$  nm; un fotomultiplicador tipo R372. El ángulo entre el monocromador de excitación y el de emisión es de  $30^{\circ}$ , ya que el haz directo transmitido satura al monocromador. La señal de salida se envía a una graficadora Perkin-Elmer modelo 56. La luz de la lámpara pasa a través del monocromador de excitación que selecciona un haz de excitación con longitud de onda  $\lambda_{ex}$ , y que excita a la muestra, provocando la fotoluminiscencia. De las diferentes longitudes de onda emitidas por la muestra, el monocromador de emisión selecciona una  $\lambda_{em}$ . El haz con esa longitud de onda pasa al fotomultiplicador donde se mide su intensidad y de ahí se envía una señal a la graficadora proporcional a dicha intensidad.

Con esta técnica se pueden obtener espectros de emisión y de excitación. En los espectros de emisión el monocromador de excitación se mantiene fijo en un valor  $\lambda_{ex}$ , que se selecciona usando la información del espectro de absorción. Es común que el valor de  $\lambda_{ex}$ , sea muy próximo a alguna de las longitudes de onda donde se ubica un máximo de absorción. Por el contrario, el monocromador de emisión hace un barrido espectral, registrando la intensidad de emisión para cada longitud de onda en la graficadora. La gráfica de  $I_{em}$  Vs  $\lambda_{em}$  ( $\lambda_{ex} = cte.$ ) constituye el espectro de emisión.

De manera análoga, en los espectros de excitación, el monocromador de emisión se mantiene fijo en un valor  $\lambda_{em}$ . Este valor se selecciona del espectro de emisión de la muestra, y es por lo general, la longitud de onda donde se tiene el máximo de emisión. Ahora el monocromador de excitación hace el barrido espectral. De igual manera se registra en la graficadora la intensidad de emisión para cada longitud de onda de excitación. El espectro de excitación es la gráfica de  $I_{ex}$  Vs  $\lambda_{ex}$  ( $\lambda_{em} = cte$ )

Al tomar ambos tipos de espectros, es necesario tener en cuenta el corrimiento de Stokes que, como se mencionó implica que la longitud de onda de la luz emitida es mayor que la de la radiación excitante. Los espectros de emisión empiezan siempre en longitudes de onda mayor a la de  $\lambda_{ex}$ , en tanto que los espectros de excitación siempre terminan en longitudes de onda menores a la  $\lambda_{em}$ .

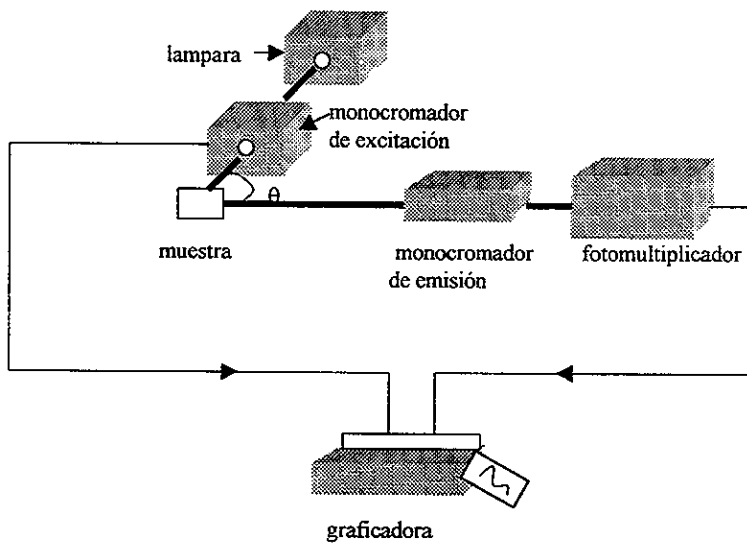


Figura 2.3. Diagrama del Fluorómetro Perkin Elmer modelo 650-10S.

## 2.2 Procedimiento experimental

El trabajo experimental consiste en dos partes principalmente:

- 1.- Preparación de las muestras. síntesis de las pastillas de geles de SiO<sub>2</sub>, corte y pulido de las muestras.
- 2 - Seguimientos de la absorción óptica y la luminiscencia.

### 2.2.1 Geles de SiO<sub>2</sub>

La preparación de las pastillas de geles de SiO<sub>2</sub> se basó en el proceso sol-gel hasta la tercera etapa. Se mezclaron los reactivos TEOS, alcohol, Coumarina 540 y ácido fluorhídrico (Hf) en la proporción molar: [TEOS·EtOH·H<sub>2</sub>O]= [2,4,1] agregando ácido como catalizador y Coumarina 540 en la proporción requerida para obtener la concentración molar deseada del colorante en el gel. La mezcla de todos los reactivos se agitó durante 15 min., después se cubrió el contenedor con una película de parafilm y después de 15 días se les hicieron pequeños orificios en la película para permitir la evaporación. Se permitió que la solución se seque algunos días a temperatura ambiente, hasta que la pastilla estuvo lo suficientemente dura para que no se fracturara al manipularla. La pastilla resultante tenía un volumen de aproximadamente la quinta parte del volumen inicial de la solución.

Después se cortaron pequeñas muestras de la pastilla, de aproximadamente 10x10x1 mm<sup>3</sup>, y se rebajaron con lija, por último se pulieron con un trozo de paño. Se prepararon muestras con concentraciones de 10.0x10<sup>-3</sup>, 5.0x10<sup>-3</sup> y 2.5x10<sup>-3</sup> mol/l. Estas concentraciones se eligieron de tal forma que no hubiera una inhibición de emisión de la fluorescencia por una concentración de colorante demasiado alta en las muestras, o poca intensidad de emisión por una muy baja concentración del colorante en éstas, así primero se preparó la concentración más alta y se obtuvieron espectros iniciales de absorción óptica y luminiscencia y después se prepararon las muestras con concentraciones más bajas.

### 2.2.2 Seguimiento de la absorción óptica y luminiscencia

Las muestras de geles de SiO<sub>2</sub> con Coumarina 540 se irradiaron con un láser de Argón Lexel modelo 95. Se empleó en algunos casos una lente para ensanchar el haz de luz láser de manera que cubriera toda la muestra con el objetivo de que no hubiera partes de la superficie sin dañar.

Las condiciones en las que se irradiaron las muestras fueron las siguientes:

Potencia del haz de luz láser: 100 mW ± 2.5 mW.

Distancia de la muestra con respecto a la salida del haz de luz: 6 cm.

En los casos en los que al irradiar se empleó la lente, la potencia que recibió la muestra, se midió con un medidor de potencia, modelo Newport 835. La potencia medida fue la siguiente.

Para la luz verde: 69 mW ± 1 mW.

Para la luz azul. 98.15 mW ± 0.5 mW.

Así la energía que se depositó en las muestras es igual a la potencia de la luz láser por el tiempo (en segundos) que se irradiaron estas.

En la tabla 2.1 se resumen las características de cada muestra, se indica la línea del láser de Argón a la que se expuso la muestra

Concentración [ $\times 10^{-3}$ mol/l]	Grosor [cm]	Irradiación	Máxima dosis [J]	Lente
2.5	0.0765	Ar <sup>+488</sup>	88.3	41340
5.0	0.062	Ar <sup>+488</sup>	235.6	41340
10	0.039	Ar <sup>+488</sup>	58.9	41340
2.5	0.0685	Ar <sup>+515</sup>	331.2	41340
5.0	0.062	Ar <sup>+515</sup>	900	-----
10.0	0.140	Ar <sup>+515</sup>	480	-----

**Tabla 2.1.** Características de las muestras empleadas en los experimentos, se indica la línea del láser que se empleó para irradiar cada muestra, la dosis total depositada en la muestra.

Primero se tomó el espectro de absorción de cada muestra sin irradiar, para identificar las bandas asociadas a él, una vez hecho esto, se tomaron los espectros de emisión y excitación. Para seguir la evolución en absorción y luminiscencia se tomaron los espectros cada vez que se irradió la muestra.

Al tomar los espectros, tanto de absorción como de luminiscencia, y al irradiar se tuvo cuidado de colocar la muestra en la misma posición, para garantizar la reproducibilidad en las medidas, en la Figura 2.4 se muestran los portamuestras empleados en el fluorómetro y el espectrofotómetro.

De los espectros de absorción se calculó el coeficiente de absorción, en el máximo de la banda principal para cada muestra, empleando la ecuación (2.7.). Se graficó el comportamiento de este coeficiente como función de la energía depositada. De los espectros de luminiscencia se graficó el comportamiento de la intensidad del máximo de la banda principal como función de la energía depositada.



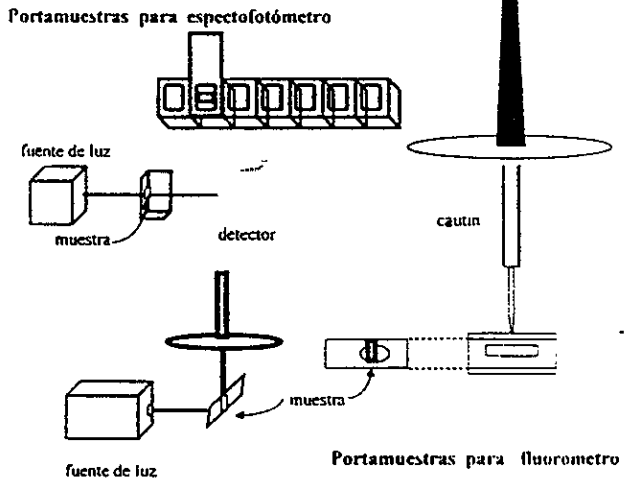


Figura 2.4. Portamuestras empleados en los aparatos de medición

## Capítulo 3. Resultados y conclusiones

### 3.1 Resultados

Se hicieron dos tipos de estudio. En el primero se irradiaron con una misma línea del láser de Argón geles de SiO<sub>2</sub> con Coumarina 540 de diferentes concentraciones. En el segundo se irradiaron con diferentes líneas del láser de Argón geles de una misma concentración

#### 3.1.1 Coumarina 540 de diferentes concentraciones en geles de SiO<sub>2</sub> expuestos a un láser de Argón

Para determinar el daño causado por la radiación ionizante del haz de luz láser en la molécula de la Coumarina encapsulada en el gel de SiO<sub>2</sub> se hicieron seguimientos en la absorción óptica y la luminiscencia. Así se midieron los cambios de la absorción en el gel, y los cambios de la intensidad en emisión y excitación como función de la energía depositada. Al irradiar con luz azul (488 nm) se empleó una lente para expandir el haz de luz láser con el objetivo de que no hubiera partes de la muestra sin dañar. Al irradiar con la luz verde (515 nm) del láser de Argón se empleó la lente sólo para la muestra a una concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l. A continuación se reportan los resultados obtenidos comparando la evolución en la banda principal tanto en absorción óptica, emisión y excitación para las tres concentraciones empleadas, primero al irradiar los geles con la línea azul y después se reportan los resultados obtenidos al irradiar con la línea verde del láser de Argón.

Concentración [ $\times 10^{-3}$ mol/l]	Grosor [cm]	Irradiación	Lente	Máxima dosis [J]	E* [J]	Máximo de absorción [nm]	Máximo de emisión ( $\lambda_{ex}=470$ nm) [nm]	Máximo de excitación ( $\lambda_{em}=550$ nm) [nm]
2.5	0.0765	Ar <sup>+</sup> 488	41340	88.3	37.72	340, <u>440</u>	535	390, <u>440</u>
5.0	0.062	Ar <sup>+</sup> 488	41340	235.6	76.60	340, <u>435</u>	540	370, <u>450</u>
10	0.039	Ar <sup>+</sup> 488	41340	58.9	9.38	340, <u>425</u>	535	360, <u>450</u>
2.5	0.0685	Ar <sup>+</sup> 515	41340	331.2	165.63	340, <u>440</u>	535	390, <u>440</u>
5.0	0.062	Ar <sup>+</sup> 515	-----	900	919.93	340, <u>435</u>	540	370, <u>450</u>
10.0	0.140	Ar <sup>+</sup> 515	-----	480	105.93	340, <u>425</u>	540	360, <u>450</u>

**Tabla 3.1** Características de las muestras empleadas en los experimentos las posiciones de máximos de absorción y luminiscencia, y la energía necesaria para que la intensidad de emisión decaiga a 2 u. a (E\*).

En la tabla 3.1 se indican los máximos de los espectros de absorción emisión y excitación para cada muestra. Los espectros de absorción y excitación presentan dos bandas, sólo se midieron los cambios del máximo de las bandas principales, que son las subrayadas.

### 3.1.1.1 Exposición a la luz azul (488 nm)

Se irradiaron muestras con concentraciones de  $2.5 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  y  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l con luz azul del láser de Argón (488 nm) y se usó una lente para expandir el haz de luz láser

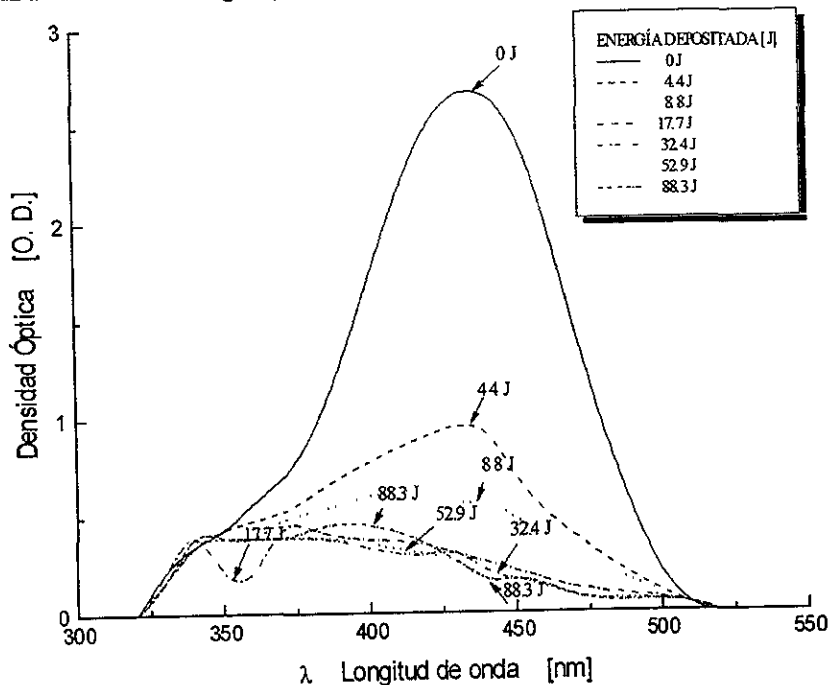
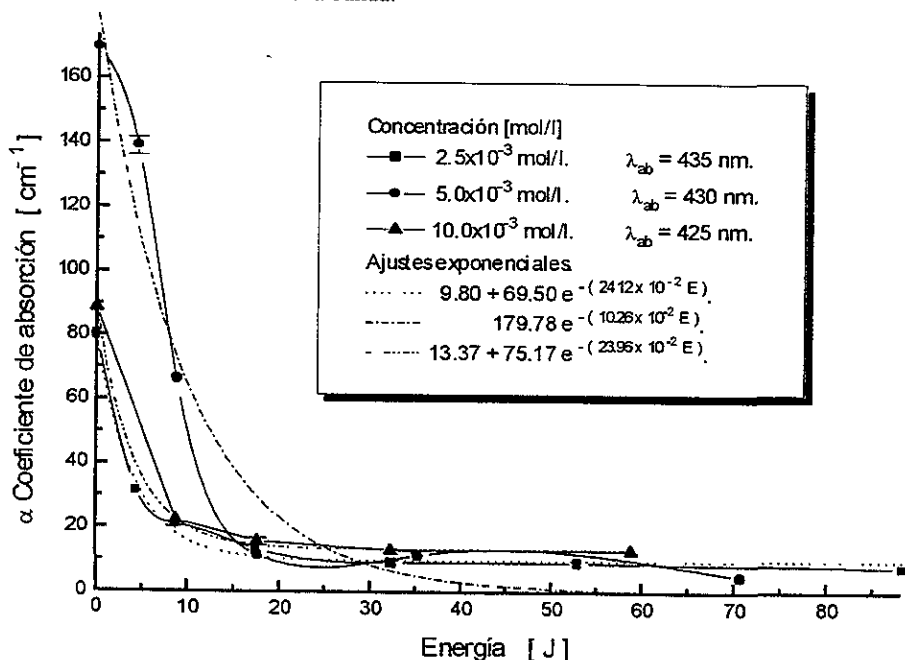


Figura 3.1. Espectros de absorción para diferentes valores de energía depositada en la muestra de gel de  $\text{SiO}_2$  con Coumarina 540 de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l. Irradiación con luz láser  $\text{Ar}^{+488}$ .

En la Figura 3.1 se muestran varios espectros de absorción superpuestos del gel de  $\text{SiO}_2$  con Coumarina 540 a una concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l, cada uno de ellos corresponde a una dosis de irradiación distinta, al irradiar con luz láser  $\text{Ar}^{+488}$ . Se aprecia un decaimiento continuo de la absorción conforme aumenta la energía depositada en el gel, hasta estabilizarse. Se observa en la Figura que el gel de Coumarina presenta dos bandas de absorción. Una banda pequeña que tiene un máximo en 340 nm y la mayor que tiene un máximo en 435 nm y ambas comprendidas entre 320 nm y 510 nm. La absorción en el

intervalo de 350 nm a 450 nm produce una apariencia amarilla, y la absorción en el intervalo de 400 nm a 500 nm produce una apariencia anaranjada, por lo tanto la absorción en todo el intervalo produce una apariencia de color amarillo oscuro, que es precisamente la del gel de SiO<sub>2</sub> contaminado con Coumarina 540. Los espectros de absorción para Coumarina en gel de SiO<sub>2</sub> a las concentraciones de 5.0x10<sup>-3</sup> y 10.0x10<sup>-3</sup> mol/l son similares, presentan bandas una menor con máximo en aproximadamente 340 nm y otra mayor con máximo en 425, 435 o 440 nm dependiendo de la concentración y del grosor de la muestra (Ver Tabla 3.1). La banda en 340 cambia muy poco al irradiar la muestra, por lo que no se hizo un seguimiento de esta banda y por lo tanto no fue necesario hacer una deconvolución para determinar el máximo exacto de la banda.



**Figura 3.2.** Evolución del coeficiente de absorción con respecto a la energía depositada, en geles de SiO<sub>2</sub>, con Coumarina 540, para tres concentraciones. Irradiación con luz láser Ar<sup>+488</sup>.

En la Figura 3.2 se muestra la evolución del coeficiente de absorción, del máximo de la banda principal del espectro, para las tres concentraciones de Coumarina 540 en gel de SiO<sub>2</sub> utilizadas. Se observó un decaimiento exponencial del coeficiente de absorción como función de la energía depositada en la muestra, para las tres concentraciones. Aquí y en las demás figuras los puntos corresponden a los datos experimentales, las líneas continuas representa curvas suaves que pasan por estos, y las líneas punteadas representan un ajuste del tipo  $a_0 + a_1 e^{-kE}$ . Las barras representan un error del 7% en los valores iniciales, donde se observa el decaimiento de la señal. El análisis de las incertidumbres se reporta en el

Anexo A. En general, cada punto experimental tuvo una incertidumbre asociada distinta de las de los otros puntos, como puede notarse en el Anexo A. Por ello sólo se ilustró en las gráficas las mayores barras de error obtenidas. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro y en el Anexo B. La muestra de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l se irradió hasta que se depositó 230 J de energía, como se observa en la Figura el valor del coeficiente de absorción es muy cercano a cero en 70 J y así continua aproximándose más a cero lentamente hasta los 230 J. Se observa que para las concentraciones de  $2.5 \times 10^{-3}$  y  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l la velocidad de decaimiento (el coeficiente en la exponencial) del coeficiente de absorción es aproximadamente la misma, mientras que para la concentración de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l la velocidad de decaimiento del coeficiente de absorción, es casi la mitad que para las anteriores. La velocidad de decaimiento del coeficiente de absorción para el gel de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 0.99 veces la velocidad de decaimiento para el de  $2.5 \times 10^{-3}$ , y 2.33 veces para el de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l.

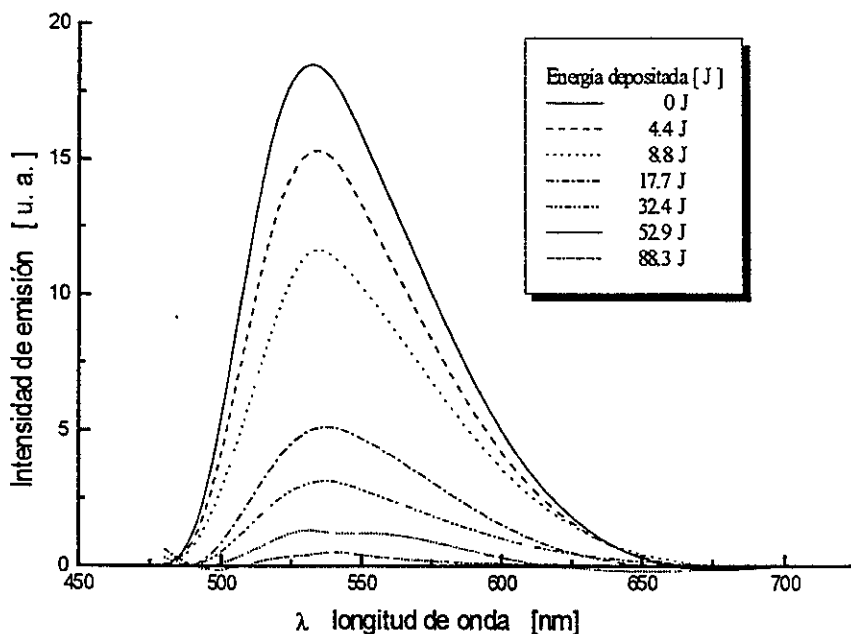
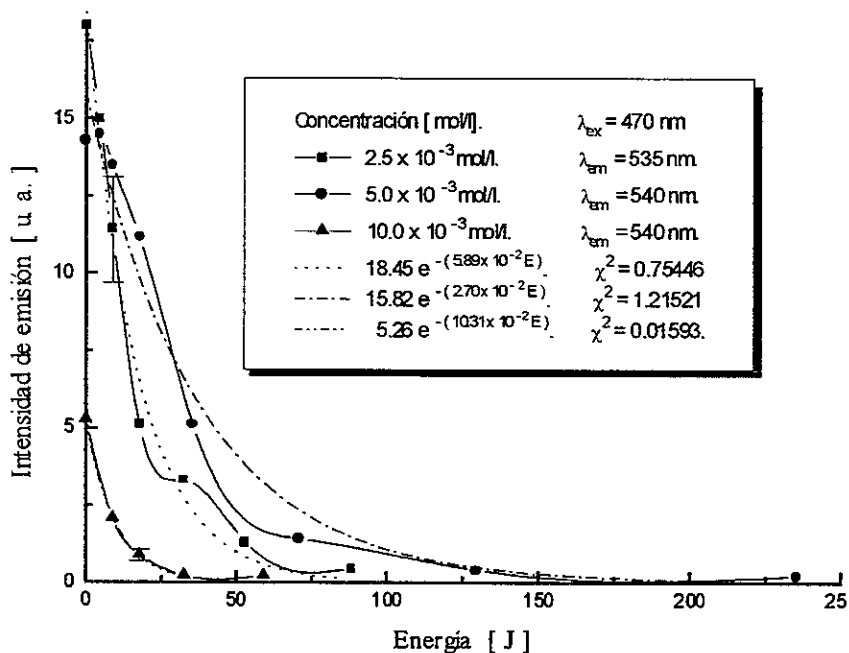


Figura 3.3. Espectros de emisión a diferentes valores de energía depositada en la muestra de gel de  $\text{SiO}_2$  con Coumarina 540 de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l, al irradiar con luz láser  $\text{Ar}^{+488}$ .

La Figura 3.3 muestra espectros de emisión a diferentes energías depositadas en el gel, para Coumarina 540 a una concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l al irradiar con luz láser  $\text{Ar}^{+488}$ , para  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm, hay un máximo de intensidad de emisión en 535 nm. Los espectros de emisión para las concentraciones de  $5.0 \times 10^{-3}$  y  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l son

similares; el máximo de emisión puede ser 535 o 540 nm dependiendo de la concentración y del grosor de la muestra (Tabla 3.1).



**Figura 3.4.** Evolución de la banda de emisión. Coumarina 540 en geles de SiO<sub>2</sub> de tres concentraciones. Irradiación con luz láser Ar+488.

La Figura 3.4 muestra la **evolución del máximo de la banda de emisión** para las tres concentraciones de Coumarina 540 en el gel de SiO<sub>2</sub> al irradiar con la luz azul del láser de Argón. Se observa un decaimiento continuo de tipo exponencial. La curva suave que representa el decaimiento de la intensidad de emisión con respecto a la energía depositada del gel de SiO<sub>2</sub> con Coumarina 540 de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l presenta pequeñas fluctuaciones. El comportamiento se ajusta mediante un modelo sencillo de tipo exponencial. Los parámetros de ajuste se muestran en el recuadro y en el Anexo B. Las barras representan un error del 21% en los valores iniciales. Se observa que la velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión es mayor para la concentración de  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l a diferencia de lo que ocurre para el caso de la Figura 3.2 en el que la velocidad de decaimiento en la intensidad de absorción fue mayor para la del gel de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l y mínima al igual que para el caso anterior, para la concentración de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l. La velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión para la muestra de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 1.75 veces la velocidad de decaimiento para la de  $2.5 \times 10^{-3}$  y 3.82 veces para la de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l.

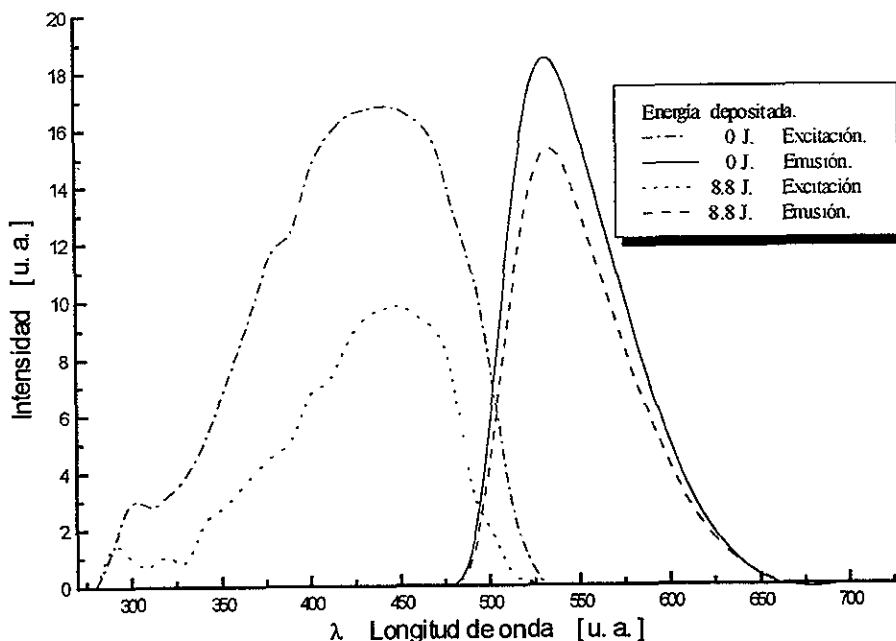


Figura 3.5. Espectros de emisión y excitación a diferentes valores de energía depositada en la muestra. Coumarina 540 en gel de  $\text{SiO}_2$  de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l. Irradiación  $\text{Ar}^{+488}$ .

La Figura 3.5 muestra espectros de emisión y excitación para Coumarina 540 en gel de  $\text{SiO}_2$  a una concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l al irradiar con luz azul del láser de Argón, cada espectro pertenece a una dosis distinta de irradiación. Se observa que la banda de emisión tiene un máximo a una mayor longitud de onda o bien a una energía menor que el mayor máximo de excitación esto debido al corrimiento de Stokes, que en este caso fue de 95 nm. El espectro de excitación presenta dos bandas una pequeña con máximo en 390 nm y otra mayor con máximo en 445 nm. En este caso fue necesario hacer una corrección en el espectro de excitación, debido a que la lámpara del fluorómetro tiene un máximo de emisión en 470 nm que interfiere con el espectro. Para ello se restó la señal de emisión de la lámpara al espectro y se completó el pico siguiendo la forma de la curva.

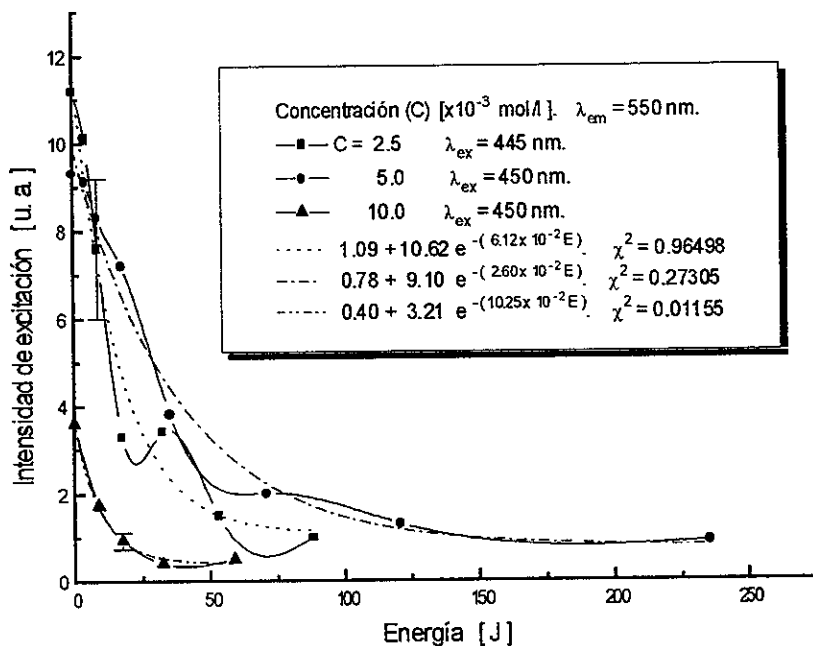


Figura 3.6. Evolución de la banda de excitación para geles de SiO<sub>2</sub> con Coumarina 540 a tres concentraciones. Irradiación con luz láser Ar<sup>-488</sup>.

La Figura 3.6 muestra la evolución del máximo de la banda principal de excitación, para las tres concentraciones de Coumarina 540 en geles de SiO<sub>2</sub>. Se observa un decaimiento exponencial de la intensidad de excitación como función de la energía depositada en la muestra. Se hace un ajuste de tipo exponencial. Los parámetros se reportan en el recuadro y en el Anexo B. El error reportado aquí es del 21% en los valores iniciales. Se observa, al igual de lo que ocurre en la evolución de la intensidad de emisión que la curva suave que representa el decaimiento de la intensidad de emisión con respecto a la energía depositada del gel de SiO<sub>2</sub> con Coumarina 540 a  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l presenta pequeñas fluctuaciones, y la velocidad de decaimiento de la intensidad de excitación al irradiar con luz azul es mayor para la concentración de  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l y menor para la concentración de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l. La velocidad de decaimiento para la muestra de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 1.67 veces la velocidad de decaimiento para la de  $2.5 \times 10^{-3}$ , y 3.94 veces para la de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l.



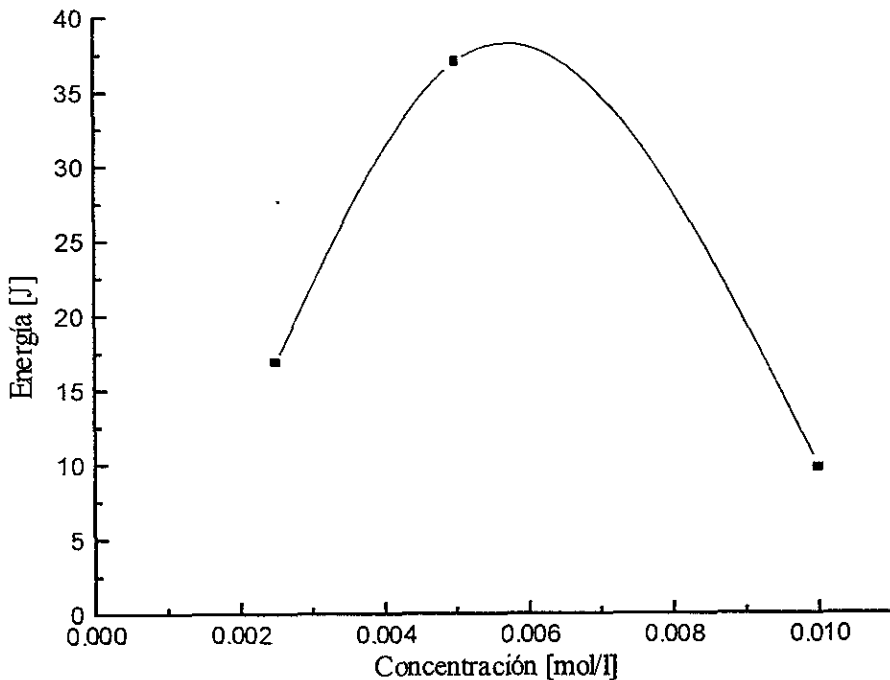


Figura 3.7. Gráfica de la energía a la que la intensidad de emisión decae a  $I_0/e$ , para las tres concentraciones estudiadas. Irradiación con  $Ar^{+488}$ .  $I_0$  es la intensidad inicial de emisión de la muestra.

En la Figura 3.7 se muestra una gráfica de la energía a la cual la intensidad de emisión decae a  $I_0/e$  para cada una de las tres concentraciones, donde  $I_0$  es la intensidad inicial de emisión que se obtuvo para cada concentración y la energía se calculó a partir de la ecuación que se encontró para la intensidad de emisión como función de la energía para cada muestra. Se unen los puntos experimentales con una línea suave que tiene un máximo en  $6 \times 10^{-3}$  mol/l, esta es la concentración a la que se debe dar mayor energía para que la intensidad de emisión decaiga al valor  $I_0/e$ , y por lo tanto resulta ser una **concentración óptima para resistir a la radiación de láser**. Esta concentración es próxima a la concentración de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l que por los resultados encontrados resultó ser la más resistente a la radiación ionizante del láser de Argón de 488 nm.

### 3.1.1.2 Exposición a la luz verde (515 nm)

Se irradiaron muestras a concentraciones de  $2.5 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  y  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l con luz verde del láser de Argón, con las mismas condiciones experimentales, en esta ocasión se usó la lente para ensanchar el haz de luz láser sólo para la muestra de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l.

Se obtuvieron los espectros iniciales de absorción emisión y excitación que son similares a los mostrados en las Figuras 3.1, 3.3 y 3.5. (Los máximos de las bandas se reportan en la tabla 3.1).

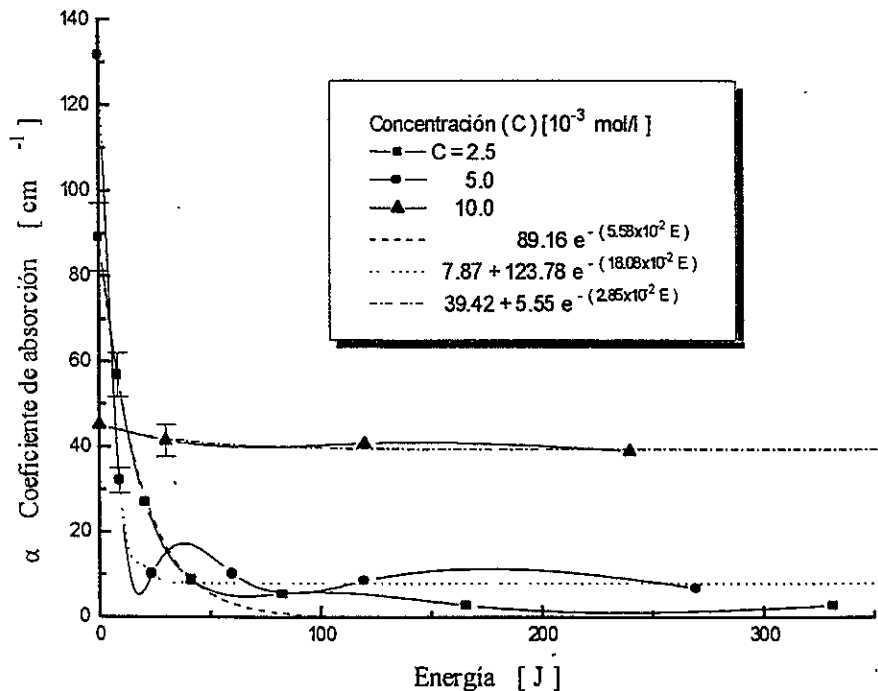
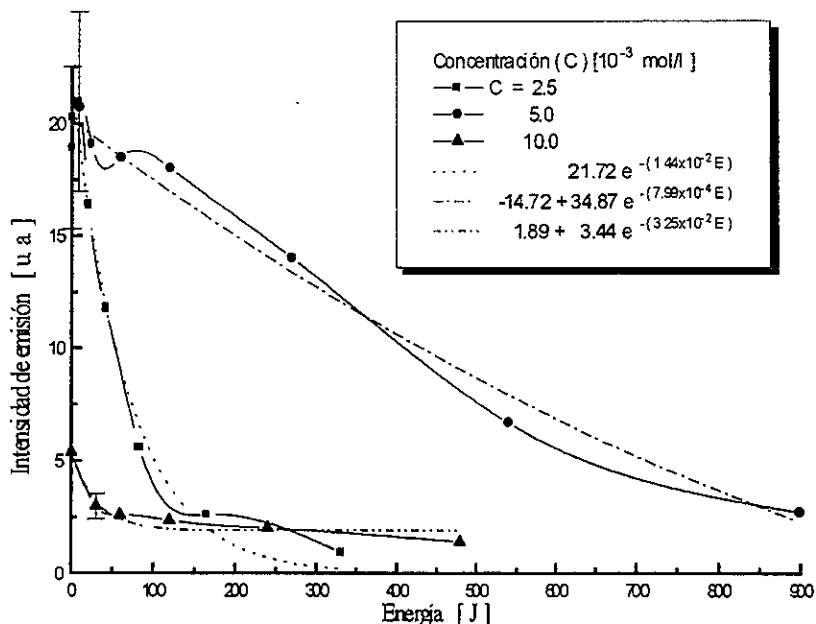


Figura 3.8. Evolución del coeficiente de absorción. Coumarina 540 en geles de  $\text{SiO}_2$  de tres concentraciones. Irradiación con luz láser  $\text{Ar}^{+515}$ .

La Figura 3.8 muestra la **evolución del coeficiente de absorción del máximo de la banda principal** para concentraciones de  $2.5 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  y  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l al irradiar con luz verde del láser de Argón. Se hizo un ajuste de tipo exponencial, representado por la línea punteada, los parámetros se muestran en el recuadro y en el Anexo B. El error experimental es del 9%, y es graficable. La muestra a  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l muestra algunas oscilaciones, esta muestra se continuó irradiando hasta que se depositaron 900 J de energía,

sin embargo el coeficiente de absorción permaneció constante desde 260 J. La velocidad de decaimiento del coeficiente de absorción es mayor para la muestra de gel con Coumarina 540 a  $5 \times 10^{-3}$  mol/l, y mínima para el gel a  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l. La velocidad de decaimiento para la muestra de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 0.51 veces la velocidad de decaimiento para la de  $2.5 \times 10^{-3}$ , y 0.16 veces para la de  $5 \times 10^{-3}$ . Se observa que para la concentración de  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l el coeficiente de absorción se mantiene casi constante, sólo muestra un ligero decaimiento, pero este resultado no es muy confiable ya que el espectro de absorción se mantuvo saturado durante todo el experimento, debido probablemente a la alta concentración del colorante y al grosor de la muestra.



**Figura 3.9.** Evolución de la banda de emisión. Coumarina 540 en geles de  $\text{SiO}_2$  de tres concentraciones.  $\lambda_{\text{ex}}=470$  nm,  $\lambda_{\text{em}}=540$  nm. Irradiación con luz láser  $\text{Ar}^{+515}$ .

La Figura 3.9 muestra la **evolución del máximo de la banda de emisión** ( $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm). Para la muestra con  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l de Coumarina 540 se observa una activación de la intensidad a 24 J y después un decaimiento continuo de la intensidad. La muestra con concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l muestra una activación seguida de un decaimiento exponencial con oscilación. Se modela el comportamiento de la intensidad con un ajuste de tipo exponencial. Las barras de error representan el 19%. Se observa, a diferencia de la velocidad de decaimiento del coeficiente de absorción, que la velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión es mayor para el gel a  $10.0 \times 10^{-3}$ , y menor para el gel a  $5 \times 10^{-3}$  mol/l

La velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión para la muestra de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 40.68 veces para la de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l.

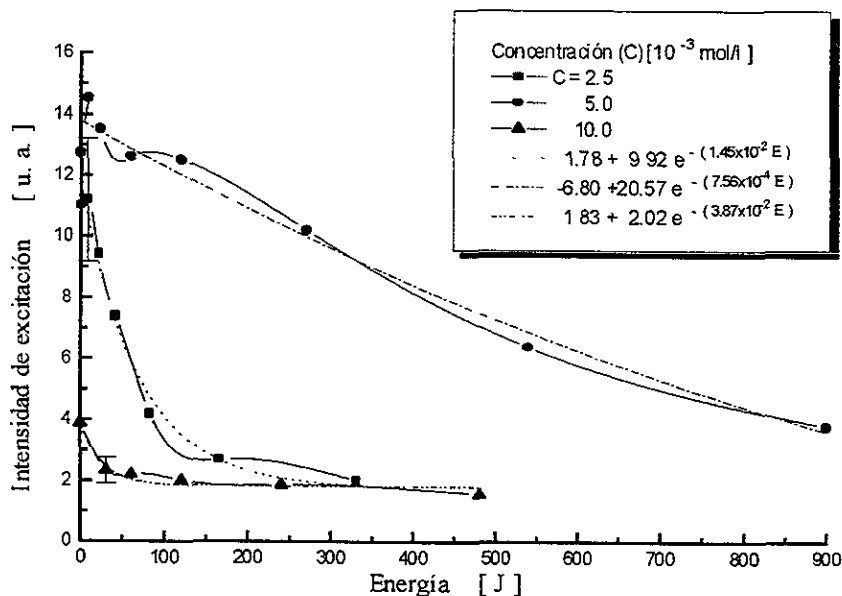


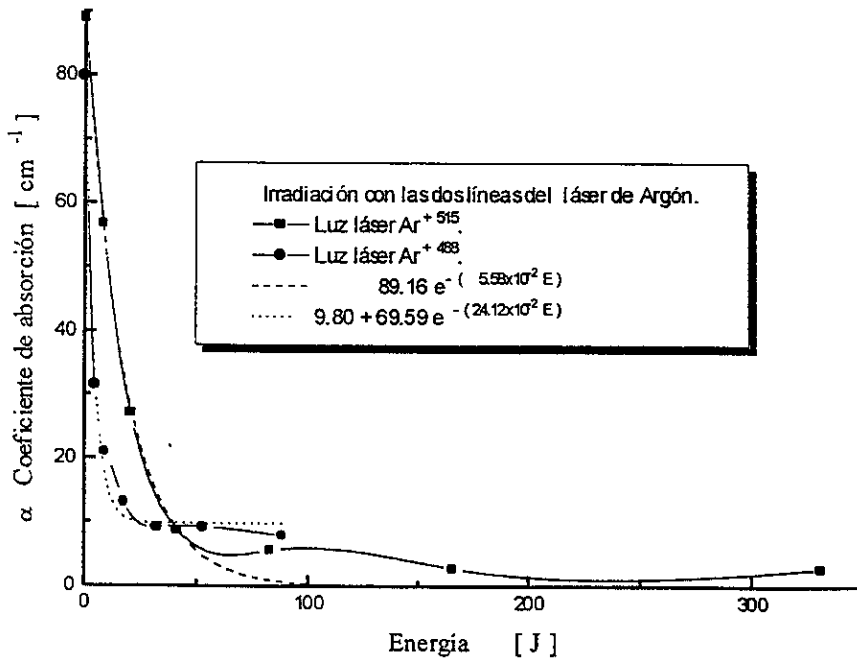
Figura 3.10. Evolución de la banda de excitación. Coumarina 540 en geles de  $\text{SiO}_2$  de tres concentraciones. Irradiación con luz láser  $\text{Ar}^{+515}$ .  $\lambda_{\text{em}}=550$  nm,  $\lambda_{\text{ex}}=450$  nm y  $\lambda_{\text{ex}}=445$  nm para  $C=2.5 \times 10^{-3}$  mol/l.

La Figura 3.10 ilustra la evolución del máximo de la banda principal de excitación ( $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm), para cada concentración. Se observa un comportamiento muy similar al observado en la Figura 3.9. Se modela el comportamiento con un ajuste de tipo exponencial. Al igual que en la Figura anterior se observa que la muestra con concentración de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l tiene una activación en 24 J y después un decaimiento continuo de la intensidad de excitación, y la muestra de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l muestra una activación seguida de un decaimiento exponencial con oscilación. La muestra a  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l tiene la mayor velocidad de decaimiento de la intensidad de emisión y la muestra con concentración de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l presenta la menor velocidad de decaimiento. La velocidad de decaimiento de la intensidad de excitación para la muestra de  $10.0 \times 10^{-3}$  es 2.67 veces la velocidad de decaimiento para la de  $2.5 \times 10^{-3}$  y 51.19 veces para la de  $5 \times 10^{-3}$  mol/l.

### 3.1.2 Coumarina 540 a iguales concentraciones en geles de SiO<sub>2</sub>, expuestos a las dos líneas del láser de Argón

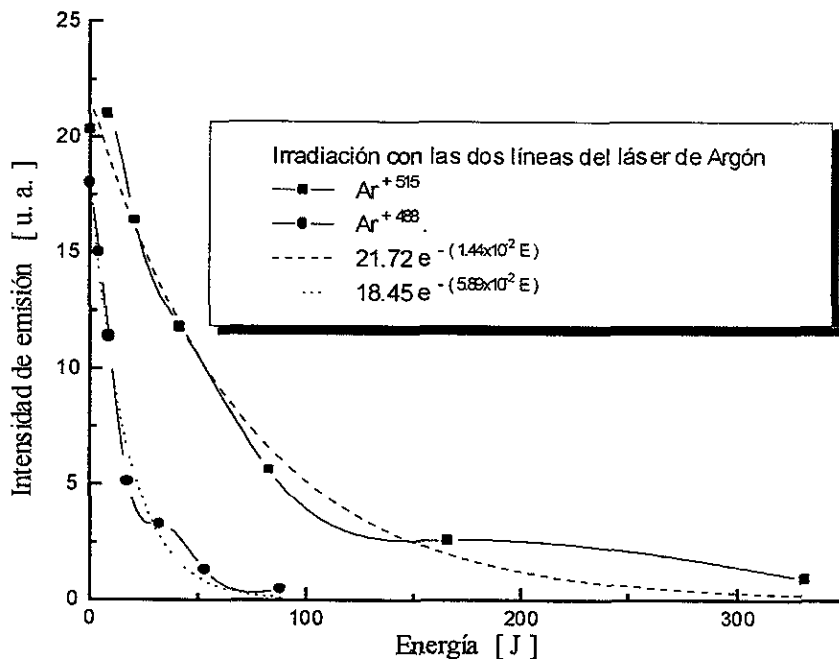
Se irradiaron dos muestras de Coumarina 540 en gel de SiO<sub>2</sub> con una concentración de  $2.5 \times 10^{-3}$  con las dos líneas del láser de Argón. Se mantuvieron las mismas condiciones experimentales, y se usó una lente para ensanchar el haz de luz láser de manera que cubriera toda la muestra por irradiar.

Se obtuvieron los espectros iniciales de absorción, emisión y excitación tal y como se hizo en los casos anteriores.



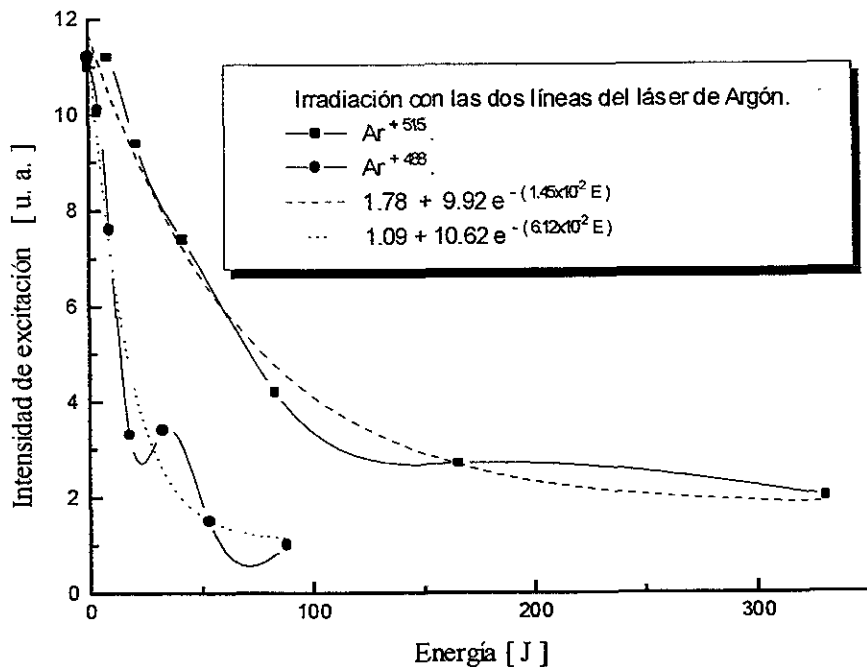
**Figura 3.11.** Evolución del coeficiente de absorción con respecto a la energía depositada. Al irradiar con las dos líneas del láser de Argón. Coumarina 540 en geles de SiO<sub>2</sub>. Concentración  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l.

En la Figura 3.11 se ilustra la evolución del coeficiente de absorción del máximo de la banda principal ( $\lambda_{ab} = 435$  nm). Se observa un decaimiento continuo de tipo exponencial tanto al irradiar con luz azul como con luz verde. Se modela el comportamiento del coeficiente de excitación mediante un ajuste de tipo exponencial representado por la línea punteada, los parámetros aparecen en el recuadro y se reportan en el Anexo B. El error es del 3.7%. La velocidad de decaimiento del coeficiente de absorción resulta ser mayor al irradiar con luz azul que con luz verde por un factor de 4.32.



**Figura 3.12.** Evolución de la banda de emisión, al irradiar Coumarina 540 en geles de  $SiO_2$  con las dos líneas del láser de Argón. Concentración  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l  $\lambda_{ex}=470$ nm,  $\lambda_{em}=535$ nm.

La Figura 3.12 contiene el **comportamiento del máximo de la banda de emisión** ( $\lambda_{ex} = 470$  nm,  $\lambda_{em} = 535$  nm) como función de la energía depositada en la muestra al irradiar con ambas líneas del láser. El error experimental asociado es del 15%. Se observa un decaimiento de tipo exponencial y al hacer el ajuste se encuentra que la velocidad de decaimiento es mayor al irradiar con luz azul por un factor de 4.09.



**Figura 3.13.** Evolución de la banda de excitación. Irradiación de Coumarina 540 de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l en geles de  $SiO_2$  con las dos líneas del láser de Argón.  $\lambda_{em}=550$  nm,  $\lambda_{ex}=445$ nm.

En la Figura 3.13 se observa el comportamiento del máximo de la banda de excitación ( $\lambda_{ex} = 445$  nm,  $\lambda_{em} = 550$  nm) como función de la energía depositada en la muestra. Se observa un decaimiento de tipo exponencial. Las líneas punteadas representan los ajustes. Las error experimental es del 15%. La velocidad de decaimiento de la intensidad de excitación es mayor al irradiar con luz azul por un factor de 4.22.

## 3.2 Análisis

En las evoluciones de las bandas de absorción emisión y excitación se observan dos resultados principalmente: a) decaimiento de la señal desde el principio, b) incremento inicial seguido de un decaimiento de la señal. En algunos casos también se observa el decaimiento de la señal con comportamiento oscilatorio superpuesto

En la mayoría de los casos se presentan decaimientos exponenciales de las señales que llegan a valores cercanos a cero. Esto se debe a que el colorante se ha degradado casi por completo dentro del gel. Este comportamiento se observó principalmente en las muestras con concentración de  $10.0 \times 10^{-3}$  mol/l irradiadas con la luz azul del láser de Argón.

El decaimiento de la señal se puede explicar a partir de la degradación que sufre la molécula orgánica del colorante de la Coumarina 540 debido a la radiación ionizante del láser de Argón. Como se ha mencionado anteriormente hay varias rutas mediante las cuales una molécula de colorante excitada se puede degradar. Algunos estudios indican que la primera vía de degradación es fotoquímica principalmente debido a oxidación [2], a partir de la cual se pueden formar nuevos compuestos. Otra ruta que se considera es la formación de dímeros, y el rompimiento de enlaces que dan como resultado el daño del colorante y la pérdida permanente de la luminiscencia.

El incremento inicial en la señal ( Figuras 3.9, 3.10, 3.12 y 3.13) se puede explicar de la siguiente manera. Al llegar los fotones de la radiación a la muestra, se encuentran con moléculas, o bien cúmulos de las moléculas en el estado base. Estos fotones interactúan con las moléculas excitándolas. A medida que se incrementa el tiempo de exposición los cúmulos de la primera capa se activan rápidamente, pero también se degradan. Conforme penetran más los fotones al interior de la muestra se encuentran con una mayor densidad de moléculas o cúmulos que pueden ser activados, pues es mayor la densidad de las moléculas o cúmulos en el interior que en la superficie y por lo tanto se observa un incremento en la señal. Conforme continúa la irradiación las moléculas prosiguen degradándose y se observa un decaimiento en la señal de emisión.

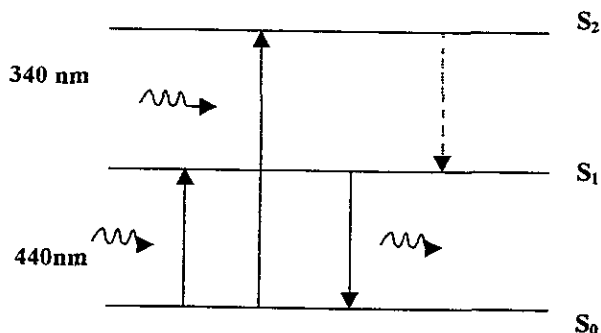
El comportamiento oscilatorio de la señal, (Fig. 3.4, 3.6, 3.12 y 3.13) se puede explicar debido a que la principal vía de degradación, que es la oxidación, es reversible al menos inicialmente. Las moléculas oxidadas dejan de contribuir a la luminiscencia, pero al deshacerse del oxígeno debido a la reversibilidad de la reacción se recuperarán y darán lugar por lo tanto al aumento en la señal y la recuperación del color en las muestras. Estas moléculas del colorante recuperadas volverán a interactuar con los fotones de la radiación posteriormente, lo que ocasionará que las moléculas del colorante se degraden nuevamente dando como resultado una disminución en la señal.

La rapidez con la que se degradan las moléculas depende de la concentración de éstas en la muestra, y de la longitud de onda con las que se irradian las muestras. Se encontró que la intensidad de la señal decae cuatro veces más rápido para las muestras irradiadas con la luz azul del láser de Argón (488 nm) que con luz verde (515 nm).

Los espectros de absorción y emisión nos dan información acerca de las transiciones que efectúan los electrones  $\pi$  al absorber y emitir luz. Las bandas de absorción están asociadas a transiciones de electrones  $\pi$  a estados excitados de singulete. Las transiciones



que ocurren son, por ejemplo para la muestra a  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l,  $S_0 \rightarrow S_1$  y  $S_0 \rightarrow S_2$ , que corresponden a las bandas con máximo en 440 nm y 340 nm respectivamente. Los electrones en el estado  $S_2$  decaen no radiativamente al estado  $S_1$  ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) y de aquí decaen radiativamente al estado base,  $S_0$ , con pérdida de energía (corrimiento de Stokes) que se cede a la matriz del gel, a esta última transición,  $S_1 \rightarrow S_0$  corresponde la banda de emisión observada con máximo en 535 nm. Esto se ilustra en la Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Transiciones electrónicas de los electrones  $\pi$  a estados excitados, en la muestra de  $2.5 \times 10^{-3}$  mol/l, de Coumarina 540 en el gel de  $\text{SiO}_2$ .

### 3.3 Conclusiones

- El cambio en el coeficiente de absorción e intensidades de emisión y excitación como función de la energía presentan un decaimiento exponencial, por lo tanto el comportamiento de estas propiedades ópticas de la Coumarina 540 en el gel de  $\text{SiO}_2$  se pueden ajustar mediante una curva exponencial.
- La rapidez con la que se destruyen las moléculas dentro del gel depende de la concentración de éstas en la muestra y de la longitud de onda con la que se irradian las muestras.
- Con respecto a la concentración, la muestra que tiene las velocidades de decaimiento más bajas tanto en el coeficiente de absorción como para las intensidades de emisión y excitación, al irradiar con la luz azul, es la muestra de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l. Lo mismo ocurre para las velocidades de decaimiento de la emisión y excitación, al irradiar las muestras con la luz verde. Por lo tanto de las muestras estudiadas las de concentración de  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/l de Coumarina 540 en el gel de  $\text{SiO}_2$  son las más fotoestables.
- De los resultados obtenidos, se encontró una concentración óptima para resistir el daño óptico, esta es  $6 \times 10^{-3}$  mol/l.
- La velocidad con que decayó la intensidad del coeficiente de absorción e intensidades de emisión y excitación fue cuatro veces mayor cuando se irradió con luz azul,  $\text{Ar}^{+488}$ , para muestras con las mismas concentraciones y las mismas condiciones experimentales, que cuando se irradió con luz verde,  $\text{Ar}^{+515}$ . Esto es fácil de explicar ya que hay una mayor absorción de luz a 488 nm que a 515 nm, para los geles de  $\text{SiO}_2$  con Coumarina 540.

## Cálculo de incertidumbres.

Para calcular las incertidumbres en las intensidades de emisión y excitación consideramos que la intensidad (I) es proporcional a las variables relacionadas con el experimento. Estas son el número de centros absorbentes por unidad de volumen en la muestra (N), la posición de la muestra (P), la reproducibilidad del fluorómetro (R), y las dimensiones de la muestra el grosor (d), ancho (A) y largo de la muestra (L).

Es decir

$$I_{em,ex} = cNPdRAL,$$

donde c = cte.

Por lo tanto, diferenciando ambos miembros y dividiendo por I se tiene

$$\frac{\delta I_{em,ex}}{I} = \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta P}{P} + \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta R}{R} + \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta L}{L}$$

A continuación se reporta como se obtuvieron las incertidumbres porcentuales para cada variable y el mayor valor que se encontró para estas.

La incertidumbre del número de centros absorbentes por unidad de volumen, se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$N = c [n / (n^2 + 2)^2] \alpha(\max) U f^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

donde c = cte.; n es el índice de refracción promedio, en el pico de la banda;  $\alpha(\max)$  es el coeficiente de absorción en el máximo de la banda medido en  $\text{cm}^{-1}$ ; U es la anchura de la banda medida en eV a la mitad del valor de  $\alpha(\max)$ ; y f es la intensidad del oscilador ( $\approx 0.9 \pm 1\%$ ).

Entonces

$$\delta N/N = [(5n^2 + 2) / (n^2 + 2)] \delta n/n + \delta \alpha(\max)/\alpha(\max) + \delta U/U + \delta f/f$$

A partir de experiencias previas y de valores reportados en la literatura, podemos considerar.

$$\delta n/n = 1\%; [(5n^2 + 2)/(n^2 + 2)] \delta n/n = 3.1\%$$

$$\delta U/U = 2\%$$

$$\delta f/f = 1\%$$

Para obtener la incertidumbre en el coeficiente de absorción empleamos la fórmula (2.7)

$$\alpha(\lambda) = \frac{O.D.}{d \log_{10} e}$$

por lo tanto

$$\delta \alpha/\alpha = \delta (O.D.)/(O.D.) + \delta d/d$$

Aplicando la fórmula anterior en el máximo de absorción:

$\delta \alpha(\max)/\alpha(\max) = 8.3\% + 0.8\% = 9.1\%$ . Esto es el caso de la mayor incertidumbre encontrada. Lo mismo se hizo para calcular la incertidumbre del coeficiente de absorción para cada muestra

ESTA SESIÓN NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

La incertidumbre debida a la posición de la muestra, se obtuvo de pruebas experimentales, que indicaron la incertidumbre en la medición de intensidad del espectro, al quitar la muestra de su posición y después volviendo a ponerla en su posición original. Así se obtuvo que  $\delta P/P = 5.3\%$ , para la mayor incertidumbre encontrada.

La incertidumbre debida al aparato empleado, el fluorómetro, se obtuvo tomando varios espectros de una muestra.  $\delta R/R = 1.3\%$

La incertidumbre de las dimensiones de la muestra es la que se obtienen del aparato de medición. Para medir el espesor de la muestra se empleó un micrómetro ( $\pm 0.0005$  cm). Para medir el ancho y largo se empleó un vernier ( $\pm 0.005$  cm). Las mayores incertidumbres en este caso fueron:

$$\delta d/d = 1.3\%, \quad \delta A/A = 0.4\%, \quad \delta L/L = 0.4\%.$$

La incertidumbre debida al ancho y largo de la muestra contribuyen muy poco, por lo tanto se empleó la máxima incertidumbre en estos casos.

De aquí que

$$\frac{\delta I_{em,ex}}{I} = \frac{\delta N}{N} + \frac{\delta P}{P} + \frac{\delta d}{d} + 0.4\% + 0.4\%$$

$\delta N/N$ ,  $\delta P/P$ ,  $\delta d/d$ , se calcularon para cada caso.

Es claro de lo anterior que la incertidumbre porcentual asociada a cada punto depende del punto mismo. Para fines de ilustración se incluyeron en algunas de las figuras las barras de error más grandes obtenidas.

Parámetros de ajuste para la Coumarina 540 en gel de SiO<sub>2</sub>.

Figura	Banda	Concentración [ $\times 10^{-3}$ mol/l ]	Grosor [ cm ]	Ajuste $\alpha(E) = a_0 + a_1 e^{-kE}$
3.2, 3.11	435 nm absorción	2.5	0.0765	$a_0 = 9.80$ $a_1 = 69.50$ $k = 24.12 \times 10^{-2}$
3.2	430 nm absorción	5.0	0.062	$a_0 = 0$ $a_1 = 179.78$ $k = 10.26 \times 10^{-2}$
3.2	425 nm absorción	10.0	0.039	$a_0 = 13.37$ $a_1 = 75.17$ $k = 23.96 \times 10^{-2}$
3.4, 3.12	535 nm emisión	2.5	0.0765	$a_0 = 0$ $a_1 = 18.45$ $k = 5.89 \times 10^{-2}$
3.4	540 nm emisión	5.0	0.062	$a_0 = 0$ $a_1 = 15.82$ $k = 2.70 \times 10^{-2}$
3.4	540 nm emisión	10.0	0.039	$a_0 = 0$ $a_1 = 5.26$ $k = 10.31 \times 10^{-2}$
3.6, 3.13	445 nm excitación	2.5	0.0765	$a_0 = 1.09$ $a_1 = 10.62$ $k = 6.12 \times 10^{-2}$
3.6	450 nm excitación	5.0	0.062	$a_0 = 0.78$ $a_1 = 10.62$ $k = 6.12 \times 10^{-2}$
3.6	450 nm excitación	10.0	0.039	$a_0 = 0.40$ $a_1 = 3.21$ $k = 10.25 \times 10^{-2}$

Figura	Banda	Concentración [ $\times 10^{-3}$ mol/l ]	Grosor [ cm ]	Ajuste $\alpha(E) = a_0 + a_1 e^{-kE}$
3.8, 3.11	440 nm absorción	2.5	0.0685	$a_0 = 0$ $a_1 = 89.16$ $k = 5.58 \times 10^{-2}$
3.8	430 nm absorción	5.0	0.062	$a_0 = 7.87$ $a_{1/2} = 123.78$ $k = 18.08 \times 10^{-2}$
3.8	435 nm absorción	10.0	0.140	$a_0 = 30.42$ $a_1 = 5.55$ $k = 2.85 \times 10^{-2}$
3.9, 3.12	535 nm emisión	2.5	0.0685	$a_0 = 0$ $a_{1/2} = 21.72$ $k = 1.44 \times 10^{-2}$
3.9	540 nm emisión	5.0	0.062	$a_0 = -14.72$ $a_1 = 34.87$ $k = 7.99 \times 10^{-2}$
3.9	540 nm emisión	10.0	0.140	$a_0 = 1.89$ $a_1 = 3.44$ $k = 3.5 \times 10^{-2}$
3.10, 3.13	445 nm excitación	2.5	0.0685	$a_0 = .178$ $a_1 = 9.92$ $k = 1.45 \times 10^{-2}$
3.10	450 nm excitación	5.0	0.062	$a_0 = -6.80$ $a_{1/2} = 20.57$ $k = 7.56 \times 10^{-2}$
3.10	450 nm excitación	10.0	0.140	$a_0 = 1.83$ $a_1 = 2.02$ $k = 3.87 \times 10^{-2}$

Tabla de velocidades de decaimiento.

Figura	Banda	C [ $\times 10^{-3}$ mol/l ]	Grosor [ cm ]	Irradiación	Velocidad de decaimiento. k
3.2, 3.11	435 nm absorción	2.5	0.0765	Ar <sup>+488</sup>	$24.12 \times 10^{-2}$
3.8, 3.11	440 nm absorción	2.5	0.0685	Ar <sup>+515</sup>	$5.58 \times 10^{-2}$
3.4, 3.12	535 nm emisión	2.5	0.0765	Ar <sup>+488</sup>	$5.89 \times 10^{-2}$
3.9, 3.12	535 nm emisión	2.5	0.0685	Ar <sup>+515</sup>	$1.44 \times 10^{-2}$
3.6, 3.13	445 nm excitación	2.5	0.0765	Ar <sup>+488</sup>	$6.12 \times 10^{-2}$
3.10, 3.13	445 nm excitación	2.5	0.0685	Ar <sup>+515</sup>	$1.45 \times 10^{-2}$
3.2	430 nm absorción	5.0	0.062	Ar <sup>+488</sup>	$10.26 \times 10^{-2}$
3.8	430 nm absorción	5.0	0.062	Ar <sup>+515</sup>	$18.08 \times 10^{-2}$
3.4	540 nm emisión	5.0	0.062	Ar <sup>+488</sup>	$2.70 \times 10^{-2}$
3.9	540 nm emisión	5.0	0.062	Ar <sup>+515</sup>	$7.99 \times 10^{-4}$
3.6	450 nm excitación	5.0	0.062	Ar <sup>+488</sup>	$6.12 \times 10^{-2}$
3.10	450 nm excitación	5.0	0.062	Ar <sup>+515</sup>	$7.56 \times 10^{-2}$
3.2	424 nm absorción	10.0	0.034	Ar <sup>+488</sup>	$23.96 \times 10^{-2}$
3.8	435 nm absorción	10.0	0.140	Ar <sup>+515</sup>	$2.85 \times 10^{-2}$
3.4	540 nm emisión	10.0	0.034	Ar <sup>+488</sup>	$10.31 \times 10^{-2}$
3.9	540 nm emisión	10.0	0.140	Ar <sup>+515</sup>	$3.5 \times 10^{-2}$
3.6	450 nm excitación	10.0	0.034	Ar <sup>+488</sup>	$10.25 \times 10^{-2}$
3.10	450 nm excitación	10.0	0.140	Ar <sup>+515</sup>	$3.87 \times 10^{-2}$

## Referencias

- 1.- B. Dunn, J. I Zink, "Probes of poro enviroment and molecular-matrix interactions in sol-gel material". Chem. Mat., 9 , 2980-2291 (1997).
- 2.- T. Suratwala, Z. Garklund, K Davidson and D. R. Uhlmann. "Photostability of Silylated Coumarin Dyes in Polyceram Hosts". Journal of Sol-gel Science and Technology, 8, 973-978, (1997).
- 3.- E. T. Knobbe, B. Dunn. P. D. Fuqua and F. Nishida, Applied Optics 29, 2729-2733 (1990).
- 4.- McLaren D *The Colour Science of Dyes and Pigments*. (Adam Hilger Ltd., Briston 1983).
- 5.- Shafer F. P., Drexhage K. H., Hansch T. W., Hipen E. P. *Dye Lasers*. (Springer Verlag., Berlín 1973).
- 6.- Griffiths J., *Colour and Constitution of Organic Molecules*. (Academic Press Inco., N. Y. 1976).
- 7 Brinker C., Sherer G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, Boston 1991)
- 8.- L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process", Chem. Rev. 90, 33-72 (1990).
- 9 - García M. J. "Efectos de la Irradiación X en Halogenuros Alcalinos con Impurezas Divalentes". Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, UNAM (1983).
10. T. Suratwala, K. Davidson, Z. Gardlund., and D. R. Uhlmann. "Molecular Engineering and Photostability of Laser Dyes within Sol-Gel Hosts". Journal of Sol-Gel Science and Technology 2986, 141-151 (1997).
- 11.- J. Coyle, *Introduction to Organic Photochemistry* (John Wiley & Sons, 1986)
- 12 T. Suratwala, Z. Gardlund, K Davidson and D. R. Uhlmann, "Processing and Photostability of Pirromethene 567 Policerams". Journal of Sol-Gel Science and Technology 8 , 953 - 958 (1997).
- 13.- González G. F., "Efecto sobre las propiedades ópticas de geles de SiO<sub>2</sub> contaminados con Rojo de Metilo, Azul de Bromofenol, Azul de Timol y Eosina, expuestos a radiación ionizante". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. México., D. F. (1996).



14. Ramírez J. E., "*Investigación Óptica de Geles de SiO<sub>2</sub>: Clorofila y SiO<sub>2</sub>: RB Irradiados con Partículas 4He y los 2o. y 3er Armónicos de un Láser de YAG:Nd*" Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, México D. F. (1997)
15. Reyes. E. J. A., "*Estudio de los Efectos Producidos por la Irradiación Ionizante en las Propiedades Ópticas de Monocristales de LiF Dopados con Mg y Ti y de Geles de SiO<sub>2</sub> Dopados con Rodamina B*" Tesis de licenciatura Facultad de Ciencias, México D. F. (1996).
16. Mark D. Rahn and Terence A. King. "*Comparison of Laser Performance of Dye Molecules in Sol-Gel, Polycom, Ormosil, and Poly(methyl methacrylate) Host Media*". Applied Optics **34**, No. 36, (1995).
17. A. Biswas, S. Chakrabarti, H. N. Acharya, "*Preparation and characterization of monolithic Pr-doped silica glasses by a Sol-Gel method*" Materials Science and Engineering **B49**, 191-196 (1997).