

UNIVERSIDAD DE SONORA
Departamento de Física

EFECTO DEL PH EN LAS PROPIEDADES
AUTOINDUCIDAS POR LUZ LASER EN
VIDRIOS SUAVES DE $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$

Tesis que para obtener el grado de
Licenciado en Física

Presenta:

Teresita C. Medrano Pesqueira.

Hermosillo, Sonora.

Diciembre del 2008

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres Ma. Dolores Pesqueira Fontes y Alejandro Medrano Hurtado por todo su cariño y haberme enseñado que no hay nada más valioso que el conocimiento.

Agradecimientos

Agradezco a mi Director Dr. Mario Enrique Alvarez Ramos por haberme propuesto este excelente, interesante y emocionante tema de tesis.

A todos mis maestros de la UNISON y especialmente a Angelina Uribe Araujo por todo su apoyo y la ayuda que siempre me brindo.

Agradezco a los sinodales que revisaron y corrigieron esta tesis por sus atinados comentarios y correcciones.

Dr. Roberto Pedro Duarte Zamorano

Dr. Santos Jesús Castillo

Dr. Alejandro Apolinar Iribe.

Agradezco a mis hermanos, amigos, tíos, familiares y a mi prima, por todo el afecto que me han dado.

Agradezco a las secretarias y bibliotecarias del Departamento de Física por sus apoyos.

Agradezco al CONACyT el apoyo otorgados bajo del Proyecto 52349 /2006

Agradezco al PROMEP la beca del proyecto Proyecto: P/CA-121 2006-26-20

Contenido

	Páginas
Introducción	1
Capítulo 1	6
Definición Sol-Gel	6
Materiales Sol-Gel	8
Historia del Sol-Gel	8
Síntesis de materiales Sol-Gel	12
Catálisis	16
Catálisis ácida	18
Catálisis básica	18
Gelificación	20
Envejecimiento	22
Secado y Tratamiento Térmico	24
Clasificación según la densidad	25
Capítulo 2	27
Lantánidos trivalentes	27
Estructura Cristalina	29
Estructura y configuración electrónica	31
Erbio: Un metal de tierras raras	34
Capítulo 3	37
Autoefectos inducidos por luz laser: Lente Térmica	37
Diagrama Configuracional	39
Efecto de Lente Térmica	44
Dependencia de la longitud de distancia Focal $F(t)$ de t_c	49
Detección de la Lente Térmica	50

Capítulo 4	53
Transferencia de Energía en Sistemas Sólidos	53
Mecanismo Radiativo de Transferencia de Energía	54
Mecanismo No Radiativo de Transferencia de Energía	58
Proceso Resonante	58
Interacción de tipo Multipolar	60
Capítulo 5	62
Técnicas Experimentales: Preparación de los Vidrios Sol-Gel	62
Capítulo 6	68
Resultado	68
TGA-DTA	71
Absorción Óptica	74
Luminiscencia	80
Lente Térmica	84
Conclusiones	90
Bibliografía	92

Introducción

El interés por lograr la caracterización de los materiales a través del estudio de sus propiedades térmicas, mecánicas, ópticas, eléctricas, etc. En los últimos años se ha incrementado como una respuesta a la necesidad de poder contar con nuevos dispositivos que sean susceptibles de ser utilizados en aplicaciones tecnológicas. En particular, con el desarrollo de la fotonica, el estudio de las propiedades ópticas de sistemas sólidos cristalinos y amorfos, se ha visto incrementado por las aplicaciones que puedan tener en la fabricación de detectores de radiación, pantallas fluorescentes de color, filtros ópticos, convertidores de frecuencia óptica, o bien como medios activos para láseres entonables en frecuencia, en dispositivos de opto-electrónica, medios transmisores de información, direccionadores y controladores opto-ópticos de radiación, memorias ópticas etc.

Para que un material sólido pueda ser incorporado a un dispositivo óptico con aplicaciones en tecnología, es necesario realizar primero un estudio sistemáticos de sus propiedades ópticas, las que comúnmente se conocen en la literatura como “lineales”, entendiendo por estas: la reflexión, refracción, los procesos de absorción-emisión de luz (fotoluminiscencia) y fenómenos relacionados con ellos, como pueden ser los procesos de transferencia de energía. Existen además, aplicaciones tecnológicas de sólidos como son en dispositivos ópticos a utilizarse en láseres de estado sólido, en interruptores y memorias ópticas, para las cuales el estudio de las propiedades ópticas lineales no es suficiente. Se requiere llevar a cabo estudios adicionales acerca de cambios inducidos en el índice de refracción de los materiales que, en algunos casos, ocurren como resultado de su exposición a luz de alta intensidad. Estos efectos están relacionados con las propiedades ópticas no lineales.

La presencia de estos fenómenos depende de la intensidad de la radiación electromagnética a la que se encuentran expuestos los materiales.

Así, cuando un sólido es expuesto a la radiación electromagnética de potencia moderada, parte de ella es absorbida por el material, generando una modulación del índice de refracción (efectos opto-térmicos) de forma que tal radiación incidente sufra desviaciones en su trayectoria al pasar a través del material, por ejemplo: en el caso de un haz propagándose en un fluido, el índice de refracción de este se modifica de manera que aumenta la divergencia de dicho haz, el efecto opto-térmico en este caso actúa como una “lente negativa”. En cambio para un haz que se propague a través de un material vítreo, el cambio en el índice de refracción es tal que la divergencia del haz disminuye y en consecuencia actúa como una “lente positiva”. Estos fenómenos son conocidos en la literatura como efectos de autodesenfocamiento y autoenfocamiento.

Dichos efectos son de interés especial en el presente trabajo, sobre las propiedades de autoenfocamiento inducidos por luz láser específicamente en matrices sólidas contaminadas con Lantánidos trivalentes.

Por su parte, los materiales vítreos han llamado la atención en el campo de materiales ópticos debido a factores como: que pueden prepararse en diferentes formas y tamaños, poseen transparencia a la luz en un amplio intervalo visible-IR. Además pueden aceptar concentraciones relativamente altas de iones contaminantes, sin introducir procesos de cristalización. Así mismo la incorporación de impurezas puede inducir cambios en las propiedades estructurales, ópticas, luminiscentes, térmicas, etc. En particular, se ha demostrado que la adición de óxidos de Tierras Raras induce cambios estructurales, modifica el coeficiente de expansión térmica, la densidad y el volumen molar. Ya los óxidos de Lantánidos se pueden incorporar a la red vítrea como formadores o modificadores [1-4]. Las propiedades ópticas de iones de Lantánido trivalentes incorporados a sistemas sólidos resultan de

interés general debido a las características espectroscópicas que presentan dichos iones. Entre las cuales se pueden mencionar el hecho de que las transiciones ópticas $4f \rightarrow 4f$ (intraconfiguracionales) ocurren entre un gran número de niveles de energía, lo que hace que los sistemas con impurezas de Tierras Raras trivalentes, presenten una gran cantidad de bandas muy angostas de absorción y de emisión en un amplio rango del espectro electromagnético. Así mismo dado que las transiciones $4f$ se encuentran apantalladas por los orbitales $5d$ y $6s$, las posiciones de las bandas asociadas a las transiciones intraconfiguracionales $4f$ son poco sensibles a la red que lo contiene.

En los últimos años, la técnica de síntesis de matrices vítreas Sol-Gel ha sido el centro de atención debido a la ventaja que posee sobre las técnicas tradicionales de fabricar materiales de estado sólido, las cuales involucran generalmente procesos a alta temperatura. El proceso sol-gel es una técnica de baja temperatura y vía húmeda a través de reacciones químicas que permiten obtener un sólido inorgánico, cerámicos o vítreos, de una alta pureza y homogeneidad y, sobre todo, de bajo costo ofreciendo un alto grado de flexibilidad compositiva en la combinación de contaminantes como de componentes de la matriz.[1-2]

Sus propiedades pueden ser modificadas, ya sea variando las condiciones de síntesis, pH, tratamientos térmicos, o incorporando materiales orgánicos e inorgánicos. Se pueden fabricar de formas geométricas diversas, ya sea en monolitos, películas delgadas o polvos. Las bajas temperaturas del proceso permiten la introducción de impurezas orgánicas luminiscentes en el gel, las cuales no se pueden incorporar en matrices sólidas convencionales como cristales y vidrios.

Recientemente se reportó la posibilidad de inducir cambio el índice de refracción en matrices vítreas sol-gel con diferentes concentraciones de impurezas de Er^{3+} al ser expuestas a luz visible coherente [3,4]. Los cambios observados en el índice de refracción son de carácter transitorio y presentan una dependencia de la concentración de Er^{3+} . Los autores identifican que el mecanismo precursor el cambio en el índice de refracción transitorio es de origen térmico y está relacionado con el efecto de “Lente Térmica”, el cual es debido al calor depositado en el material producto de corrimiento de Stokes, entre la energía absorbida y la re-emitida por el material, es decir, por los decaimientos no radiativos entre los niveles de energía de los átomos o moléculas involucrados en los procesos de absorción-emisión, observados en estos sistemas.

Este resultado abre la posibilidad de estudiar sistemas vítreos sol-gel modificados, que puedan tener una mayor eficiencia en los cambios de índice de refracción inducido por luz láser. En particular, se considero la posibilidad de estudiar los autoefectos inducidos por luz láser en vidrios sol-gel sintetizados bajo condiciones de pH distintos, en vista de que la estructura final del monolito es fuertemente dependiente de las condiciones del pH en la preparación de la hidrólisis. Por lo que es de esperar una respuesta optotérmica dependiente del pH bajo las mismas condiciones de concentración de Erblio en los vidrios sol-gel.

La selección específica de erbio en el desarrollo de esta tesis está basada en que este ión de las Tierras Raras en principio absorbe en la región correspondiente a los 488 nm que también es la longitud de onda con la cual es iluminada la muestra, permitiendo de esta manera una interpretación en forma completa de las transferencias de energía presentes en este ión respecto a la red vítrea que lo contiene.

La tesis está dividida en 6 capítulos. En el capítulo 1 se abordan en forma breve un resumen del proceso de síntesis de materiales sol-gel para preparar materiales cerámicos inorgánicos a partir de monómeros precursores, así como una reseña histórica del mismo proceso y las reacciones involucradas en la evolución de las redes que forman los vidrios sol-gel.

En el Capítulo 2, se presenta un resumen de las características de los Lantánidos Trivalentes, incluyendo sus configuraciones electrónicas, energías de ionización y su distribución en la corteza terrestre, haciendo énfasis al final sobre las propiedades del Erblio. En el capítulo 3 se estudia la interacción de la radiación con la materia y las propiedades autoinducidas por la radiación laser. Se incluye la interpretación cualitativa del diagrama configuracional que modela las principales características de los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos. En el capítulo 4 se presenta los elementos básicos de los procesos de transferencia de energía en sistemas sólidos, incluyendo las características de los procesos radiativos y no radiativos en sistemas luminiscentes. En el Capítulo 5 se describe el método utilizado para la síntesis de los vidrios estudiados y se presentan las diferentes técnicas experimentales utilizadas en la realización del presente trabajo. El capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos haciendo la respectiva discusión sobre ellos. Se determinó que para las muestras analizadas (pH2, pH3, pH4 y pH5) la existencia de un proceso de transferencia de energía radiativo entre los vidrios y el ion Er^{3+} , además se identificó que el cambio en el índice de refracción en todas las muestras es de origen térmico. Se observó una correlación entre las propiedades opto-térmicas y las propiedades estructurales derivadas del pH de síntesis de las matices vítreas. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo realizado en esta tesis.

Capítulo 1

Definición Sol-Gel

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas con diámetros en el intervalo de 1-100nm en una fase líquida, donde las partículas dispersas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un gel es un sólido que consiste de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. El gel está interconectado en una red rígida con poros de dimensión por debajo de los micrómetros y cadenas poliméricas con longitud media mayor que un micrómetro. Encontrándose dichos compuestos en un estado altamente disperso [5]. Una representación gráfica de un sol y un gel se muestra en la figura 1.1[6]

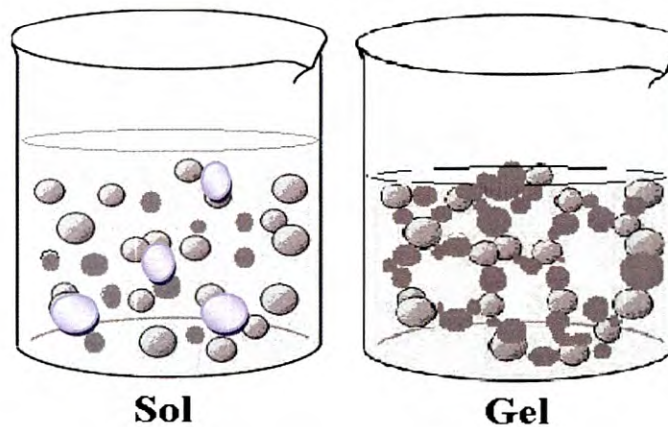


Figura 1.1. Representación gráfica de la etapa sol y la etapa gel.

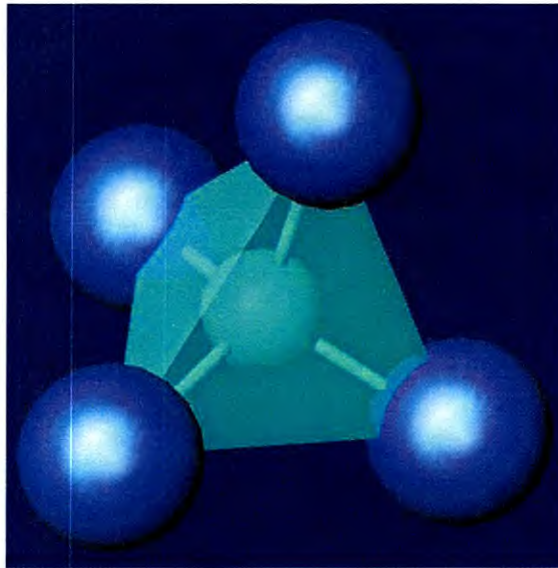


Figura 1.2. Tetraedro de SiO_4 .

La Técnica de síntesis Sol-Gel consiste en la reacción química, la hidrólisis, de los precursores moleculares y la policondensación a una forma vidriosa. En otras palabras, el proceso sol-gel es una reacción química, donde un líquido se va condensando hasta formar un sólido. El proceso se parece mucho a la formación de la gelatina, la cual primero es un líquido y después de esperar un tiempo se hace sólido.[5]

Por medio de esta técnica se pueden obtener vidrios a temperatura ambiente (alrededor de los 20 grados centígrados), en condiciones de presión normal y en menos de 30 minutos se crea un vidrio rígido. La técnica permite la incorporación de sustancias orgánicas e inorgánicas durante la formación de la red vidriosa, pues está es altamente porosa.

Materiales Sol-Gel

Los materiales sol-gel son aquellos que se elaboran a partir de la técnica sol-gel, generando materiales amorfos y policristalinos. Dado la facilidad de manipulación, podemos obtener materiales con características físicas y químicas deseadas con relativa facilidad. Varios son los materiales logrados como aerogeles, polvos ultrafinos, monolitos cerámicos, vidrios, fibras cerámicas, membranas inorgánicas, películas delgadas, y recientemente sensores ópticos entre otros. [7-10]

Historia del Sol-Gel

La palabra aerogel aparenta ser un material de recién hallazgo, sin embargo, esto no es así, ya que este proceso se elabora desde 1931. A partir de los aerogeles se obtienen varias modificaciones que permiten hoy en día, la obtención de mejores materiales sol-gel. [11]

El científico Steven. S. Kistler del Colegio del Pacifico, en Stockton California, demostró que la fase gel contenía una red sólida, y la forma de demostrar lo anterior solo era posible con la eliminación del líquido del gel sin dañar el componente sólido. Entonces considero los siguientes aspectos fundamentales de la producción del aerogel: reemplazo del líquido por aire, sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel. Mantener el líquido bajo una presión siempre superior a la presión del vapor y aumentar la temperatura, provocará que el líquido se convierta en un gas sin que se den dos fases de manera simultánea. [5,11]

Los primeros estudios en geles que realizó Kistler eran de sílica, preparados mediante la condensación ácida de silicato de sodio acuoso. Sin embargo, los intentos de preparar aerogeles mediante la conversión del agua de estos geles en un fluido supercrítico no tuvieron éxito. [5,11]

En ese entonces se sabía que el agua de los geles se podía sustituir con líquidos orgánicos miscibles, por lo que Kistler sustituyó el agua por alcohol. El alcohol como fluido supercrítico, en su total evaporación permitió la formación de los primeros aerogeles que eran materiales transparentes, de baja densidad y muy porosos. Durante los años siguientes, Kistler caracterizó completamente los aerogeles de sílica y preparó aerogeles con muchos otros materiales, incluyendo alúmina, óxido de tungsteno, óxido de hierro, óxido de estaño, tartrato de níquel, celulosa, nitrato de celulosa, gelatina, agar-agar, albúmina de huevo y caucho.

Durante las tres décadas siguientes se avanzó poco en el campo de los aerogeles, hasta que Stanislaus Teichner de la Universidad Claude Bernard (Lyon) desarrolló un método para almacenar oxígeno y carburante de misiles dentro de materiales porosos. Sin embargo, siguiendo el método de Kistler, que incluía dos laboriosos y prolongados pasos de intercambio de solvente, se necesitaron varias semanas para preparar el primer aerogel, por lo que Teichner reemplazó el silicato de sodio que utilizaba Kistler por un alcóxido, el tetrametilortosilicato, conocido como TMOS (Figura 1.3a) [12]. Al hidrolizar TMOS en una solución de metanol se producía un gel en sólo un paso (denominado “alcogel”). Con ello se eliminaron dos de los inconvenientes del método de Kistler, más concretamente, el paso del intercambio de agua por alcohol y la presencia de sales inorgánicas en el gel. Al secar los alcogeles bajo unas condiciones de alcohol supercrítico se produjeron aerogeles de sílica de calidad óptima. [5,11]

Este suceso activó de inmediato el campo de los aerogeles. En 1983 Arlon Hunt y el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley (California) descubrieron que el compuesto TMOS, muy tóxico, podría sustituirse con tetraetilortosilicato también llamado TEOS (figura 1.3b), que es un reactivo mucho más seguro. La calidad de producción de los aerogeles no disminuyó

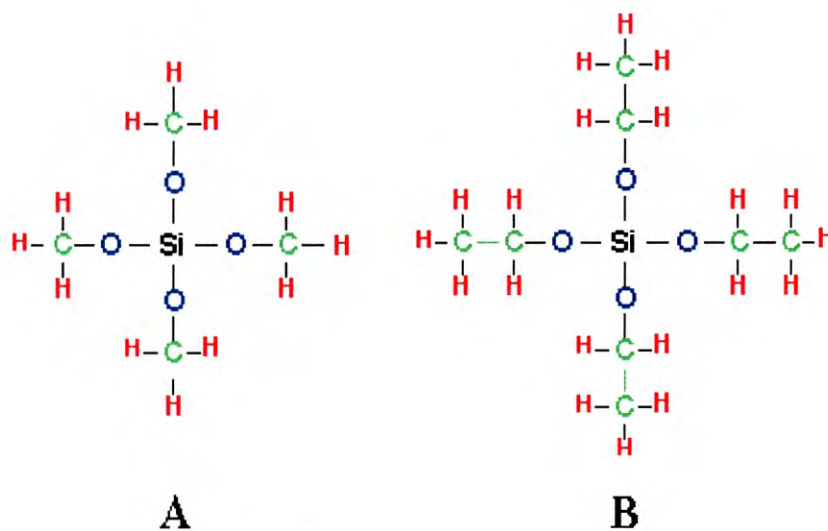


Figura 1.3 .Estructuras desarrolladas del Tetrametilortosilicato(A) y Tetraetilortosilicato(B).

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden clasificar en tres métodos [5,11]:

1. Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvo) son precipitadas del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas de procesamiento cerámico tradicionales.
2. Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente, el gel se seca, para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.
3. En este método, el gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

Tanto en el segundo, como en el tercer método, las soluciones coloidales pueden ser rociadas o sumergidas encima de los sustratos antes de la gelación. El segundo método se conoce como el proceso de “sol-gel dip-coating”. Una vez que se formo el sol, el sustrato (previamente tratado para asegurar una buena adherencia) es sumergido en la solución coloidal y se retira de manera uniforme en una ambiente específico. El termino gel abarca una diversidad de las combinaciones de sustancias, esto puede ser clasificado en cuatro categorías como lo ha mencionado Flory: 1.- estructuras laminares bien ordenadas; 2.- redes poliméricas covalentes completamente desordenadas; 3.- redes de polímero formadas a través de agregación física, predominantemente; 4.- estructuras particulares desordenadas.

Un gel de silicona puede ser formado por el crecimiento de una red ordenada de partículas discretas coloidales o por la formación de una red de 3-D interconectada por la hidrólisis simultánea y policondensación de un precursor.

Síntesis de Materiales Sol-Gel

El proceso sol-gel, involucra la transición de un sistema líquido, denominado “sol” hacia un “gel” para posteriormente obtener un sólido. Las etapas fundamentales son: preparación del sol, gelificación, envejecimiento, secado y/o tratamiento térmico [5,11]. Un diagrama grafico de proceso se muestra en la Figura 1.4.

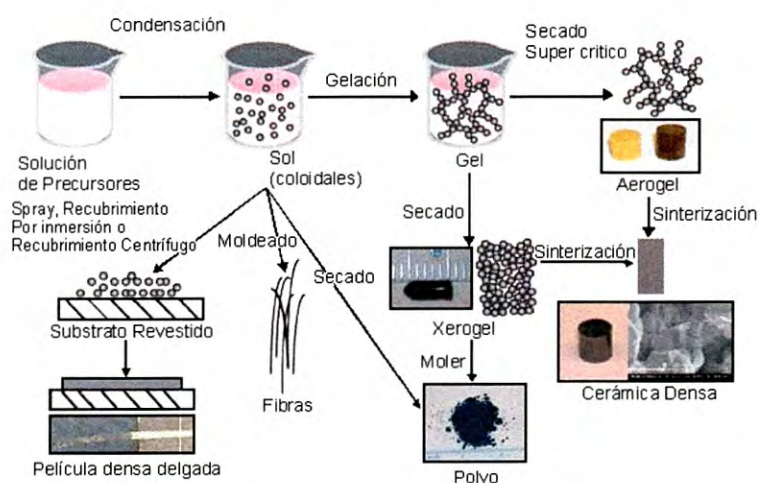


Figura 1.4. Representación gráfica de la etapa sol, etapa gel, material xerogel y material aerogel.

La síntesis de los materiales sol-gel inicia con la preparación de los soles, existen dos vías básicas para obtener los soles: los sistemas acuosos y los sistemas orgánicos. En los primeros se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos), estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua.

En los sistemas orgánicos se obtienen a partir de compuestos metal-orgánicos (principalmente alcóxidos) disueltos en un solvente orgánico que, generalmente, es un alcohol. Siendo este proceso el más común para la elaboración de vidrios o cerámicas [5,11].



Figura 1.5. Aerogel en contacto con una llama y unas crayolas sobre este. La exposición de la llama directamente en el Aerogel protege del calor y conserva su forma.

El precursor de alcóxido de silicio líquido $\text{Si}(\text{OR})_4$ reacciona fácilmente con el agua y produce las reacciones de hidrólisis y policondensación, en presencia de un disolvente común que normalmente es etanol, dado que el agua y el alcohol son inmiscibles. Estas reacciones se producen simultáneamente y generalmente quedan incompletas. El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas que forman finalmente una red tridimensional enredada del óxido inorgánico correspondiente.

El proceso de hidrólisis y posterior polimerización y condensación en la obtención de vidrios no es un proceso tan sencillo como aparentemente parece, sino que viene influenciado por muchos factores externos. A continuación se comentarán brevemente algunos de estos factores para la mejor comprensión del mecanismo de formación de vidrios [13].

- Influencia del precursor.

La elección del precursor es muy importante, sobre todo cuando se desea obtener un vidrio multicomponente. Esto es debido a que la velocidad de hidrólisis varía considerablemente en función del alcóxido empleado. Así, por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del TEOS con respecto al tetrametilortosilicato es muy diferente.

Generalmente, cuando se desean obtener vidrios multicomponentes se deben utilizar aquellos alcóxidos que posean una velocidad de hidrólisis muy próxima entre sí, para así evitar la formación de zonas ricas en uno u otro componente.

Si los precursores metal-orgánicos poseen una gran diferencia de velocidad de hidrólisis, puede atenuarse la velocidad del más rápido mediante la adición a dicho compuesto de especies acomplejantes modificando así su estructura externa para evitar la rápida reacción con el agua.

- Influencia del alcohol

La utilización de un alcohol en la etapa de hidrólisis viene motivada por el hecho, como se había comentado anteriormente, de que el alcóxido y el agua no son miscibles. De esta forma, se obtiene un gel homogéneo. Normalmente, el alcohol empleado debe coincidir con los radicales orgánicos del compuesto metal-orgánico, es decir, si se utiliza TEOS el alcohol utilizado será el etanol. Si no se utiliza el alcohol correspondiente a los radicales orgánicos, se produce el fenómeno

denominado reesterificación, es decir, un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal modificando la velocidad de hidrólisis. También tiene importancia la cantidad de alcohol utilizada debido a que como en la hidrólisis se genera alcohol, es posible llegar a inhibir dicha etapa si hay un exceso del mismo

- Influencia de la cantidad de agua
En los compuestos metal-orgánicos donde el átomo metálico posee valencia IV, éste se encuentra unido a cuatro radicales orgánicos. La cantidad necesaria para proceder a la hidrólisis sería por tanto de cuatro moles de agua por un mol de alcóxido. Es necesario el control del contenido de agua debido a que puede impedir la evolución del proceso de condensación si existiese una cantidad excesiva puesto que en dicho proceso se genera agua. La proporción utilizada normalmente es la de cuatro a dieciséis moles de agua por mol de alcóxido. Se ha encontrado que la utilización de una gran cantidad de agua favorece la formación de redes tridimensionales, es decir, la formación de geles monolíticos y en consecuencia vidrios monolíticos, mientras que si la cantidad de agua utilizada es pequeña (menor de la estequiométrica) se favorece la formación de polímeros lineales.

Catálisis

Aunque la hidrólisis puede ocurrir sin adición de un catalizador externo, es más rápida y completa si estos se emplean. El catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílica, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Los catalizadores más frecuentes son el HCl y el amoníaco, aunque también se emplean el ácido acético, KOH, aminas, KF, y HF. La velocidad y la magnitud de la reacción de hidrólisis dependen de la fuerza y la concentración del ácido o base catalizadora. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal este parcialmente hidrolizado [7].

La hidrólisis se produce por el ataque nucleofílico del oxígeno del agua hacia el silicio. A pH bajo las partículas de sílica tienen cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. Este efecto se produce cerca del punto isoeléctrico de la sílica, a pH = 1.7, donde la carga superficial es nula. En caso contrario, a pH alto, las partículas crecen en tamaños relativos y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven, y la sílica se ubica sobre las partículas más grandes. En este caso, se forma un gel coloidal. Los geles coloidales serán de menor superficie específica y menor densidad.

- Influencia de catalizadores ácidos o básicos

Los catalizadores ácidos o básicos, generalmente HCl y NH_4OH , son utilizados para incrementar la velocidad de la reacción sol-gel. Una excelente discusión sobre el papel de los catalizadores se expone en el artículo de Pope [14]. Cuando el pH del medio es menor de 2.5, la hidrólisis ocurre mediante un mecanismo de ataque electrófilo y la reacción es rápida en comparación con la reacción de polimerización y condensación. Hay una gran distribución de especies que han experimentado varios grados de condensación, obteniéndose polímeros de tipo lineal ligeramente entrecruzados.

Cuando el pH del medio es mayor de 2.5 la hidrólisis y polimerización ocurre mediante un mecanismo de ataque nucleófilo y la reacción de hidrólisis es lenta comparada con la reacción de condensación, obteniéndose polímeros fuertemente entrecruzados generando estructuras tridimensionales. La forma final del producto depende enormemente del pH de la reacción. Así, según Nogami y col [15]. Si el catalizador es NH_4OH el gel obtenido está formado por numerosas partículas esféricas mientras que si el catalizador es HCl no se obtienen dichas partículas. A su vez si el pH es ácido, la velocidad de gelificación es diez veces menor que si el catalizador es básico. Aelion y col [referencias] encontraron que la reacción de hidrólisis era de segundo orden cuando estaba catalizada por un ácido y de primer orden cuando era catalizada por una base.

Catálisis Ácida.

En medio ácido, la hidrólisis es rápida y libera la totalidad de los monómeros y permite la formación de pequeñas partículas cuyo tamaño no excede un nanómetro. En condiciones ácidas el grupo alcóxido es protonado. La densidad electrónica del silicio se debilita provocando una susceptibilidad al ataque del agua, ya que se vuelve más electrofílico. Esto resulta en una formación de un estado de transición pentacoordinado (tipo SN_2). El estado de transición se desintegra por el desplazamiento de un alcohol y de la inversión de tetraedro de silicio

Catálisis Básica.

La hidrólisis con una base como catalizador resulta ser más lenta a comparación de la hidrólisis con un catalizador ácido. A pH mayor a 7, la polimerización ocurre por los mismos mecanismos indicados anteriormente. Sin embargo, como predominan las especies condensadas que tienden a estar ionizadas, la adición de monómeros a las especies más condensadas es más probable que la agregación de partículas, ya que las partículas monoméricas tendrán tendencia a la repulsión.

Los oxígenos de los alcóxidos tienden a repeler el nucleófilo OH. Sin embargo, una vez que una primera hidrólisis se ha producido, las reacciones procederán a avanzar por etapas, a su vez, los alcóxidos serán fácilmente hidrolizados ya que serán más propensos los ataques. Aunque la hidrólisis alcalina se muestra en un entorno lento, esta tiende a ser completa e irreversible.

Así, en condiciones básicas, es probable que el agua se disocie para producir aniones hidroxilo en un primer paso rápido. El anión hidroxilo entonces ataca el átomo de silicio, mediante un mecanismo tipo SN_2 en donde el $-OH$ desplaza al $-OR$ con la inversión de silicio tetraedro.

Gelificación

Con el tiempo, las reacciones de hidrólisis – condensación conllevan a la policondensación de alcóxido de sílice a partir de partículas coloidales que se enlazan unas con otras para formar una estructura tridimensional. Estos agregados que se enlazan producen un cambio abrupto de la viscosidad hasta la formación de un único agregado gigante denominado gel. Este es un sólido formado por soles arreglados en forma de una red porosa sólida, responsable de la elasticidad, llena con líquido o vapor. El proceso de gelación se inicia con la formación de un agregado que crece hasta que se encuentra con otro, y diferentes “racimos” se unen simultáneamente. Tanto la teoría clásica como la teoría de percolación tratan de explicar la gelificación. La primera se basa en la distribución de los pesos molares de las especies que forman el sol y según este modelo la gelificación produce un aumento de densidad. Sin embargo, no considera la formación de estructuras cíclicas en el crecimiento de los agregados. La segunda predice la evolución de las propiedades del sistema, de manera consistente con los resultados experimentales y explica la transición sol-gel a densidad constante. [5,11].

La gelación puede ocurrir después de que un sol es vertido en un molde o puede ser inducida por evaporación rápida del solvente, como ocurre con la preparación de películas o fibras



Figura 1.6. Crecimiento polimérico y la formación del gel en sistemas con catalizador ácido.



Figura 1.7. Crecimiento polimérico y la formación del gel en sistemas con catalizador base.

Envejecimiento

Tras la gelificación el sistema continúa reaccionando, por lo que las propiedades del gel se afectan notablemente por los procesos de cambio en estructura y propiedades después de la gelación. Esto es lo que se denomina como envejecimiento. La variedad de cambios químicos que pueden ocurrir durante este proceso aún cuando se evite la evaporación, puede ser la continua polimerización, sinéresis, crecimiento, cambios de fases, y maduración. A continuación se describe cada cambio.

1.- Polimerización: este proceso aumenta la interconexión del esqueleto sólido, en consecuencia aumenta la densidad y la resistencia mecánica del sólido. Este proceso sucede como un cierto encogimiento.

2.- La sinéresis es la contracción del esqueleto sólido de gel. Es una contracción espontánea e irreversible de la red gelificada, acompañada de la expulsión del líquido contenido en los poros.

3.- Crecimiento: este proceso se debe a la disolución y precipitación producida por la diferencia de solubilidad entre las partículas.

4.- Cambios de fases: en todo el proceso de envejecimiento pueden ocurrir otros cambios de fases además de la sinéresis, por ejemplo la fase líquida se puede dividir en dos, también puede ocurrir cristalización de sales utilizadas en los sistemas multicomponentes.

5.- Maduración: se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias en solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red pero influye en el fortalecimiento del gel, dependiendo de factores que afectan la solubilidad, como la temperatura, el pH, la concentración y el tipo de disolvente.

Secado y Tratamiento Térmico

El proceso de secado del gel consiste en la eliminación de la fase líquida intersticial. Esta constituye la mayor parte del volumen del gel húmedo (70-90%) y cuando es evaporada, se observa una contracción acompañada de endurecimiento del gel. Cuando un gel “húmedo” se seca, se observan una serie de sucesos a escala macroscópica que son:

- 1.- Contracción progresiva y endurecimiento.
- 2.- Desarrollo de las tensiones.
- 3.- Fragmentación como consecuencia de las tensiones.

Cuando un líquido se evapora de un material poroso, la fase sólida está sujeta a frenas debido al fenómeno de capilaridad en la interfase líquido-gas-sólido.

El gel puede secarse por elevación de la temperatura, eliminando la fase líquida entre los poros o simplemente permitir la evaporación del gel al paso de los días. Cuando un gel se seca, se puede presentar un progresivo encogimiento, endurecimiento y fragmentación. El gel ya secado se le conoce como xerogel, el cual presenta un volumen de $1/5$ a $1/10$ del gel original. Muchos xerogeles son amorfos aún después del secado, pero muchos cristalizan cuando se calientan.

A pesar de los inconvenientes mencionados del proceso sol-gel, se han efectuado esfuerzos considerables en la preparación de xerogeles monolitos. Estos materiales son interesantes, porque se pueden sintetizar formas complejas a temperatura ambiente sin fusión. La incorporación de una impureza permite que el sólido pueda presentar propiedades físicas con cierta aplicación tecnológica.

Clasificación según la densidad

Los soles se clasifican según la densidad de las partículas formadas: soles de partículas y soles poliméricos. En el caso de soles de partículas, están formados por partículas densas que se obtienen en condiciones donde estas son parcialmente solubles en el solvente utilizado. Por consiguiente, se pueden disolver y reprecipitar hasta formar una estructura de equilibrio con mínima área interfacial (Figura 1.8). Lo cual es posible manteniendo condiciones alcalinas en el sistema de reacción. Para el caso de los soles poliméricos estos se forman cuando en los sistemas orgánicos la solubilidad de la fase sólida es tan baja, que la reacción de polimerización es irreversible. De tal manera que los enlaces formados no se pueden romper para que la estructura evolucione hacia una configuración de equilibrio, conduciendo a la formación de agregados poliméricos fractales (Figura 1.8). Esto es posible manteniendo condiciones ácidas en el sistema de reacción [5,11].

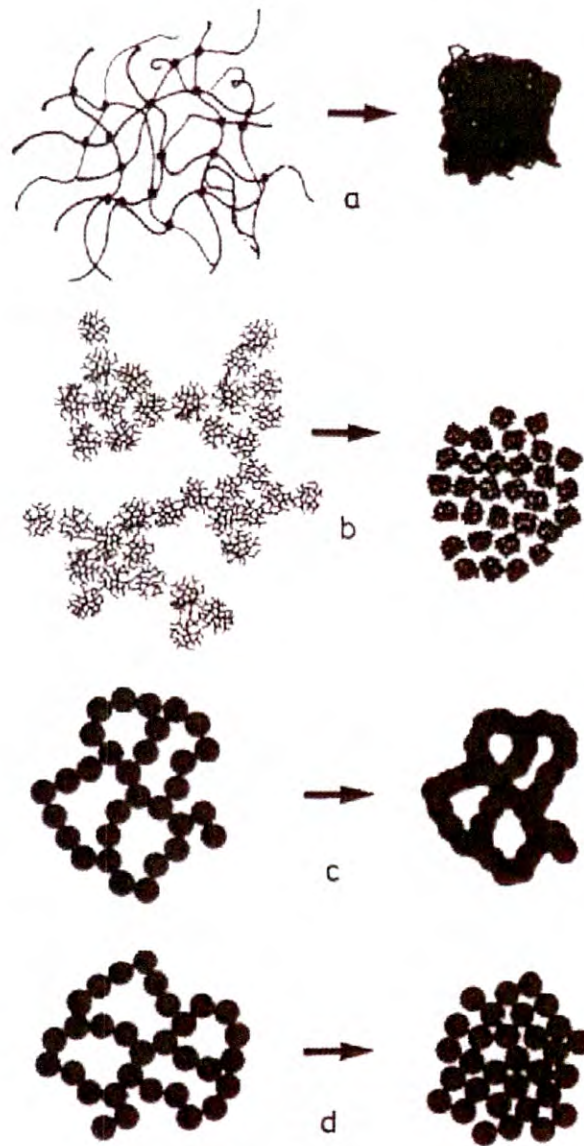


Figura 1.8. a- Formación de un sol por partículas hidrolisis de un catalizador base, b- Formación de un sol polimérico hidrolisis de un catalizador ácido, c- El gel coloidal envejeció bajo condiciones de la alta solubilidad de la sílica, d- Gel coloidal integrado por partículas débil enlazadas.

Capítulo 2

Lantánidos Trivalentes

En 1978, el químico finlandés Johan Gadolin al investigar un mineral raro encontrado en Suecia, descubre lo que posteriormente se le conocería como uno de los elementos denominados Tierras Raras. Hoy en día se conocen catorce tierras raras, las cuales incluyen al Escandio (Sc), el Itrio (Y) y los elementos de la serie del Lantano (La). Es común considerar a los lantánidos como un grupo especial dentro de dicha clasificación debido a aquellas propiedades que dependen de sus electrones en la capa $4f$. Por ejemplo, la estructura magnética de algunas aleaciones o compuestos que contienen lantánidos se encuentran fuertemente ligadas a los electrones $4f$ de estos elementos. [15]

Las tierras raras muestran propiedades muy singulares derivadas de su configuración electrónica. Otras aplicaciones de las tierras raras se encuentran dentro de las áreas de óptica, opto-electrónica, superconductores magnéticos. Aunque las aplicaciones ópticas son las que han tenido más desarrollo desde los lasers de estado sólido inorgánico hasta centelladores y fibras ópticas.

Uno de los principales usos industriales de los lantánidos es la producción de catalisis para quebrar el petróleo crudo y otras reacciones orgánicas. La industria de la televisión y de vidrio también ha utilizado en gran medida las tierras raras puras. Por ejemplo, al contaminar un vidrio con alguna tierra rara se modifican sus características de absorción, o la creación de lentes de baja dispersión e índices de refracción altos.

También se utilizan en la industria de la cerámica, la fotografía y de textiles como óxidos. Como metales, la comunidad científica se vio sorprendida por el descubrimiento de superconductores de altas temperaturas en compuestos de tierras raras, cobre y otros metales de transición.

En la industria metalurgia se utiliza una aleación de 50% Cerio, 25% Lantano, 15% Neodimio, 10% otros metales raros e hierro, para mejorar la fuerza, maleabilidad, resistencia a la corrosión y oxidación de ciertas aleaciones basadas en acero. Los isotopos radioactivos de algunos lantánidos se usan en diversas disciplinas. Por ejemplo, la radiación de Tulio produce rayos X que utilizan médicos y arqueólogos para investigar metales; Itrio es utilizado en terapias contra el cáncer; la abundancia relativa de isotopos de Lutecio se utiliza para aproximar la edad de los meteoritos. Los elementos tierras raras se agrupan de acuerdo a su número atómico en dos series: los lantánidos que van desde el cerio con número atómico 58 hasta el lutecio, con número atómico 103. Muchos de estos elementos tienen propiedades similares como resultado de su estructura atómica y configuración electrónica. En la Tabla 2.1 se enlistan ciertas características de dichos metales (incluyendo Sc e Y) [16].

Elemento	Z	A	Configuración Electrónica	Radio/pm		Estruct. Cristal.	Parámetros de Red		
				Ión	Metal		a/pm	c/pm	c/a
Escandio	Sc	21	$(3d4s)^3$	78.5	164.1	hcp	330.9	526.8	1.592
Itrio	Y	39	$(4d5s)^3$	88.0	180.1	hcp	364.8	573.2	1.571
Lantano	La	57	$4f^0(3d4s)^3$	106.1	187.9	dhcp	377.4	1217.1	3.225
Cerio	Ce	58	$4f^1(4d5s)^3$	103.4	182.5	fcc	516.1	-	-
Praseodimio	Pr	59	$4f^2(5d6s)^3$	101.3	182.8	dhcp	367.2	1183.3	3.222
Neodimio	Nd	60	$4f^3(5d6s)^3$	99.5	182.1	dhcp	365.8	1179.7	3.225
Prometio	Pm	61	$4f^4(5d6s)^3$	97.9	181.1	dhcp	365	1165	3.19
Samario	Sm	62	$4f^5(5d6s)^3$	96.4	180.4	rhomb	362.9	2620.7	7.222
Europio	Eu	63	$4f^7(5d6s)^2$	95.0	204.2	bcc	458.3	-	-
Gadolinio	Gd	64	$4f^7(5d6s)^3$	93.8	180.1	hcp	363.4	578.1	1.591
Terbio	Tb	65	$4f^8(5d6s)^3$	92.3	178.3	hcp	360.6	569.7	1.580
Disprobio	Dy	66	$4f^9(5d6s)^3$	80.8	177.4	hcp	359.2	565.0	1.573
Holmio	Ho	67	$4f^{10}(5d6s)^3$	89.4	176.6	hcp	357.8	561.8	1.570
Erbio	Er	68	$4f^{11}(5d6s)^3$	88.1	175.7	hcp	355.9	558.5	1.569
Tulio	Tm	69	$4f^{12}(5d6s)^3$	86.9	174.6	hcp	353.8	555.4	1.570
Iterbio	Yb	70	$4f^{14}(5d6s)^2$	85.8	193.9	fcc	548.5	-	-
Lutecio	Lu	71	$4f^{14}(5d6s)^3$	84.8	173.5	hcp	350.5	554.9	1.583

Tabla 2.1. Propiedades electrónicas y de estructura de los lantánidos.

Estructura Cristalina

Como se puede observar en la Tabla 2.1 los lantánidos en forma metálica se pueden clasificar según su estructura cristalina en cinco grupos: con estructura hexagonal cerrada *hcp*, hexagonal doble cerrada *dhcp*, cúbica centrada en las caras *fcc*, cúbica centrada en el cuerpo *bcc* y una estructura única para el Samario tipo romboide *rhomb* (Figura 2.1). Las estructuras cerradas ideales se caracterizan por tener una razón entre sus parámetros de celda, por lo que se puede ver que los lantánidos se encuentran dilatados aproximadamente 3% con respecto a estructuras cerradas ideales. Al haber un cambio en la temperatura en la temperatura del metal, este puede sufrir una transformación en su estructura; gradualmente pasa de una estructura hexagonal a una cúbica centrada en las caras [16]

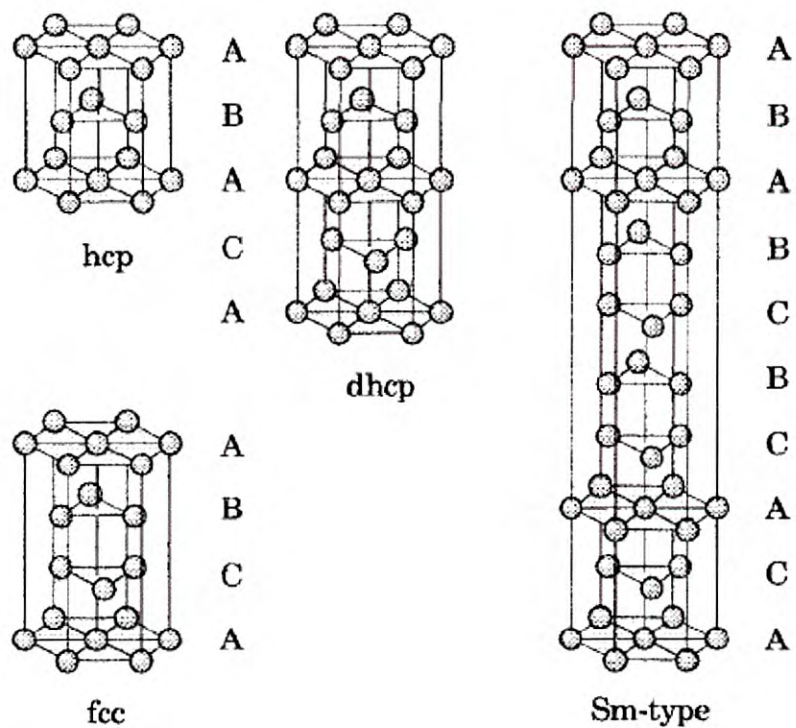


Figura 2.1 Celdas unitarias para estructuras cristalinas basadas en red hexagonal.

En 1982, Skriver estudio este fenómeno atribuyendo su comportamiento a la variación en el número de ocupación de la banda d en la serie. A través de cálculos de estructura de bandas, demostró que existe un decremento en el número de ocupación de la banda d en lantánidos trivalentes. Otros científicos intentaron explicarlo por medio de los cambios de ocupación del nivel f , sin embargo se demostró que esta no podía ser la causa de las transformaciones de estructura.[16]

Estructura y Configuración Electrónica

Los lantánidos son elementos que se comparan con los metales de transición a través de su estructura electrónica. Las celdas electrónicas se deben llenar progresivamente en ambos casos al aumentar el número de electrones por átomo. En el caso de los metales de transición se llenan los orbitales $3d$, $4d$ o $5d$, mientras que en los lantánidos se deben de llenar la capa $4f$. Dicha configuración en los lantánidos hace que los electrones en las últimas capas se localicen dentro del orbital $4f$ y sus tres electrones de valencia provengan de los niveles $5d$ y $6s$, mientras que para el Escandio y el Itrio se encuentran en los niveles $(3d4s)$ y $(4d5s)$, respectivamente [16].

Esta configuración puede variar en ciertos elementos al unirse dos o más átomos para formar metales simples; por ejemplo, el Cerio en lugar de ser trivalente, como normalmente se encuentra, se toma como tetravalente para algunos compuestos. En algunos otros, la configuración de sus electrones exteriores cambia de ser divalentes $4f^{n+1}6s^2$ en un estado atómico a trivalente $4f^n(5d6s)^3$ en un estado sólido.

El conjunto completo de niveles de energía de un ión ópticamente activo es el resultado de las interacciones a las que se encuentra sometido; así, la estructura de los niveles de energía para un ión TR^{3+} incorporado a un sistema sólido es producto de la interacción coulombiana entre sus electrones, el acoplamiento espín-órbita y la interacción del ión TR^{3+} con el medio que los rodea, a través del campo cristalino. La estructura de niveles de energía puede ser entendida en términos de estas interacciones mediante los métodos de operadores tensoriales desarrollados por Racah y Judd[17].

El hamiltoniano que determina la distribución de niveles de energía está dado por la ecuación:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i(r) (\hat{l}_i \cdot \hat{s}_i) + \hat{V}_{cc}$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}'_0 + \hat{H}_{col} + \hat{H}_{sp} + \hat{H}_{cc}$$

El primer término corresponde a la suma de las energías cinéticas, el segundo es la energía potencial de todos los electrones en el campo del núcleo, el tercero es la energía potencial repulsiva de las interacciones entre pares de electrones y el cuarto es el término espín-órbita donde ζ_i es la constante de acoplamiento espín-órbita [18].

Para el caso de la interacción del ión TR^{3+} con los elementos de la red que lo rodea (sólido, líquido o amorfo) está representada por el término cristalino

$$\hat{V}_{cc} = \sum_{q,k,i} B_q^k [C_q^k]_i$$

donde B_q^k son los parámetros del campo cristalino que caracterizan los diferentes ambientes físicos que experimentan los iones TR^{3+} , los términos C_q^k son los operadores tensoriales esféricos, la suma se lleva a cabo sobre todos los electrones de la capa 4f.

La forma exacta de los parámetros B_q^k depende de la distancia de separación entre el ión TR^{3+} y sus vecinos, y es fuertemente dependiente del sitio de simetría en que se encuentra el ión TR^{3+} .

Para los iones de tierras raras en los materiales considerados en este trabajo, los diferentes términos del Hamiltoniano del sistema satisfacen la condición: $\hat{H}_{cc} < \hat{H}_{sp} < \hat{H}_{col}$ con energías características típicas de 100 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} y 10000 cm^{-1} respectivamente. El diagrama de la Figura 2.2 muestra los efectos de las distintas contribuciones del Hamiltoniano total del sistema [18].

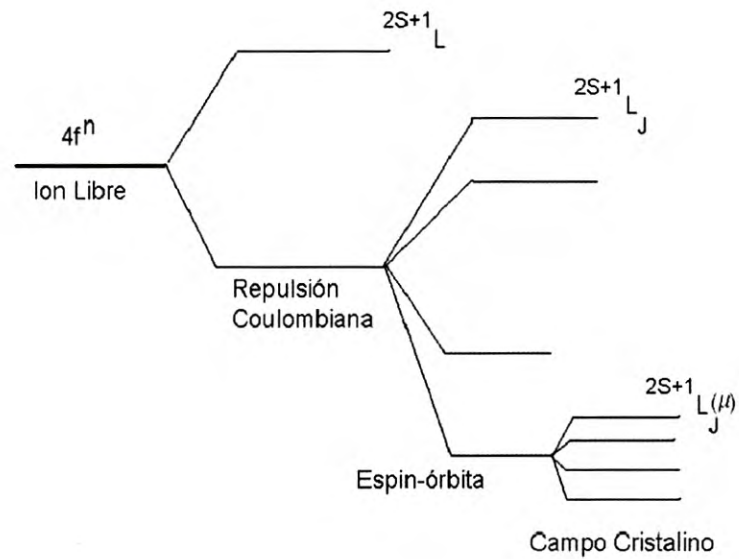


Figura 2.2. Esquema del desdoblamiento de niveles de energía de los iones de TR^{3+} , mostrando la contribución de cada elemento del Hamiltoniano del sistema.

Tomando en cuenta las diferentes interacciones a las que pueden estar sujetos los iones de Lantánidos trivalentes, Dike [17] propuso el diagrama de niveles de energía para dichos iones en la configuración $4f^n$, los cuales se muestran en la Figura 2.3

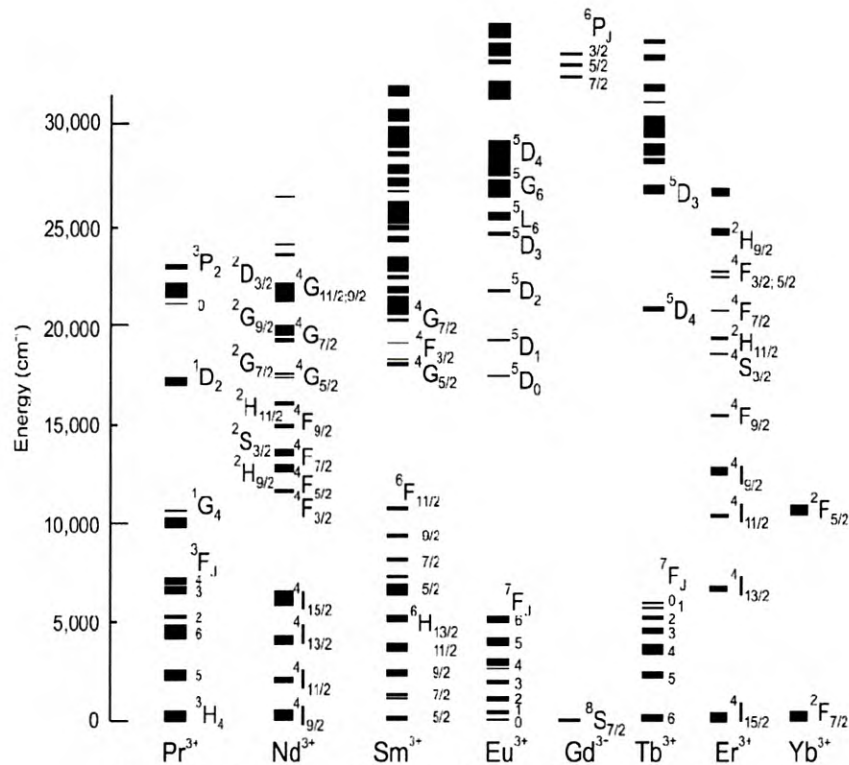


Figura 2.3. Diagrama de niveles de energía para los lantánidos trivalentes.

Erbio: Un metal de tierra rara

El erbio (Er), uno de los elementos de tierras raras que pertenecen a la serie de lantánido, se encuentra en los minerales mencionados bajo el disprosio. En 1842 Mosander separó "yttria" encontrado en el mineral gadolinite, en tres fracciones que él llamó yttria, erbia, y terbia. Los nombres erbia y terbia se hicieron confusos en este temprano período. Después de 1860, conocían terbia de Mosander como erbia, y después de 1877, el antes conocido erbia se hizo terbia. Más tarde mostraron el erbia de este período

para consistir en cinco óxidos, ahora conocidos como erbia, scandia, holmia, thulia y ytterbia. Antes de 1905 Urbain y James por separado tuvieron éxito en el aislamiento de Er_2O_3 bastante puro. Klemm y Bommer fueron los primeros que produjeron el metal razonablemente puro del erbio en 1934, reduciendo el cloruro anhidro con el vapor del potasio [19].

Las propiedades físicas principales del Erbio son: es un metal puro, suave, maleable y tiene un lustre brillante, plateado metálico. Como con otros metales de tierras raras, sus características dependen hasta cierto punto de las impurezas presentes. El metal es bastante estable en aire y no se oxida tan rápidamente como algunos de los otros metales de tierras raras. El erbio natural es una mezcla de seis isótopos, que son estables. Nueve isótopos radiactivos de erbio también se reconocen. En los últimos años, con las recientes de producción, usando las reacciones de intercambio iónico, han dado lugar a precios bajos en muchos de los metales de tierras raras y de sus compuestos. La mayor parte de los óxidos de tierras raras tienen bandas de absorción agudas en el visible, ultravioleta, y cerca del infrarrojo. Esta característica, asociada a la estructura electrónica, da tonalidades en colores pastel a muchas de las sales de tierras raras.

El Erbio, es un elemento del grupo de las Tierras Raras cuyo número atómico es 68, su configuración electrónica $[\text{Xe}]6s^24f^{12}$ y su estado de oxidación más estable es +3. Su punto de fusión es de $1529\text{ }^\circ\text{C}$ y el de ebullición a $2868\text{ }^\circ\text{C}$ y sabemos también que tiene un radio atómico 175.7 pm y peso atómico 167.26 u.m.a.

Este elemento está encontrando aplicaciones nucleares y metalúrgicas. Agregado al vanadio, por ejemplo, el erbio baja la dureza y mejora la viabilidad. El óxido de erbio da un color rosado y ha sido usado como un colorantes en cristales y vidriados de esmalte de porcelana. El costo de 99 % el metal de erbio está por encima de los \$650 por kilogramo.

Por otra parte las características espectroscópicas del ion Er^{3+} en estado considerado como ion “libre” que son las de interés para este trabajo se presenta en la Figura 2.4.

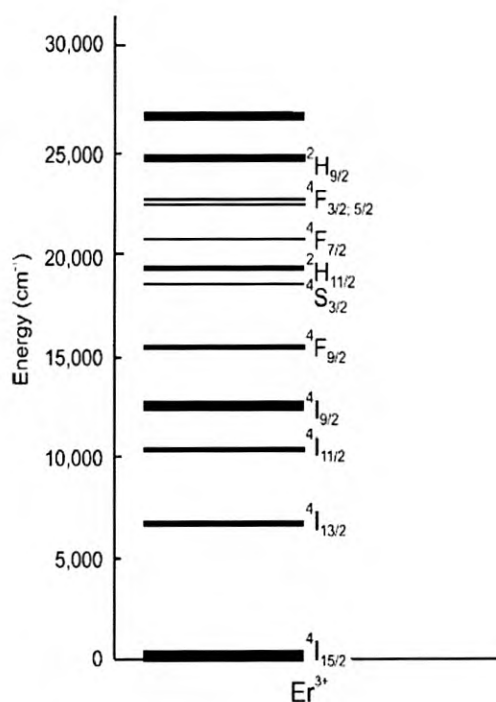


Figura 2.4 Diagrama de niveles de energía asociados a la configuración electrónica $4f^{11}$.

Capítulo 3

Autoefectos inducidos por luz laser: Lente Térmica

Se ha mencionado anteriormente que el interés de este trabajo es el de estudiar la propiedades ópticas de matrices vítreas contaminadas con iones de Erblio trivalente.

En esta sección se propone estudiar los efectos Autoinducidos por luz laser en una matriz vítrea contaminada con iones de Erblio trivalente haciendo especial énfasis en el estudio de los cambios de índice de refracción.

Los orígenes de los cambios del índice de refacción pueden ser asociados a diferentes mecanismos tales como: efectos térmicos (Lente Térmica [20]) efecto Keer [21]. El primer mecanismo está relacionado con las propiedades térmicas de material y se caracteriza por presentar respuestas temporales lentas (del orden de milisegundos a segundos). El último mecanismo está relacionado directamente con las propiedades atómicas del material y se caracteriza por presentar respuestas temporales cortas del orden de nanosegundos o menos.

Estudios realizados acerca del umbral del daño óptico como función de la potencia, indican que los efectos observados a potencias moderadas ($\sim 10^4$ W/cm²) son fundamentalmente de origen térmico y a potencias altas ($> 10^6$ W/cm²) los efectos no lineales tales como el efecto Keer, se vuelven predominantes [20,21].

En particular en este trabajo se estudiarán los efectos inducidos por luz láser usando potencias moderadas (90 mW enfocado en 4 mil micras², equivalente a 2.5×10^4 W/cm²). Bajo estas condiciones de excitación, es de esperar que los efectos inducidos estén asociados básicamente a mecanismos de origen térmicos, siendo esta la razón por la cual se dará un breve resumen de ellas.

Durante el tiempo en que una matriz vítrea con impurezas de iones de Lantánidos trivalentes se encuentre expuesta a la radiación electromagnética, se ve sometida simultáneamente a un calentamiento continuo, el cual puede ser debido a los factores siguientes:

1. Absorción de radiación por parte de los iones de Lantánidos presentes en el material, genera un calentamiento debido al efecto de Corrimiento de Stokes, que ocurre en las transiciones a sus estados excitados, así como también a pérdidas por decaimientos no radiativos entre sus niveles de energía al estado base.
2. La absorción de la luz por parte de los elementos de la matriz sólida, puede ocasionar un aumento en la temperatura, sobre todo en la sección transversal que incide, debido al valor finito de la conductividad térmica del material contribuyendo a que se presenten gradientes de temperaturas.
3. La forma del perfil del haz de luz láser incidente. La no uniformidad espacial de la fuente de excitación contribuye a la distribución no uniforme de temperaturas.

El primer factor está relacionado directamente con las propiedades de absorción-emisión generales átomos o centros luminiscentes incorporados a una matriz sólida, las cuales pueden ser analizadas en términos del Diagrama Configuracional.

Diagrama Configuracional

En sistemas gaseosos de baja densidad, los átomos o moléculas pueden ser considerados en el contexto de la Mecánica Cuántica, dentro de la aproximación de ion libre o como sistema aislado, y los correspondientes espectros de emisión y de absorción de luz, asociados a transiciones electrónicas entre sus niveles de energía, son líneas espectrales.

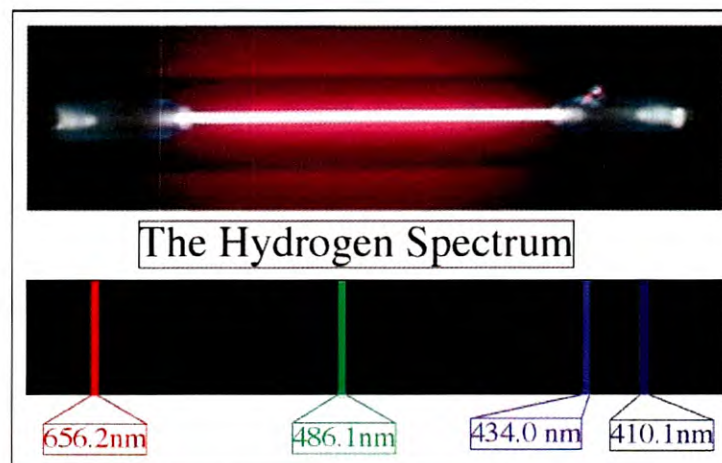


Figura 3.1. Líneas espectrales del Hidrogeno.

Sin embargo cuando los átomos se encuentran dentro de una matriz cristalina o amorfa, es necesario considerar las interacciones entre el sistema atómico y el medio que lo rodea.

De manera que al comparar los espectros de absorción y de emisión de un sistema sólido con los espectros que se observan en sistemas gaseosos, se encuentran las siguientes diferencias: I) En el caso de los sólidos los espectros y de emisión son bandas bien definidas cuyos anchos son el resultado de la interacción entre el ion y la red que lo contiene, II) en la mayoría de los casos de interés, se observa un “corrimiento” en la posición de la banda de emisión

del sistema respecto a la posición de la banda de absorción; de manera que la emisión se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto a la banda de absorción. A este fenómeno se le llama “Corrimiento de Stokes” [22], tal como se muestra en la Figura 3.2.

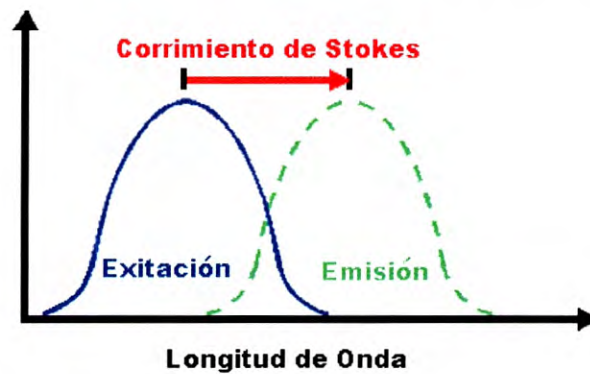


Figura 3.2. Diagrama del corrimiento de Stokes.

Un intento por modelar las características principales observadas en los procesos de absorción-emisión que ocurren en los sistemas sólidos y líquidos, es en términos del diagrama configuracional, el cual fue introducido por Von Hippel. En la Figura 3.4, la ordenada corresponde a la energía total del sistema, mientras que la abscisa representa su coordenada configuracional, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodean al ión de interés [22].

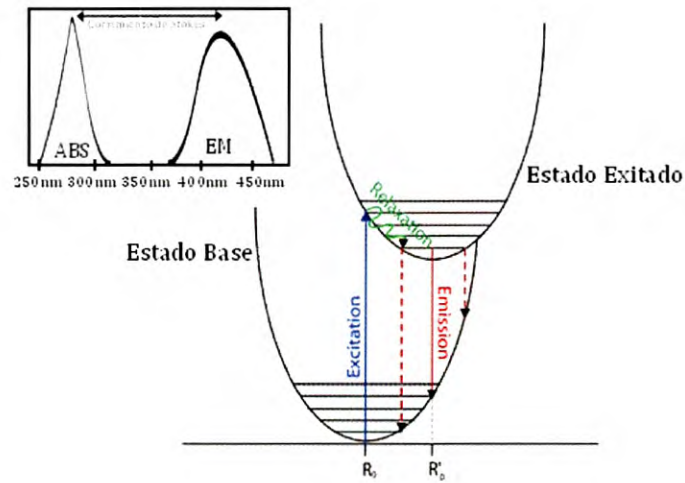


Figura 3.3. Diagrama configuracional que representa la manera cualitativa los procesos de absorción y emisión de radiación que se observa en los sistemas sólidos.

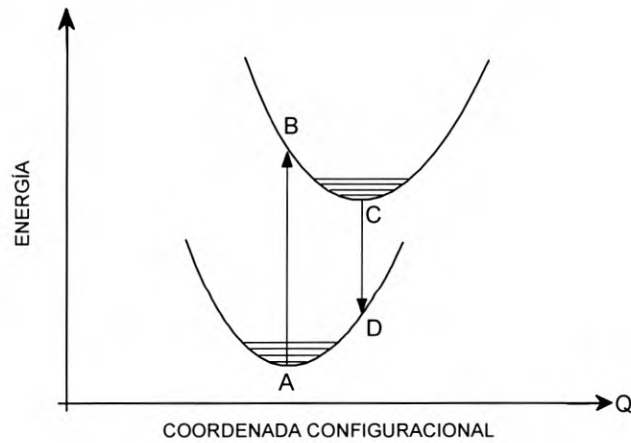


Figura 3.4. Diagrama configuracional para los estados básicos de un centro absorbedor-emisor

Por ejemplo, en el caso de un ión cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos al centro óptico considerado, mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta, la coordenada configuracional representará las posiciones de los

vecinos más cercanos al ión observado. Así, los procesos de absorción y de emisión de energía electromagnética que se observan en un sólido cristalino pueden ser representados a partir del modelo mostrado en la Figura 3.4. de la siguiente manera[22]:

- i. La absorción de la radiación electromagnética lleva el ión del punto A (En el estado base) al punto de un estado excitado. La transición $A \rightarrow B$ de la Figura 3.2 ha sido representada mediante una línea vertical. Este hecho es consistente con la hipótesis de Franck-Condon, que supone que las transiciones electrónicas en un sistema atómico se llevan a cabo en tiempos “muy cortos” para los que es posible considerar a la posición del ión como constante.
- ii. Una vez que el centro se encuentra en el punto B la distribución de los iones del sistema “se ajusta” para que el centro óptimamente activo alcance un nuevo punto de equilibrio (sea metaestable) en un punto C. El proceso que lleva al sistema del punto B al punto C involucra el intercambio de energía entre el ión y los átomos que lo rodean ya que durante el mismo se cede energía en forma de fotones a la red; de esta forma, el sistema cambia su estado energético al ir de B a C mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro óptimamente activo con los elementos de la red que lo contiene.
- iii. El centro sufre una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto C al punto D con la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. La diferencia de energías entre las radiaciones que son absorbidas y emitidas por el sólido cristalino corresponde al corrimiento de Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas.

- iv. Finalmente, el sistema regresa a su estado de mínima energía (el punto A del estado base) a través de un proceso no radiativo (como en el caso donde son emitidos fotones) y nuevamente es el resultado de la interacción del ión con las vibraciones de la red que lo contiene, la cual permite que el sistema regrese a su configuración original.

Si bien es cierto que la descripción de los procesos absorción-emisión en términos del modelo escrito en la Figura 3.4 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentales para el estudio del tipo de procesos de los que se ocupa el presente trabajo. Así, el diagrama configuracional permite estudiar las principales características de los procesos absorción-emisión observados en sistemas sólidos, y su efecto en el proceso de transformación de energía luminosa (luz absorbida) en energía térmica, por una matriz vítrea y en consecuencia, una distribución de temperaturas dentro de ella.

Efecto de lente Térmica

La absorción de radiación electromagnética laser, en medios materiales transparentes genera una distribución radial de temperaturas dentro de ellos, que modifican sus propiedades ópticas [23]. Dicha distribución de temperaturas, da origen a una modulación en el índice de refracción lo que ocasiona a su vez, que la radiación incidente sufra distorsiones a su paso a través de ellos, es decir, se tiene una dependencia del índice de refracción respecto a la temperatura, $n = n(T)$.

Los cambios en el índice de refracción de los materiales debidos a variaciones de la temperatura por absorción de luz, se conocen en la literatura como distorsiones Termo-ópticas [23,24]. De hecho, podemos establecer la variación inducida en el índice de refracción del medio considerando que en la región iluminada por la luz láser de excitación el índice de refracción puede aproximarse como:

$$n(r, T) = n_0 + \frac{dn(r, T)}{dT} \cdot \Delta T(r, T) \quad (3.1)$$

donde n_0 es el índice de refracción en ausencia de luz de excitación; ΔT es el cambio de temperatura en la región iluminada, producto de la absorción de luz en la muestra; $\frac{dn}{dT}$ es el cambio total del índice de refracción con la temperatura.

Para encontrar el valor del incremento de la temperatura debemos resolver la ecuación de Difusión de calor, asociada a la absorción del material de la radiación incidente con distribución gaussiana de intensidades [23]. Esta fuente de calor se define como:

$$Q(r,t) = \alpha I = \alpha \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (3.2)$$

donde α es el coeficiente de absorción del material a la longitud de onda de excitación; P es la potencia del haz de luz láser continuo; W^2 es el semi-ancho del haz.

La ecuación de Difusión de Calor está dada por:

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi Q(r,t) \quad (3.3)$$

donde D es el coeficiente de difusión térmica $D = \frac{\kappa}{\rho C_p}$; κ es la conductividad térmica del material (expresado en $\text{Wcm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$); ρ es la densidad del material y C_p es el calor específico en $\text{Jg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Sustituyendo Ecuación (3.2) en la Ecuación (3.3) obtenemos:

$$\nabla^2 T(r,t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = -4\pi \alpha_0 e^{-\frac{2r^2}{w^2}} \quad (3.4)$$

dónde $\alpha_0 = \alpha \frac{2P}{\pi W^2}$.

La solución de la ecuación (3.4) fue encontrada por Carslaw y Jaeger [25] empleando el método de la función de Green, obteniendo que:

$$\Delta T(r,t) = \frac{\alpha_0}{4J\pi\kappa} \left[\ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \frac{2 \left(\frac{r^2}{W^2} \right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (3.5)$$

donde $t_c = \frac{W^2}{4D}$ conocido como el *tiempo térmico característico del material*; J es el coeficiente de Joule igual a $4.184 \frac{J}{cal}$.

Sustituyendo la ecuación (3.5) en la ecuación (3.1), la expresión para el índice de refracción queda:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{4J\pi\kappa} \left[\ln\left(1 + \frac{2t}{t_c}\right) - \frac{2\left(\frac{r^2}{W^2}\right)}{1 + \frac{t_c}{2t}} \right] \quad (3.6)$$

donde podemos estudiar la variación en el índice de refracción del medio producto del incremento en la temperatura del material [23]. El primer término que está entre los corchetes, es la contribución temporal y como el índice de refracción es función solo de la posición r y la temperatura T , puede ser despreciado puesto que afecta de igual manera a cada punto en el espacio; así, la expresión para $n(r,T)$ se reduce a:

$$n(r,T) = n_0 + n_0 \delta \left(\frac{r}{W}\right)^2 \quad (3.7)$$

donde:

$$\delta = -2 \frac{dn}{dT} \frac{\alpha_0}{4\pi J \kappa n_0 \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)}$$

Como se observa en la ecuación (3.7) el índice de refracción es una función parabólica en la coordenada radial, por lo que a esta aproximación

para estimar la variación del índice de refracción se le conoce como aproximación cuadrática [9].

Puede observarse que la variación del índice de refracción depende directamente de cómo se comporta $\frac{dn}{dT}$, lo cual depende de la naturaleza del material, por ejemplo, en la mayoría de los sólido y sobre todo en los líquidos, el índice de refracción cambia debido a un incremento en la densidad con el incremento de la temperatura y en tal caso $\left(\frac{dn}{dT} < 0\right)$ por lo que la lente térmica es negativa o divergente; solo algunos materiales semiconductores y matrices vítreas sintetizadas por sol-gel presentan efectos de lentes positivas o $\left(\frac{dn}{dT} > 0\right)$ [23,24].

La longitud focal para una lente térmica inducida en un material cuando es expuesto a luz láser continúa con distribución gaussiana de intensidad, está dada por:

$$F(t) = \left(\frac{P\alpha A \left(\frac{dn}{dT} \right)}{\pi\kappa W^2 \left(1 + \frac{t_c}{2t} \right)} \right)^{-1} \quad (3.8)$$

donde P , W y A son la potencia, el semiancho y el área en la cual está enfocado el haz de luz laser, respectivamente; α es el coeficiente absorción, κ es la conductividad térmica del material; $t_c = \frac{W^2 \rho C_p}{4\kappa}$ es el tiempo térmico característico del material definido anteriormente.

Es común en la literatura expresar la distancia focal como

$$F(t) = F_{\infty} \left(1 + \frac{t_c}{2t} \right) \quad (3.9)$$

siendo F_{∞} es el valor estacionario de la longitud focal de una lente térmica para tiempos largos de exposición, $t \rightarrow \infty$;

$$F_{\infty} = \frac{\pi \kappa W^2}{P \alpha A \left(\frac{dn}{dT} \right)} \quad (3.10)$$

La Lente Térmica, depende de los parámetros $\frac{dn}{dT}$ y t_c ; Si la variación del índice de refracción es $\frac{dn}{dT} > 0$, entonces el efecto será equivalente al de una lente convergente, en cambio si $\frac{dn}{dT} < 0$, la Lente térmica actuará como una lente divergente, tal como se ilustra en la Figura 3.5.

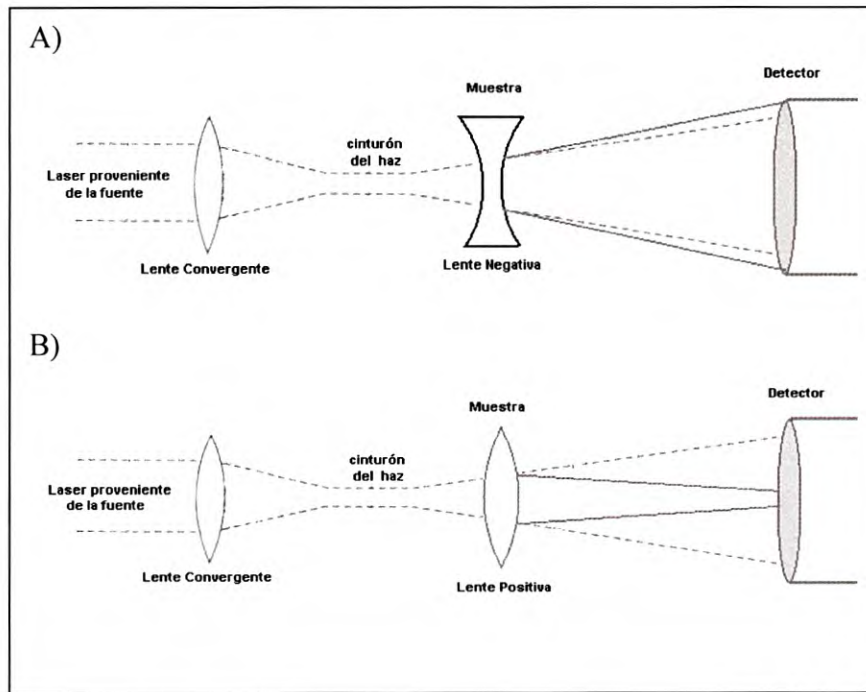


Figura 3.5. A) Variación de la distancia focal de la lente térmica para $\frac{dn}{dT} < 0$;
 B) Variación de la distancia focal de la lente térmica para $\frac{dn}{dT} > 0$.

Dependencia de la longitud de distancia focal $F(t)$ de t_c

Ahora supongamos que tenemos un conjunto de materiales caracterizados por tiempos térmicos característicos de distintos valores entre sí, pero con una misma distancia focal en estado estacionario, esto es, todos presentan el mismo valor para $\frac{dn}{dT}$. En la Figura 3.6 se presenta el comportamiento de $F(t)$ para la situación descrita anteriormente, fijándose arbitrariamente el valor de $F_\infty = 5cm$. La rapidez con la cual la distancia focal de la lente térmica inducida cambia, es muy grande en los primeros instantes y conforme transcurre el tiempo, la distancia focal llega a un valor estacionario el cual corresponde a F_∞ .

K15-7-1373

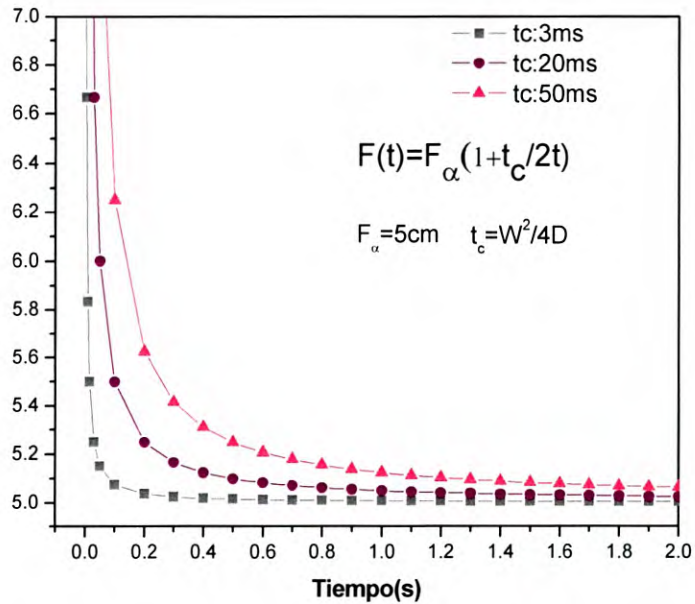


Figura 3.6. Variación de la distancia focal de la lente térmica para distintos valores de D .

El decrecimiento de la distancia focal $F(t)$ respecto t_c está relacionado con el coeficiente de difusión térmica D donde $t_c = \frac{W^2}{4D}$, a mayor difusividad térmica menor es el valor de t_c y viceversa.

Detección de la lente térmica

El fenómeno de la lente térmica puede detectarse en puntos lejanos de la muestra ($d \gg z_1$) debido al cambio que se presenta en la divergencia del haz transmitido. Un cambio en el ancho del haz implica un cambio en la densidad de energía por unidad de área, por lo que es posible monitorear el efecto de TL midiendo la intensidad del centro del haz transmitido I_T con un diafragma circular, conocidos comúnmente como “pinhole”.

Para estudiar dichos efectos, consideremos que el haz tiene una distribución de Intensidad de forma gaussiana de tal manera que la intensidad del haz transmitido es definido como [23]:

$$I_T(r) = \frac{2P}{\pi W^2} e^{-\frac{2r^2}{W^2}} \quad (3.11)$$

y para una región muy próxima al centro del haz y en la posición z_2 la Intensidad estará dada como

$$I_T(r \approx 0) \approx \frac{2P}{\pi W_2^2} \approx \frac{1}{W_2^2} \quad (3.12)$$

donde W_2 es el radio del haz en la posición z_2 , es decir, la Intensidad transmitida I_T en el centro del haz es inversamente proporcional al cuadrado del semi-ancho del haz.

El cambio relativo en la intensidad transmitida I_T , antes y después de la formación de la lente térmica, está dada por

$$\frac{I_T(t=0) - I_T(t=\infty)}{I_T(t=\infty)} = \frac{\Delta W_2^2}{W_2^2(t=0)} \quad (3.13)$$

es decir, el cambio relativo en la Intensidad transmitida equivale a un cambio relativo en el semi-ancho del haz transmitido, donde $t=0$ representa justo el momento en que el haz empieza a cruzar por la muestra (inicio de la formación de la TL) y $t=\infty$ representa la situación donde la lente térmica ha alcanzado su equilibrio.

En su trabajo de tesis, la Fis. Sara López V realiza la evaluación de la variación temporal de centro del haz transmitido en función de las matrices de transferencia para un haz gaussiano, y obtiene

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = -2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (3.14)$$

$$\frac{I_T(0)}{I_T(t)} = 1 - 2 \frac{z_0}{F_\infty} \frac{1}{(1+t_c/2t)} + \frac{2z_0^2}{F_\infty^2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (3.15)$$

$$\frac{I_T(0) - I_T(t)}{I_T(t)} = 1 - \frac{\Theta}{(1+t_c/2t)} + \frac{\Theta^2}{2} \frac{1}{(1+t_c/2t)^2} \quad (3.16)$$

donde $\Theta = 2 \frac{z_0}{F_\infty}$

La ecuación (3.16) describe el cambio relativo en la intensidad transmitida I_T antes y después de la formación de la lente térmica.

Capítulo 4

Transferencia de Energía en Sistemas Sólidos

Los sistemas luminiscentes se pueden clasificar en dos categorías [22]:

1. Sistemas en los cuales la absorción y emisión de la radiación electromagnética ocurren en el mismo “centro ópticamente activo.”
2. Sistemas en los cuales la absorción de radiación electromagnética ocurre en un centro sensor (S) y la emisión ocurre en otro centro diferente i.e. en el activador (A) del sistema.

En los sistemas del tipo 2 desde que se crean los estados excitados electrónicos por medio de absorción de radiación electromagnética, la energía puede viajar dentro del material de un centro ópticamente activo hasta que la energía es disipada en forma emisión de radiación electromagnética. A ese proceso se le conoce en la literatura con el nombre de transferencia de energía [22]. Este tipo de fenómenos ocurren en un gran número de materiales diferentes bajo condiciones físicas diversas y constituyen un tema de investigación importante en los últimos años; esto es debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas como de convertidores de luz invisible en luz visible y a la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados para producir radiación tipo laser, etc.

El tipo de procesos que se estudian en este trabajo son aquellos que no involucran como parte del mecanismo básico de transferencia de energía el movimiento de portadores de carga del sistema, de esta manera se puede decir que el tipo de procesos que se presentan en los materiales estudiados en este trabajo, se clasifican en procesos radiativos y no-radiativos. Las características principales de estos mecanismos de transferencia de energía, se describirán a continuación.

Mecanismo Radiativo de Transferencia de Energía

El mecanismo radiativo [22] de transferencia de energía consiste básicamente en que un centro sensor (S), buen absorbedor de la radiación electromagnética incidente sobre la muestra, emite un fotón de energía $h\nu$ que es reabsorbido por los activadores (A) presentes en el sistema. En este tipo de procesos la luminiscencia del sistema correspondiente puede ser descrita en términos del modelo de la Figura 4.1.

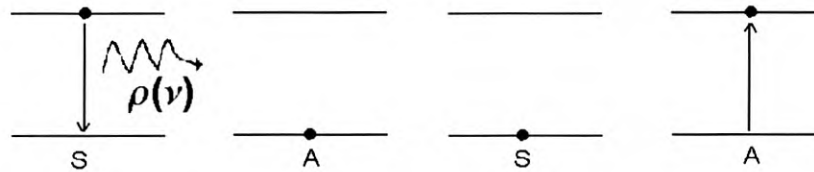


Figura 4.1. Diagrama utilizado para explicar los procesos radiativos de transferencia de energía.

1. En la primera etapa se tiene la excitación del sensor. Al incidir luz sobre el sistema, la absorción de esta por los sensores se encarga de llevar a los iones S a estados superiores de su espectro de energía, con lo cual se produce la condición de excitación indispensable para que un proceso luminiscente pueda ocurrir.
2. En la segunda etapa, la transferencia de energía $S \rightarrow A$: Al regresar al estado base los iones S, emiten radiación electromagnética de energía $h\nu$, la cual puede ser reabsorbida por los iones A con una cierta probabilidad W_{SA} . La reabsorción por parte de los iones A del sistema de la luz emitida por los iones S al regresar al estado base ocasiona que los activadores pasen a un estado excitado de su espectro de energía.

3. En la tercera etapa, la relajación de los activadores. Al regresar los iones A a su estado base se observa la emisión de luz por parte de estos iones.

De acuerdo a este modelo las propiedades ópticas de este tipo de sistemas, dependen fundamentalmente de la presencia simultánea de los iones S y A en cada muestra. En este caso, la luminiscencia se produce en los dos centros ópticamente activos (S y A) operando en cascada. Dado que el mecanismo radiativo de transferencia de energía involucra la reabsorción de radiación electromagnética la forma de la muestra resulta ser muy importante y es, de hecho, determinante para la eficiencia que puede llegar a tener este tipo de procesos. En este sentido, dado que la emisión de los iones S en el sistema no tienen una dirección privilegiada, es de esperarse que la eficiencia de este tipo de procesos de transferencia de energía sea mayor en muestras de forma esférica que en el caso de muestras en forma de una película delgada.

Tomando en cuenta las ideas anteriores se puede decir, en resumen, que un proceso radiativo de transferencia de energía se observara en un sistema si se satisfacen las siguientes condiciones:

1. Se requiere que el espectro de emisión de los iones S presentes en el sistema, traslape el espectro de absorción de los activadores.
2. Es necesario que los iones activadores del sistema tengan un alto coeficiente de absorción para la radiación incidente electromagnética en la región del espectro en donde se presenten las emisiones de los iones S.

Estas condiciones se muestran de manera esquemática en la Figura 4.2.

Cuando un sistema presenta un mecanismo de transferencia de energía radiativo su luminiscencia presenta características muy peculiares que permiten identificarlo. Estas características son debidas principalmente a que estos procesos involucran la reabsorción de radiación electromagnética por parte de los activadores presentes en el sistema, lo que hace que la emisión asociada a los iones S de la muestra posea las siguientes características particulares.

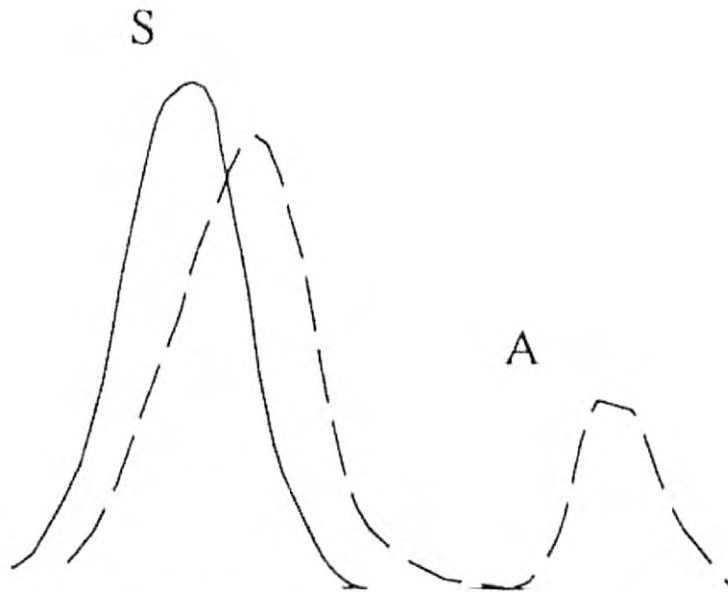


Figura 4.2. Condiciones que se requieren satisfacer para llevarse a cabo un proceso radiativo de transferencia de energía $S \rightarrow A$.

1. “La emisión S del sistema” presenta una estructura (huecos) en las posiciones en las cuales el espectro de absorción de los iones activadores del sistema muestra máximos relativos. De manera similar, la emisión de los iones S presenta máximos en las posiciones donde el espectro de absorción de los activadores del sistema presenta máximos relativos (Figura. 4.3). De esta manera, una medida de la “eficiencia” η en este tipo de procesos de transferencia, se puede obtener si se compara el valor del área (I_T) asociada a los huecos que aparecen en el espectro de emisión de los sensores del sistema, con el valor del área (I_0) relacionada a esta emisión en ausencia de los iones activadores, de manera que:

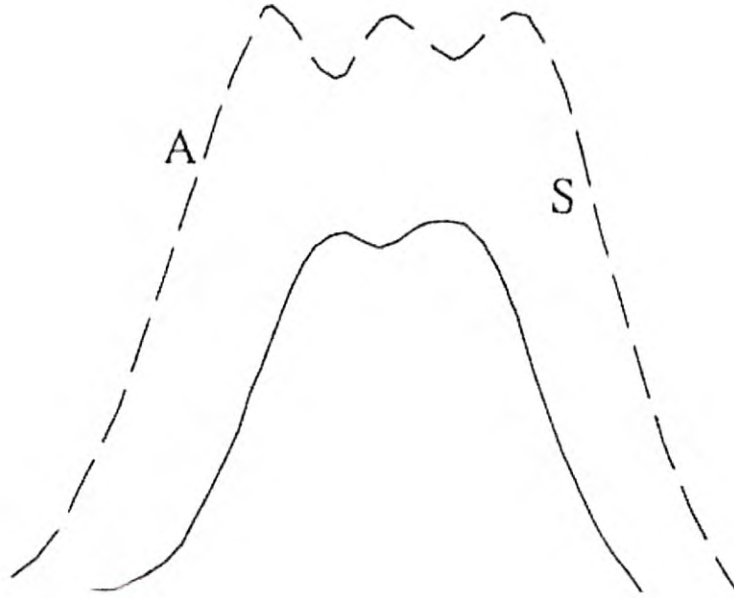


Figura 4.3. Correlación entre la emisión de los sensores (línea sólida) y la absorción de los activadores (línea punteada).

$$\eta = \frac{I_p}{I_0} \quad (4.1)$$

3. La emisión de iones sensores del sistema posee las mismas características (en cuanto a tiempo de vida media del estado excitado, posición y ancho de las bandas de emisión) que presenta la emisión de los iones S en ausencia de los activadores en el sistema cristalino.

La probabilidad de efectuar una transferencia de energía de este tipo entre un ion S y un activador A, que se encuentra separados por una distancia R está dada por [22]

$$W_{SA}(R) = \frac{Q_A}{4\pi R^2 \tau_s} \int g_S(v) g_A(v) dv \quad (4.2)$$

donde Q_A es la sección transversal de absorción de los iones, τ_S es el tiempo de vida media del estado excitado del ion S, $g_S(\nu)$ es la forma normalizada del espectro de emisión del ion S y $g_A(\nu)$ la forma normalizada del espectro de absorción del ion activador A.

Mecanismo No Radiativo de Transferencia de Energía

Proceso Resonante

Cuando los mecanismos para la transferencia de energía son no radiativos, la eficiencia del proceso depende críticamente de la coincidencia que puede existir entre los niveles de energía de los iones S y A. En un caso como este, es por medio de un proceso resonante que se puede transferir la energía de excitación del ion S al ion A. Dado que este es el tipo de procesos que se presentan en los sistemas que se estudian en este trabajo, se describen a continuación sus principales características. [22]

En el modelo que comúnmente se emplea para describir los procesos no radiativos de transferencia de energía, tanto el sensor como el activador del sistema se encuentran caracterizados por dos niveles de energía tal como se ilustra en la Figura 4.4.

En una primera aproximación al problema se consideraran sistemas que presentan concentraciones tanto de iones S como A que son lo suficientemente bajos para que la probabilidad de que ocurra migración de energía sea despreciable [22]. De esta manera, dos de los estados del sistema completo S - A resulta de interés para la discusión:

1. El estado 1 donde el ion S esta en el estado excitado de energía (descrito por la función de onda φ_S^e) y el ion A en su estado base (al que le corresponde la función φ_A^0).

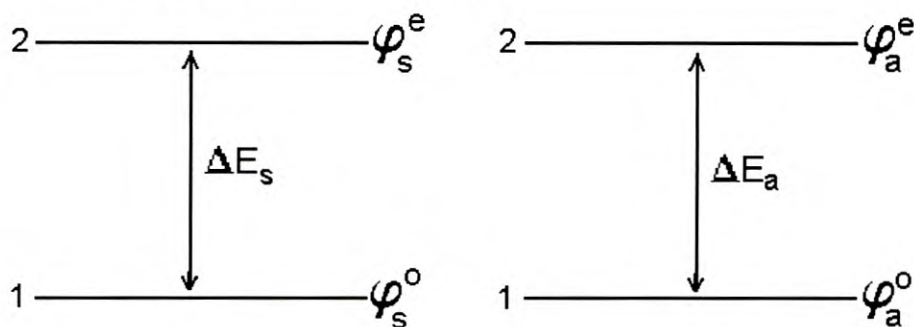


Figura 4.4. Niveles de energía de los iones S y A para la transferencia de energía no radiativa ΔE_s ΔE_a .

2. El estado F en el que el ion S ha regresado a su estado φ_S^0 y el ion A se encuentra ahora en el estado excitado descrito por la función de onda φ_A^e .

De acuerdo con este modelo un proceso de transferencia de energía $S \rightarrow A$ es el que se encarga de llevar al sistema completo (S - A) del estado "I" al estado "F" al producir, con una probabilidad W_{sa} , la transición $I \rightarrow F$.

Con base a la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, dicha probabilidad está dada por la ecuación [3]

$$W_{SA}(R) = \frac{2\pi}{h^2} |\langle \psi_f | \widehat{H}_1 | \psi_i \rangle|^2 \quad (4.3)$$

donde H_1 representa el Hamiltoniano de interacción entre los iones S y A que es capaz de producir las transiciones $I \rightarrow F$, descritas anteriormente. En la última ecuación, ψ_f y ψ_i representan las funciones de onda de cada uno de los estados de energía del sistema S - A involucrados en la transición, las cuales

quedan dadas en términos de las funciones de onda de cada uno de los iones S y A por:

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_S^e(r_1) \varphi_A^0(r_2) - \varphi_S^e(r_2) \varphi_A^0(r_1) \} \quad (4.4)$$

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_S^0(r_1) \varphi_A^e(r_2) - \varphi_S^0(r_2) \varphi_A^e(r_1) \} \quad (4.5)$$

De la relación (4.3) resulta clara la necesidad de conocer de qué tipo es la interacción \hat{H}_1 entre los elementos del sistema S -A, que es capaz de producir la transferencia de energía. Dicha interacción puede ser de dos tipos principalmente: de tipo electrostático o de intercambio.

Interacción de Tipo Multipolar

Si se considera que la interacción entre los electrones de cada uno de los iones S y A del sistema es del tipo Coulombiano, el Hamiltoniano de interacción \hat{H}_1 toma la forma [4]

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.6)$$

donde las sumas corren sobre la distribución de electrones de cada uno de los iones del sistema. Por otra parte, si las características del sistema que se estudia son las adecuadas para que exista un “traslape considerable” entre las nubes electrónicas de los iones S y A la interacción entre ellos puede ser del tipo de intercambio, con lo que el Hamiltoniano \hat{H}_1 de la ecuación (4.3) toma la forma: [4]

$$\hat{H}_1 = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (4.7)$$

en el que J_{ij} representa a la integral del sistema, y donde \hat{S}_i y \hat{S}_j son los espines de los elementos i -ésimo y j -ésimo.

Es importante recordar que el tema de transferencia de energía es amplio y complejo, el material expuesto en este capítulo solo es una revisión de los elementos básicos, que nos permiten analizar los procesos de transferencia de energía en los materiales estudiados en la presente tesis.

Capítulo 5

Técnicas experimentales: Preparación de los vidrios Sol- Gel

Los vidrios sol gel de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con concentración del 5% estudiados en este trabajo fueron preparados en composición de 9.16×10^{-5} mol/l. El material sólido obtenido después de un mes de secado es un vidrio rosado transparente, cuyo volumen representa el 10% del volumen de la solución líquida inicial.

Las soluciones fueron preparadas utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), cuya fórmula química es $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, como precursor, y disolviéndolo con etanol (Et-OH) y agua tridestilada. El procedimiento para la preparación de las muestras fue el siguiente: se mezcló durante 10 minutos, en un agitador magnético, Et-OH y posteriormente H_2O y se mezcló toda la solución junto con el catalizador durante 5 minutos, finalmente se le agregó el erbio. A fin de propiciar diferentes estructurales utilizamos el siguiente procedimiento:

Para preparar los vidrios con 4 diferentes composiciones de pH seguimos una serie de pasos:

Proporción TEOS: EtOH : H_2O + 1/3 de gota hidróxido de amonio

10:10:10 + 1/3 de gota de hidróxido de amonio

Hicimos una solución acuosa de hidróxido de amonio esta contenía 7 gotas de hidróxido de amonio concentrado diluidas en 10 ml. De agua tridestilada.

Para modificar los pH:

pH 1

12 ml de sol + 1 gota de ácido clorhídrico

pH 2

12 ml. de sol + 2 gotas de ácido clorhídrico

pH 3

10:10:10 + 1/3 de gota de hidróxido de amonio diluido

pH 4

12 ml. de sol + 2 gotas de hidróxido de amonio diluido

pH 5

12 ml. de sol + 5 gotas de hidróxido de amonio diluido

pH 6

12 ml. de sol + 15 gotas de hidróxido de amonio diluido

Para obtener las concentraciones:

Concentración 5%:

Como preparamos 30 ml. de sol? Hicimos los siguientes cálculos:

1 mol de nitrato de erbio pentahidratado -----→ 443.35gr. -----→ 100%

X -----→ 5%

X = 22.167 gr.

22.167gr. -----→ 1000ml.

X -----→ 30 ml.

X = 0.66502gr.

1gr-----→ 1000mg.

0.66502gr. -----→ X

X = 665.025 mg.

Los cálculos de absorción óptica y fotoluminiscencia (emisión y excitación) de los vidrios SiO₂ contaminados con iones Er³⁺ de una serie de 4 pH diferentes fueron efectuados en el rango de 300 a 1000 nm, y se realizaron usando un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer λ-9 y un fluorómetro Fluorolog Marca Jobin Yvon.

El arreglo experimental para el análisis del fenómeno de autoenfocamiento semejante al que está reseñado por Durville y Powell [26,27] (Figura 5.1). La fuente de la excitación es conducida por un láser de Argon modelo Melles Griot 35 LAP 431-220. Empleamos un Láser de He-Ne de 10 mW como haz de prueba para detectar cambios en el índice de refracción inducidos por el haz de excitación. La longitud de onda y la baja potencia del haz de prueba no causan alteración alguna sobre el índice de refracción.

El haz de prueba y el de excitación son colineales y están enfocados dentro de la muestra por medio de una lente de 10 cm de longitud focal. Al momento de registrar los datos, el haz de excitación es filtrado mediante un filtro interferencial y la intensidad $I(t)$ en el centro del haz de prueba fue monitoreado usando un pinhole y detectado por medio de un tubo fotomultiplicador marca Hamamatsu R943-03. La señal es procesada por una interfase-contador de fotones marca Jobin Yvon.

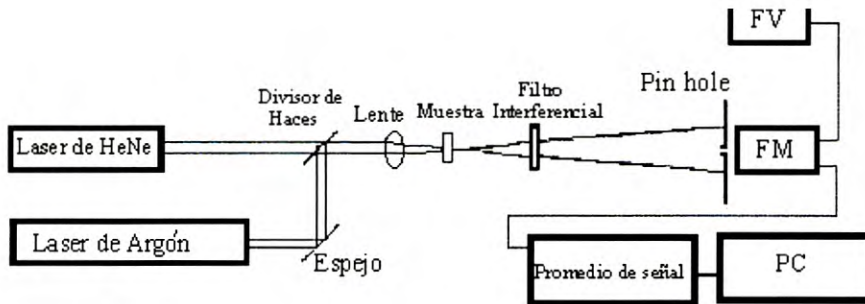


Figura 5.1. Montaje Experimental para la medición de la lente térmica en vía de excitación continua; FM: Fotomultiplicador, PC: Computadora, FV: Fuente de voltaje.



Figura 5.2. Arreglo experimental para experimentos de espectroscopia termo-óptica



Figura 5.3. Arreglo experimental con equipo encendido.

En el análisis de lente térmica, se usó la longitud de onda de 488nm para excitar resonantemente la transición ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ correspondiente a la absorción del ión erbio. Con un haz láser gaussiano como fuente de excitación se ocasiona un incremento en la temperatura en la región homogénea iluminada del material por procesos de decaimientos no radiativos que se desencadenan de la absorción óptica. A esta variación en la temperatura incita a un gradiente en el índice de refracción induciendo que la muestra actúe como una lente.

El haz de prueba transmitido fue monitoreado en una pantalla observándose respuestas muy similares para las cuatro muestras de diferentes pH. Al colocar la muestra exactamente antes del cinturón del láser de prueba, se observó un crecimiento del perfil del haz de prueba transmitido a través de la muestra cuando el haz de excitación se encendía. Esto advierte que el haz de excitación provoca que la muestra actúe como una lente positiva. La variación temporal de las modificaciones observadas en el patrón del haz de prueba que proporciona información útil para entender los mecanismos de los cambios inducidos por la radiación láser sobre el índice de refracción.

Capítulo 6

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones de las propiedades ópticas y termo-ópticas de 4 muestras de vidrios $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) preparados por el método sol-gel a diferentes PH (2, 3, 4, 5) preparados en proporción 1:1:1 de TEOS, Etanol y Agua.

Los vidrios sintetizados se obtuvieron dejándolos secar durante dos semanas a temperatura ambiente. El tamaño de los vidrios obtenidos fue 1/3 parte del volumen inicial de cada celda. Este volumen representa el 10% aproximadamente de la solución inicial, no se observaron fracturas ni sedimentaciones, con dureza aceptable para su manipulación, se muestra en la Figura 6.1 a) y 6.1. b)

Después del secado, en un análisis cualitativo de los vidrios de sintetizados con diferentes pH se observó que los vidrios poseen una apariencia homogénea, transparente con una ligera tonalidad rosa, la cual se debe a los iones Er^{3+} . En la Figura 6.2 se muestra el vidrio sol-gel preparado a pH 3.

Macroscópicamente no es posible distinguir cambios en la estructura de la serie de vidrios sol-gel. La serie de vidrios sintetizados de manera sistemática (60 muestras) mediante la técnica sol-gel a pH 2, 3, 4, 5 son firmes, duros relativamente, livianos. Se obtuvo la secuencia del pH 2 al 5; Los pH mayores a 5 no fue posible sintetizarlos, después de haber realizado una serie de pruebas duras se pudo observar que al agregar al sol el nitrato de Erblio, no se alcanzaban pH mayor a 5.

Cabe comentar que hay una relación entre la concentración de iones de Er^{3+} con la capacidad de lograr pH mayores a 5, Por ejemplo, en una de las pruebas que elaboramos se alcanzó hasta pH 6 con el sol dopado una concentración del 1% Mol. de Erblio.

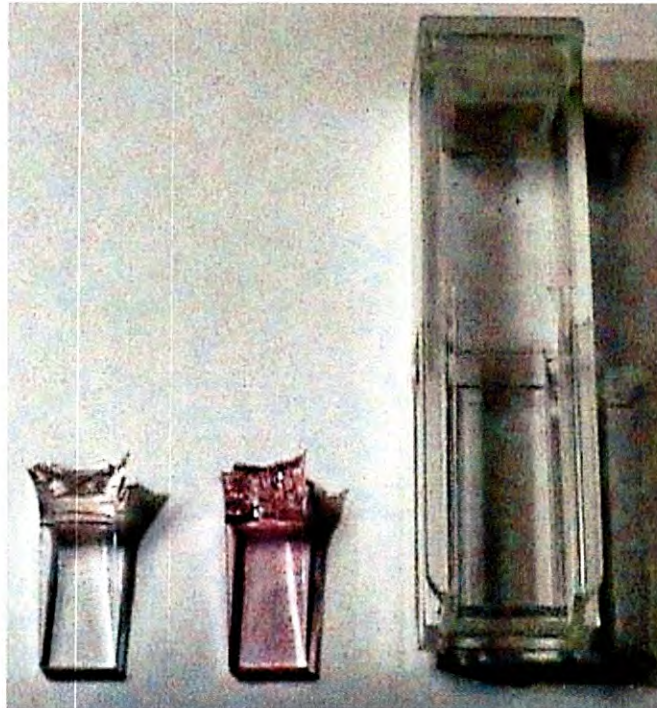


Figura 6.1. a) Comparación del tamaño de los vidrios resultantes con volumen del recipiente.



Figura 6.1.b) Imagen comparativa dimensional de los vidrios sol-gel obtenidos.



Figura 6.2. Transparencia y homogeneidad una muestra de matriz vítrea.

En lo sucesivo llamaremos vidrio PH2, a la matriz vítrea fabricada en un ambiente de pH 2, vidrio PH3 al correspondiente vidrio preparado a pH3, y así sucesivamente.

Las características físicas de los monolitos resultaron que los espesores varían entre 0.49 y 0.5 cm y los pesos de las muestras son los siguientes PH 2: 422.2 mg. , PH 3: 387.2 mg. , PH 4: 422.6 mg. , PH 5: 394.3 mg.

TGA y DTA

El análisis termogravimétrico (TGA) realizado a los vidrios pH2, pH3, pH4 y pH5, se presentan en las Figuras 6.3. (Líneas verdes). De esta figura se apreciarán en todos los vidrios la pérdida de masa a partir de de 50°C. La pérdida se hace más abrupta conforme aumenta la temperatura hasta los 225°C. Comportamiento que puede deberse a la expulsión de solvente que aun se conservaban en el material. A la temperatura de 300°C, el vidrio mostró un suave decaimiento, de allí una ligera caída hasta los 1000°C donde se deduce que al final, solo se encuentra el oxido de silicio, contaminado con iones de Erblio. Sin embargo, de los resultados de TGA se puede observar cambios ligeros en las muestras de los diferentes pH, como el hecho de que el vidrio pH2 es el que mayor pérdida de masa tiene, la masa final representa el 68% aprox. de la inicia, lo cual puede deberse alta capacidad retener solventes residuales por la alta densidad de poros en vidrios de pH ácidos.

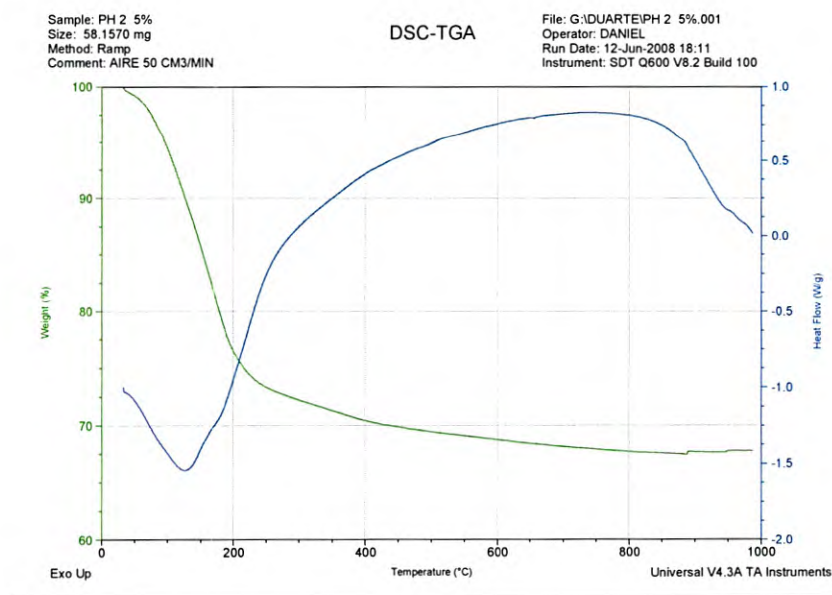


Figura 6.3 a) Análisis termogravimétrico del PH 2 concentración 5% Mol. De Er³⁺.

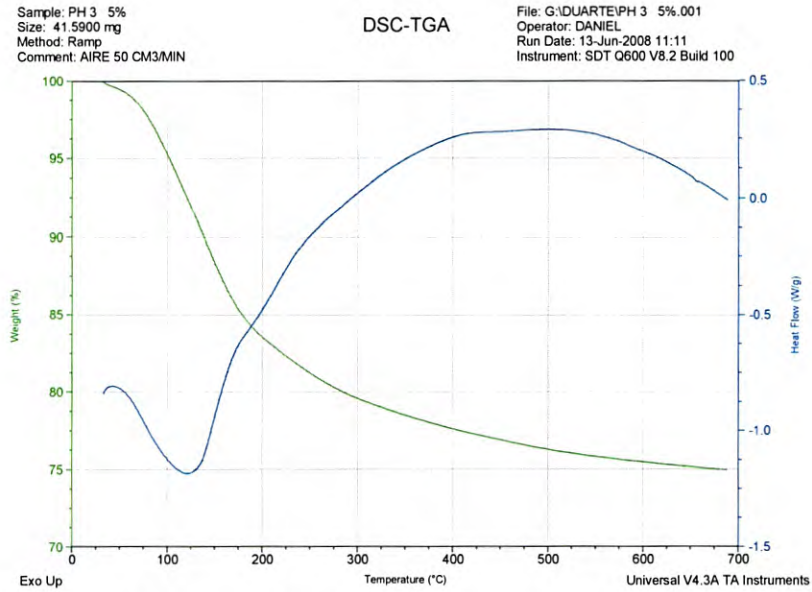


Figura 6.3. b) Análisis termogravimétrico del PH 3 concentración 5% Mol. De Er^{3+} .

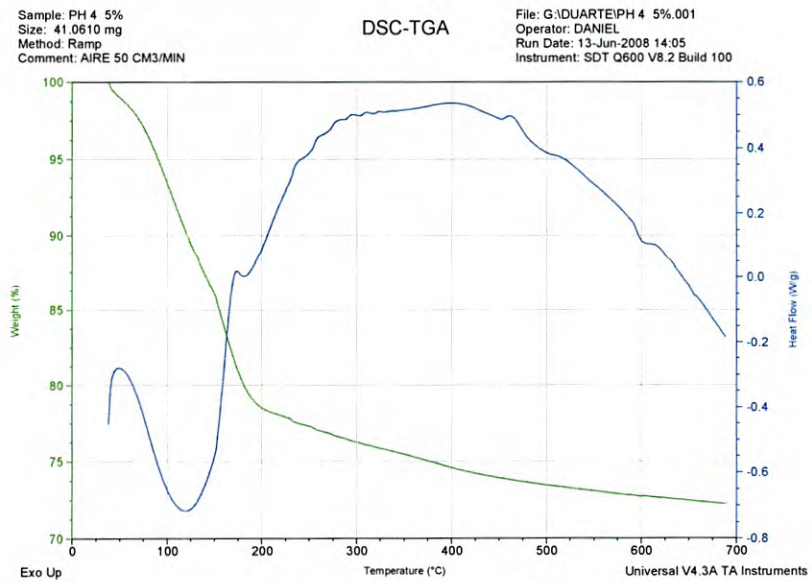


Figura 6.3. c) Análisis termogravimétrico del PH 4 concentración 5% Mol. De Er^{3+} .

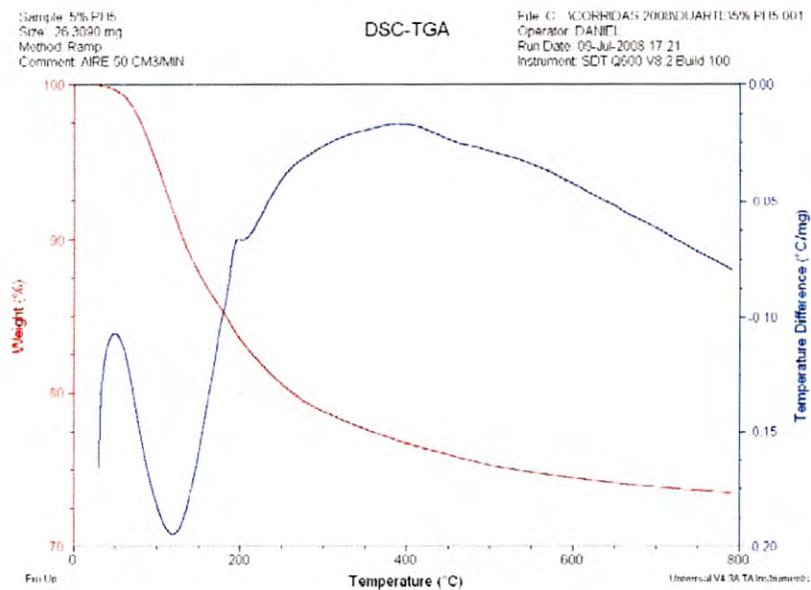


Figura 6.3.d) Análisis termogravimétrico del PH 4 concentración 5% Mol. De Er^{3+} .

A partir de la Figura 6.3(a-d) en el que se muestra las curvas del análisis térmico-diferencial (líneas azules), es posible observar que las muestras presentan casi el mismo máximo de estabilidad térmica es decir, la temperatura donde inicia la primera reacción endotérmica irreversible varia poco con respecto a la composición y se encuentra alrededor de los 120 °C, la cual puede ser a la evaporación de los residuos de la hidrólisis. Se presentan adicionalmente otras reacciones menos intensas endotérmicas a temperaturas entre los 175 y 200 °C, las cuales pueden ser debidas a descomposición de los residuos.

Absorción Óptica

La Figura 6.4, muestra el espectro de absorción de la matriz vítrea de SiO_2 pura elaborado mediante la técnica de sol-gel. Puede observarse que la absorción intrínseca de la matriz se encuentra por debajo de los 300 nm y en las regiones baja del Ultravioleta (UV), Visible y cercano Infrarrojo, la absorción es prácticamente plana.

Para efectos de explicar los espectros de absorción de las muestras estudiadas en este trabajo, el diagrama de niveles de energía del ion Er^{3+} propuesto por Dike es mostrado en la Figura 2.4. La energía es expresada en unidades de cm^{-1} (factor de conversión; $\text{cm}^{-1} = 1/\lambda$, con λ expresada en nm) Los espectros de absorción de los vidrios PH2, PH3 PH34 y PH 5, en el rango de 300 a 800 nm se presentan en la Figura 6.5, se observa que constan de una serie de bandas angostas que van desde la región Ultravioleta hasta el infrarrojo.

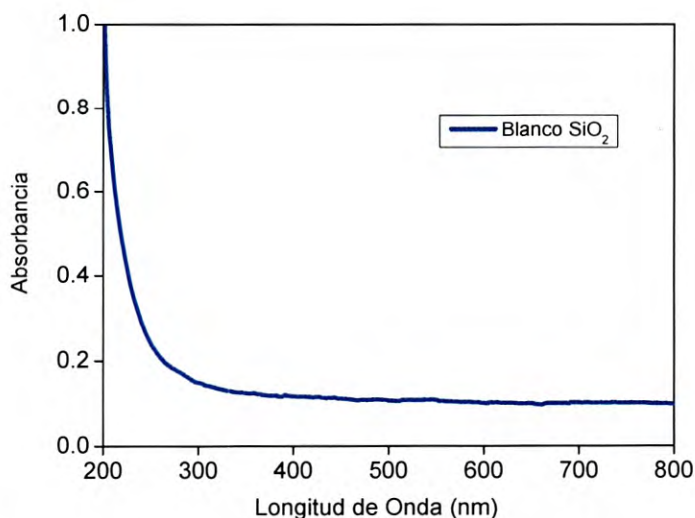


Figura 6.4. Absorción óptica del vidrio blanco con proporción volumétrica 1:1:1 .

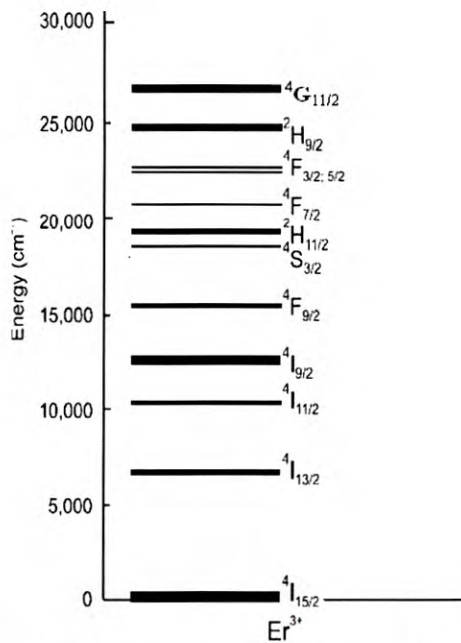


Figura 6.5. Diagrama de niveles de energía de ion Erblio.

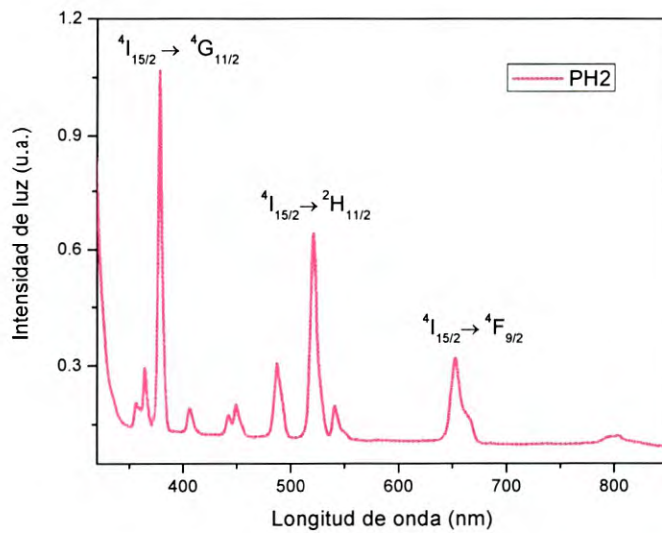
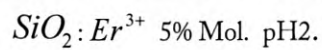


Figura 6.6a. Absorción óptica en una muestra de vidrio preparado por el método sol-gel



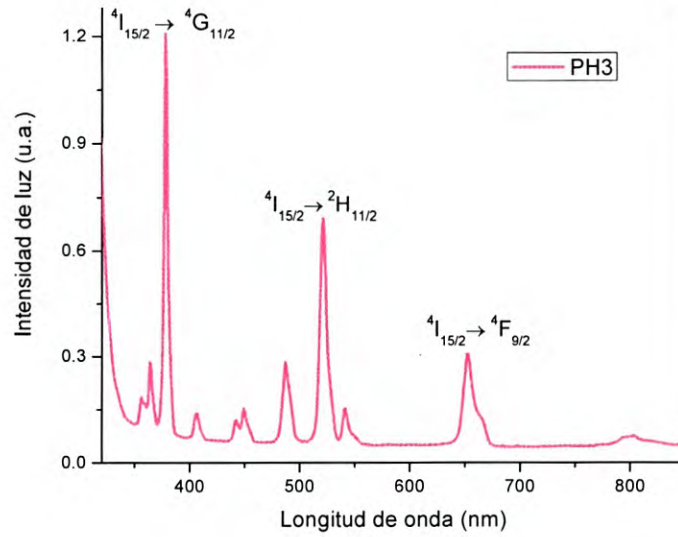


Figura 6.6b. Absorción óptica en una muestra de vidrio preparado por el método sol-gel $SiO_2 : Er^{3+}$ 5% Mol. pH3.

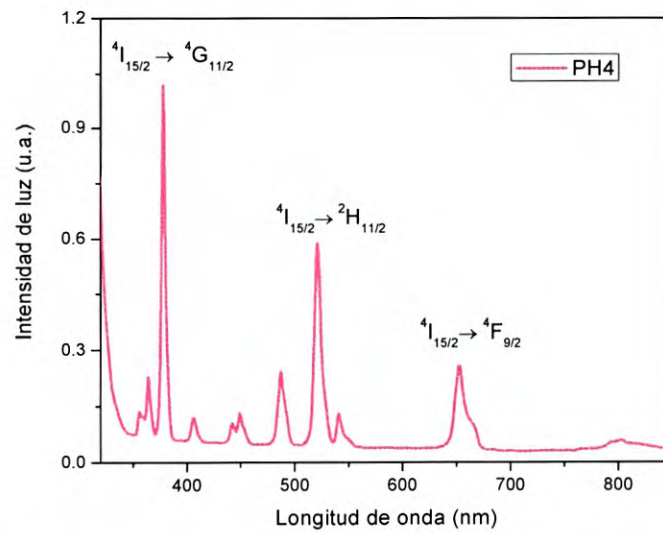


Figura 6.6 c. Absorción óptica en una muestra de vidrio preparado por el método sol-gel $SiO_2 : Er^{3+}$ 5% Mol. pH4.

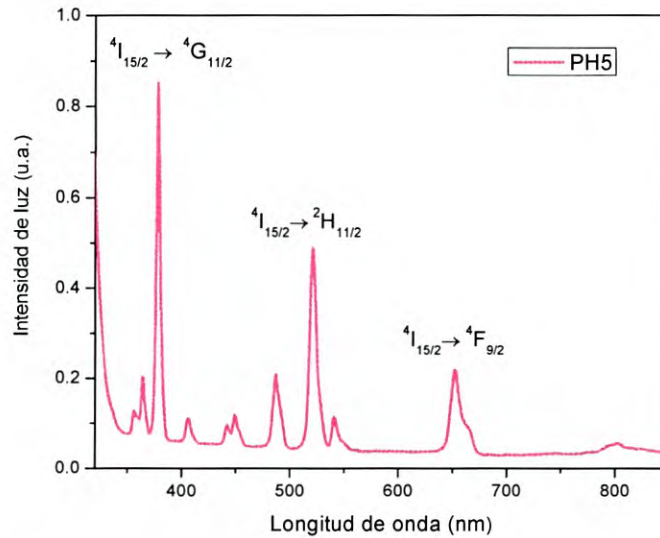
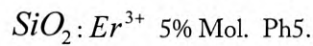


Figura 6.6 d. Absorción óptica en una muestra de vidrio preparado por el método sol-gel



Por sus características espectroscópicas (posiciones de los máximos de absorción y anchos de banda) se pueden asignar a las transiciones electrónicas del ion Er^{3+} del estado base $^4I_{15/2}$ a los distintos estados excitados de la configuración $4f^{12}$ y en correspondencia con el diagrama de niveles de energía propuestos por Dike Figura 2.4 De este resultado se deduce que el ion Erblio se incorpora a la red con valencia trivalente, sin importar.

Teniendo en cuenta que las intensidades de las bandas de absorción del ion Er^{3+} , son proporcionales a las probabilidades de transición del estado base del Erblio $^4I_{15/2}$ a los diferentes estados excitados $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$... etc. se puede agregar que las transiciones $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (377 nm) y la $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (800 nm) son las transiciones más y la menos probables respectivamente.

Con la finalidad de buscar posibles variaciones del espectro de absorción que pudiesen asociarse a los distintos PH que se utilizaron en el proceso de síntesis, se obtuvieron los espectros de absorción para cada una de las muestras, se midió las intensidades relativas de las bandas de absorción centrada en 377nm y que corresponde a $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, la cual es la absorción más intensa. Estas mediciones se presentan en la Tabla 6.1.

Puede apreciarse que existen transiciones que se vuelven más permitidas respecto a la transición observada en 377nm, a medida que aumenta el pH en la síntesis, como es el caso, de las transiciones ubicadas en 354 nm y 363 nm. Sin embargo, se puede distinguir que también el cambio en el pH modifica las transiciones en el sentido de que se vuelven menos permitidas en relación a la de 337 nm, siendo el caso de 480 y otras que no se ven una tendencia clara del efecto del pH en las demás transiciones electrónicas del Erblio.

	PH 2	PH 3	PH 4	PH 5
I (354 nm)/ I (377 nm)	0.07245	0.07627	0.0783	0.7941
I (363 m)/ I (377 nm)	.16759	0.16948	0.1743	0.1766
I (377nm)/ I (377 nm)	1	1	1	1
I (406 nm)/ I (377 nm)	0.0724	0.06774	0.07374	0.07474
I (440 nm)/ I (377 nm)	0.0650	0.06355	0.05990	0.0604
I (480 nm)/ I (377 nm)	0.09518	0.9321	0.09216	.09133
I (487 nm)/ I (377 nm)	0.20831	0.20762	0.2110	.21563
I (520 nm)/ I (377 nm)	0.5660	0.5719	0.05668	.56866
I (540 nm)/ I (377 nm)	0.0996	0.0974	0.09217	0.0929
I (651 nm)/ I (377 nm)	0.23548	.023286	0.23504	0.2417

Tabla 6.1 Cocientes de intensidades $I(\lambda) / I(377\text{nm})$.

Luminiscencia

Se ha reportado en la literatura que los vidrios Sol-Gel de SiO_2 exhiben emisión intrínseca cuando son expuestos a luz ultravioleta [30] cuyas características son dependientes de la longitud de onda de la luz de excitación, y de las condiciones de preparación de los vidrios. La Figura 6.7 presenta las emisiones reportadas por los autores, excitando en 230 nm, para TEOS (precursor de vidrios Sol-Gel) y vidrios. Las emisiones del TEOS observadas son angostas relativamente y se localizan en la región Ultravioleta del espectro electromagnético. La emisión del vidrio Sol-Gel, exhibe dos bandas de emisión: una banda ancha localizada en Ultravioleta, que va de los 250 nm a los 530 nm y la de menor intensidad localizada en la región Roja-Infrarroja. Esta emisión los autores la asocian a Ortosilicato Tetraetil (TEOS) y a los residuos de la síntesis del material.

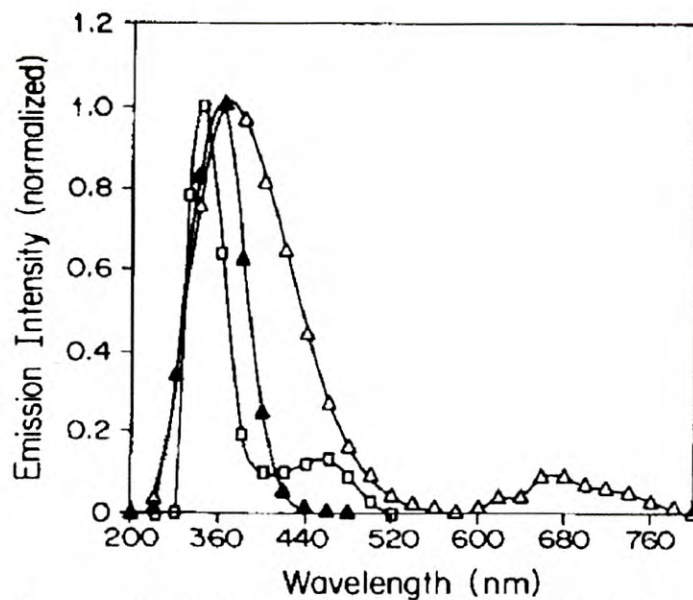


Figura 6.7. Emisiones de TEOS puro (○) destilado (▲) y vidrio Sol-Gel (△).

Con este antecedente, se procedió a explorar la emisión del vidrio Sol-Gel $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ (5% de Erblio) sintetizado a pH2, bajo excitación Ultravioleta; así, la Figura 6.8 se muestra la luminiscencia característica de cuando es excitada en la región UV con luz de 280 nm. La emisión consiste en una banda ancha que abarca desde los 320 a 600 nm, y posee una y estructura (huecos). Resultados similares se observaron en las muestras sintetizadas a pH 3,4 y 5.

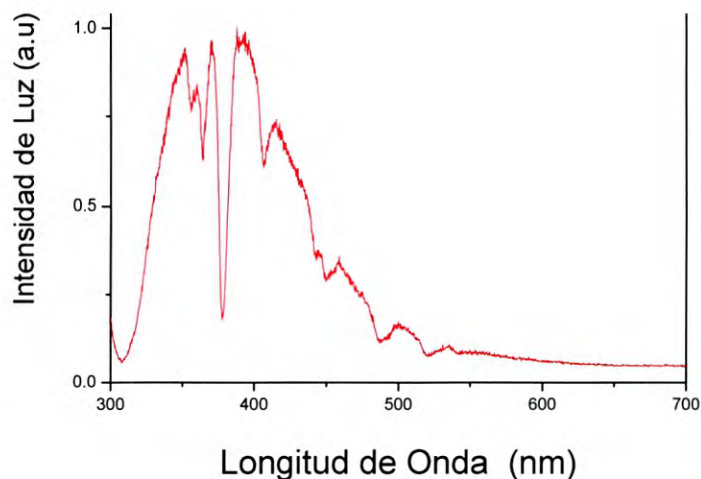


Figura 6.8 Espectro de emisión de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) excitando en 280 nm.

Consecuentemente se procedió, después de verificada la incorporación del erbio en los vidrios mediante los espectros de absorción, se procedió a realizar experimentos de luminiscencia. Y estos muestran que independientemente de en que banda de absorción del ion Er^{3+} se excite a cualquier vidrio de la serie completa, no fue posible detectar emisión alguna en la región de los 350 nm a los 1000nm, la cual puede asociarse como producto de una desexcitación de los iones de erbio. Este hecho es evidencia de que los iones de Erblio en estados excitados decaen al estado base mediante decaimientos no radiativos, producto de interacciones del Er^{3+} con los solventes orgánicos que son residuos de la síntesis.

Sin embargo los vidrios pH2, pH3, pH4 y pH 5, exhiben emisión intrínseca al ser excitados con luz Ultravioleta. Y además se corroboró que parte de esta emisión es reabsorbida por los iones de Erblio contenidos en ellos. Si se compara con el espectro de absorción del Erblio (ver Figura 6.9) se puede apreciar la buena correlación entre las estructuras de ambos espectros.

Lo anterior en la literatura se conoce como proceso de transferencia de energía radiativo entre la red vítrea y los iones de Erblio (red \rightarrow Er³⁺). Este resultado fue previamente reportado por Joel Medina M en su tesis de licenciatura [4].

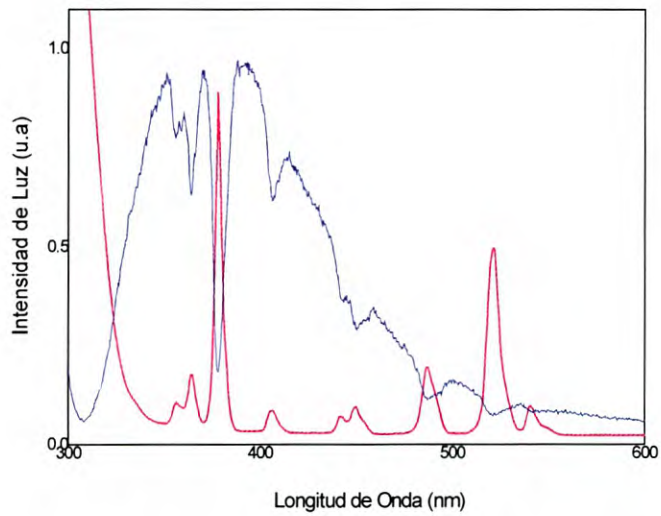


Figura 6.9. Comparación del espectro de absorción con la emisión observada al excitar en 280 nm.

Lente Térmica

Para el estudio de los efectos auto-inducidos térmicamente se utilizó un arreglo similar al reportado por Durville y Powell [26,27]. La línea de 488 nm del láser de Argón, se utilizó como haz de excitación debido a que se encuentra dentro de la bandas de absorción asociada a la transición $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ del Erblio.

El seguimiento de los cambios del índice de refracción se dio mediante el monitoreo de la intensidad de la luz transmitida del centro del haz de luz laser de HeNe. La Figura 6.10 muestra un resultado típico para la evolución temporal de la intensidad del centro del haz transmitido, antes y después de encender el haz de excitación.

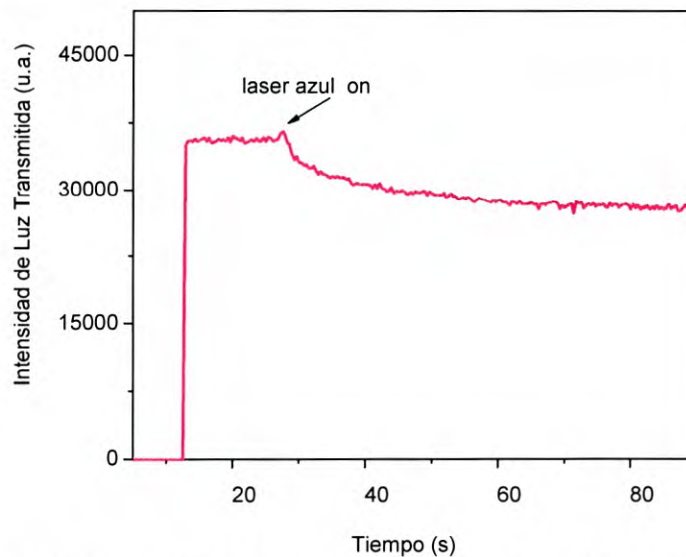


Figura 6.10. Variación del haz de referencia en función del encendido y apagado del haz de excitación 488 nm.

La señal presenta dos etapas bien definidas: Durante la primera etapa, mientras el haz de excitación está apagado, la intensidad de la señal transmitida permanece constante con el ruido típico; en la segunda etapa, inmediatamente después de encender el haz de 488 nm, la señal de referencia decae durante unos segundos hasta llegar a un nivel estacionario.

Para el arreglo experimental utilizado en este trabajo, si el cambio relativo $I_0/I(t)$ de la intensidad del centro del haz de prueba transmitido es de origen térmico, deberá a seguir el comportamiento temporal de descrito por la expresión

$$\frac{I_0}{I(t)} = 1 - \theta \left\{ 1 + \frac{\tau_c}{2t} \right\}^{-1} + \theta^2 \left\{ 4 \left(1 + \frac{\tau_c}{2t} \right)^2 \right\}^{-1} \quad (6.1)$$

donde $\tau_c = \omega^2 / 4D$, y ω es el radio del haz de excitación dentro de la muestra, D es el coeficiente de Difusión térmica del material ($\text{cm}^2\text{-seg}^{-1}$). Con $D = k/rC_p$, k es la conductividad térmica en unidades de $\text{cal-cm-seg}^{-1}\text{-C}$. El parámetro θ de la ecuación (6.1) es adimensional y colecta un conjunto de variables, puede ser considerado como una medida del fenómeno de auto enfocamiento.

La expresión para $I_0/I(t)$, puede ser obtenida mediante análisis de rayos utilizando las matrices de transferencia, bajo la aproximación de un haz gaussiano [29,30].

Los resultados que obtuvimos experimentalmente fueron ajustados a la ec. (6.1) usando el Software ORIGIN 7.5, y manteniendo como parámetros de ajuste a ω y τ_c . La Figura [6.11(a-d)] presenta los ajustes de los datos experimentales a cada vidrio PH2, PH3, PH4 y PH5 de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ (5% de Erbio).

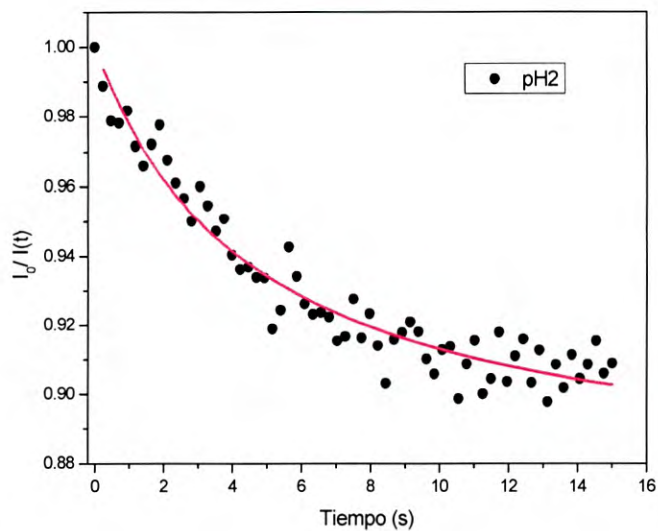


Figura 6.11a. Ajuste de la ecuación (6.1) de la muestra del vidrio sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ 5% Mol. PH 2.

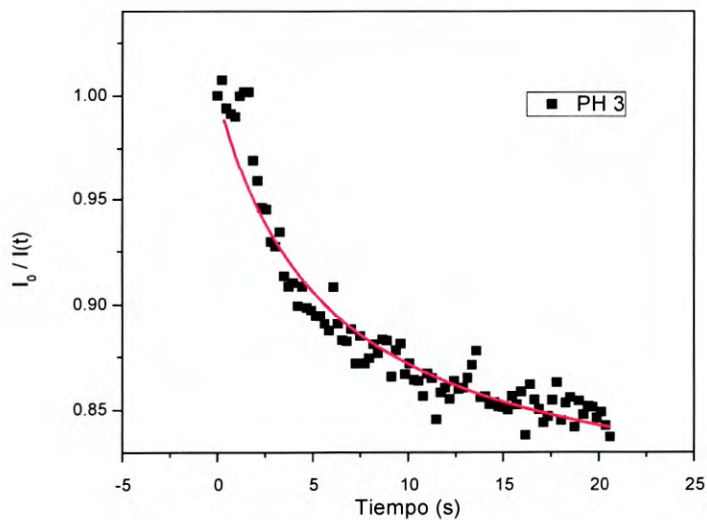


Figura 6.11b. Ajuste de la ecuación (6.1) de la muestra del vidrio sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ 5% Mol. PH 3.

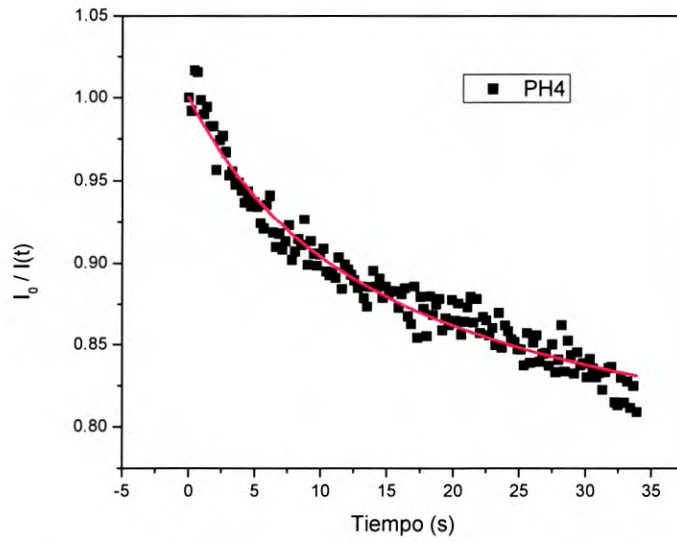


Figura 6.11c. Ajuste de la ecuación (6.1) de la muestra del vidrio sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ 5% Mol. PH4.

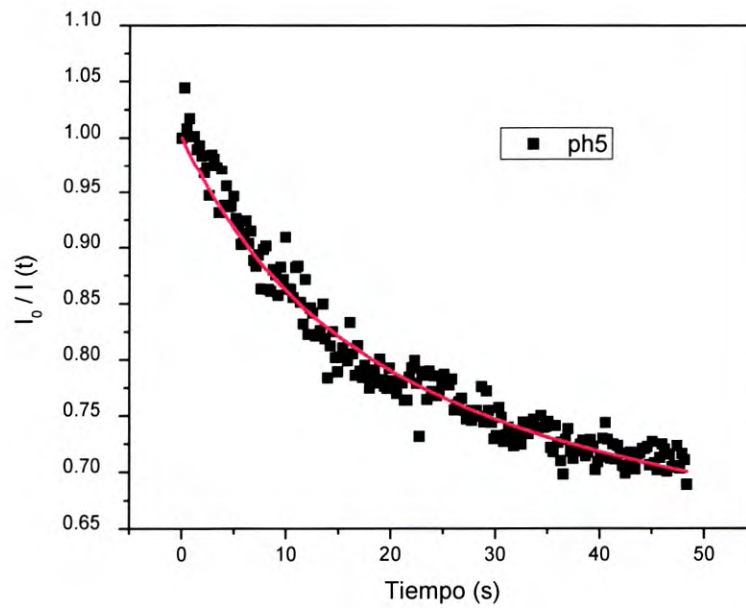


Figura 6.11d. Ajuste de la ecuación (6.1) de la muestra del vidrio sol-gel $SiO_2:Er^{3+}$ 5% Mol. PH5.

Los valores de los parámetros de los ajustes para los diferentes PH los exponemos en la siguiente tabla 6.2.

Muestra	τ_c (s)	θ
PH2	13.3331	0.15044
PH3	12.19016	0.21342
PH4	34.04389	0.26519
PH5	47.89067	0.48725

Tabla 6.2. Valores de los parámetros τ_c y θ de las muestras de $SiO_2 : Er^{3+}$ vs. pH de la catálisis.

Puede observarse que los valores resultantes de los ajustes para los parámetros τ_c y θ , muestran una correlación con el pH de la síntesis.

Los valores de τ_c aumentan a medida de que se incrementa el pH de la síntesis de los vidrios y, dado que $\tau_c = \omega^2 / 4D$, implica que la difusividad térmica de los vidrios disminuye a medida que la síntesis de los mismos se vuelve menos acida. Una posible explicación que se tiene es que a medida de que en la síntesis el pH se vuelve menos ácido, los vidrios sol-gel resultantes son más porosos y el tamaño de “poro” aumenta, y son vidrios menos “compactos” es decir, menos densos y además más frágiles, lo cual es consistente con el comportamiento de parámetro τ_c .

Una explicación similar puede darse para el comportamiento de los valores de θ , siendo este parámetro que colecta las variables del efecto de lente térmica y en cierta forma una medida indirecta de la magnitud de lente. Una matriz vítrea más compacta presenta una mayor resistencia a expandirse térmicamente que una más porosa, en consecuencia el efecto de lente térmica es más intenso en vidrios con pH altos. Puede observarse de los resultados que el valor del parámetro θ aumenta secuencialmente a medida que el pH de la síntesis va aumentando de 2, 3, 4 y 5.

Las ajustes muestran una buena concordancia entre el comportamiento experimental y la predicción teórica de que el mecanismo involucrado en los cambios de índice de refracción son de origen térmicos.

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de las propiedades ópticas y opto-térmicas de matrices vítreas sol-gel como función del pH en catálisis de los mismos. Abarcando desde el proceso de síntesis de los materiales vítreos sol-gel hasta la incorporación de iones de Erblio trivalente como impurezas al 5% molar. Se prepararon muestras cuyos pH variaron de 2 hasta 5. Cabe señalar que en el proyecto inicial se contempló estudiar la serie de vidrios SiO_2 con Erblio, variando el pH desde 2 hasta 12, pero no fue posible fabricar vidrios en catálisis de pH 6 en adelante

Se realizó el estudio de las propiedades termogravimétricas y térmodiferencial de la serie de vidrios como función de pH. Estos resultados muestran que a pesar de que se les dejó “secar” a temperatura ambiente por un periodo de más de 30 días, aun contienen líquidos residuales de la hidrólisis, el de mayor contenido es el vidrio cuya catálisis fue más acida. En el análisis térmodiferencial fue poco notorio el cambio provocado por los pH en la síntesis.

Se realizó la caracterización de las propiedades de absorción óptica en el rango UV- Visible como función del pH, obteniéndose evidencias indirectas de que el pH modifica las probabilidades de transición entre el estado base y los excitados de la configuración $4f^1$.

Se estudiaron las propiedades luminiscentes de matrices sol-gel de $\text{SiO}_2:\text{Er}^{3+}$ con catálisis entre pH 2 y 5, en el rango UV – IR. Se determinó para todas las muestras la existencia de un proceso de transferencia de energía radiativo $\text{red} \rightarrow \text{Erblio}$. Se obtuvo evidencia de la presencia de una interacción no radiativa $\text{Er} \rightarrow \text{red}$ que inhibe las propiedades luminiscentes de los iones de Er^{3+} .

Se estudiaron las propiedades ópto-térmicas de las redes vítrea SiO₂:Er³⁺ (5% mol). En particular se estudió el efecto de la Lente Térmica como función del pH en la catálisis de los vidrios, encontrándose una correlación entre los parámetros opto-térmicos y el las propiedades de los vidrios derivados de pH en la síntesis. Los resultados experimentales muestran una buena concordancia con la predicción del teórica sobre el origen del cambio en el índice de refracción es debida al mecanismo involucrado son de origen térmicos.

Bibliografía.

1. J.T. Kohli, J.E. Shelby, Phys. Chem. Glass. 32 (1991) 67.
2. J.E. Shelby, J.T. Kohli, J. Am. Ceram. Soc. 73. (1990) 39.
3. L. Lucas, M. Chanthanasinh, M Poulain, P. Brun. MJ Weber. J.Non-Cryst. Solids 27 (1978) 273.
4. Joel Medina Monares , Keren-Hapuc Gutiérrez Acosta, Alberto Duarte Moller, Alejandro Apolinar Iribe, Mario Enrique Álvarez R, Santos Jesús Castillo, *Superficies y Vacío* 20(4),10-13, diciembre de 2007
5. Brinker C.J, Scherer G. W., Sol-Gel Science ;The Physics and Chemistry Of Sol Gel Processing, *Academic Press,Inc.* 1990.42-47.
6. Fricke J., Emmerling A. , Aerogels: recent progress in production techniques and novel applications. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1998,13,299-303
7. Brinker C. J., Hurd A. J., Schunk P. R., Frye G. C., Ashley C. S.,Review of sol-gel thin film formation. *J. Non-Cryst. Solids.* 1992, 147,424-436.
8. Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel-Glass: Gelation and Structure. *J.Non-Crystalline Solid.* 1985, 70,301-322.
9. Cordoba C., Mera J., Paredes O., Benavides J., Sensor ópticos para mediciones de ph obtenido por el metodo sol- gel con moléculas orgánicas dopadas en matriz vítrea. *Revista Sociedad Química Mexicana.* 2004, 48, 203-207.
10. Larbot A., Alarcy J.A., Guizard C., Fabre J.P., Idrissi N., Cot L., High Tech Ceramics. *Elservier.* 1987.2259-2263
11. Pierre, Alain C. Introduction to sol-gel processing Editorial Kluwer Academic Pub., c1998.
12. [http:// www.raesystems.com/chemical/378](http://www.raesystems.com/chemical/378)
13. <http://www.smf.mx/boletin/2006/Bol-20-1/Articulos/sol-gel.htm>

14. <http://www.fis.cinvestav.mx/~smcsyv/supyvac/11/sv110100.pdf>.
15. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
16. http://www.journal-spqeo.org.ua/users/pdf/n1_2003/6_1_028.pdf
17. Spectroscopic Properties of Rare Earths, Wybourne, B. G.
Interscience Publishers (1965)
18. Schiff. Quantum Mechanics. 3e Edición. Ed. McGraw Hill. (1968).
- 19 <http://periodic.lanl.gov/elements/68.html>.
- 20 Ammon Yariv. Optical Electronics. 3^a Ed. New York: Holt, Rinehart and
Wilson, 1985.
- 21 Anthony E. Siegman. Lasers. University Science Books. Mill Valley,
California
- 22 Baldassre Di Bartolo. Optical interactions in solids. Edit John Wiley and
sons (1968)
- 23 John R. Whinnery. Laser Measurement of Optical Absortion in liquids.
Accounts of chemical Research. Vol. 7. 1974.
- 24 Chenming Hu and J.R. Whinnery. Ney Termooptical Measurement
Method and the Comparation whit other Methods, Applied Optics. Vol.
12. No. 1 January 1973.
- 25 H.S. Carslaw and J. C. Jaeger. Conduction of heat in solids University
Press 1986 .
- 26 E.G. Behrens, F. Durville and RC Powell, Op. Lett. 11, 652, (1986).
- 27 F. Durville, E.G. Behrens and RC Powell, Phys. Rev. B 34, 4213 (1986).
- 28 J. Garcia M., M.A. Mondragon, C. Tellez S., A. Campero, V.M.
Castaño, Materials Chemistry and Physics 41 (1995) 1 S-1 7
- 29 Alvarez E. Cark A, Camarillo I, Castaño E, Muñoz A and Taheri B J.
Phys. Condens. Matter, Vol 8,5643-5648(1996)
- 30 M. García-Sánchez C. Velásquez, R. Sosa F, A. Campero A. Muñoz F,
Materials Chemistry and Physics 84 (2004) 216–220.