



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FOTOFÍSICA DE  
MATRICES VÍTREAS DOPADAS CON SISTEMAS  
HÍBRIDOS DE  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :POLIFENILACETILENO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICO**

**P R E S E N T A:**

**VÍCTOR DIDIER PÉREZ MEZA**



**TUTOR:**

**DR. OMAR GUILLERMO MORALES SAAVEDRA**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## Hoja de Datos del Jurado

### 1. Datos del alumno

Pérez

Meza

Víctor Didier

57633009

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Física

405024269

### 2. Datos del tutor

Dr.

Omar Guillermo

Morales

Saavedra

### 3. Datos del sinodal 1

M en C

Augusto

Cabrera

Manuel

### 4. Datos del sinodal 2

Dra

Elizabeth

Chavira

Martínez

### 5. Datos del sinodal 3

Dr

Ernesto

Rivera

García

### 6. Datos del sinodal 4

Dra

Rosalba

Castañeda

Guzmán

### 7. Datos del

Fabricación y caracterización fotofísica de matrices vítreas dopadas con sistemas híbridos de  
Eu2O3:Polifenilacetileno

104 p

2010

# *AGRADECIMIENTOS*

---

Primeramente me gustaría agradecer a mi asesor el Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra por su guía y gran apoyo durante la realización de este trabajo así como a los miembros del laboratorio de óptica no-lineal del CCADET Vicente Torres Zúñiga y Fernando Guillermo Ontiveros por colaborar con su experiencia en este escrito.

También me gustaría agradecer al Doctor Antonio Alfonso Rodríguez Rosales por dedicar una parte de su tiempo a enseñarme las bases de la técnica Z-Scan y también su ayuda durante la toma de estas mediciones. De la misma forma agradezco a José Ocotlán Flores y a María Esther Mata Zamora por su asistencia en el uso de los equipos de espectroscopia lineal del CCADET.

Por último quiero agradecer a la misma institución CCADET-UNAM por permitirme trabajar en sus instalaciones así como hacer uso de sus equipos y laboratorios.

De manera especial quisiera expresar mi infinita gratitud para cada uno de todos los miembros de mi familia que siempre han estado a mi lado para apoyarme, y sobre todo a mis abuelos Josefina Cabrera y Juan Pérez, quienes más que abuelos han sido mis padres durante toda mi vida.

# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	ii
<b>1 CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRE FENÓMENOS DE ÓPTICA NO-LINEAL DE TERCER ORDEN Y DE TRANSFERENCIA DE ENERGÍA INTERMOLECULAR</b> .....	1
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL A LA ÓPTICA NO-LINEAL.....	1
1.2 SUSCEPTIBILIDAD DE TERCER ORDEN Y GENERACIÓN DE TERCER ARMÓNICO .....	7
1.3 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO-LINEAL POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE Z-SCAN .....	12
1.4 PROCESOS DE TRASFERENCIA DE ENERGÍA ENTRE MOLÉCULAS .....	16
1.5 DESCRIPCIÓN BÁSICA DE DIVERSAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.....	19
<b>2 DESCRIPCIÓN BÁSICA DEL POLIFENILACETILENO (PPA), EUROPIO (EU) Y EL COMPUESTO HIBRIDO EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA</b> .....	26
2.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y LUMINISCENTES DEL EUROPIO .....	27
2.2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y LUMINISCENTES DE POLÍMEROS CONJUGADOS.....	30
2.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL POLIFENILACETILENO (PPA).....	34
2.4 PROPIEDADES GENERALES DEL SISTEMA HIBRIDO EU <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :PPA.....	36
<b>3 PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS A BASE DE (EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA):SIO<sub>2</sub> VÍA LA RUTA SONOGEL</b> .....	39
3.1 ANTECEDENTES DE LA METODOLOGÍA SOL-GEL EN LA PREPARACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS .....	39
3.2 PREPARACIÓN DE SONOGEL DE SIO <sub>2</sub> DOPADOS CON LOS COMPLEJOS DE EU <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :PPA: SISTEMAS HÍBRIDOS INORGÁNICO - ORGÁNICO-INORGÁNICO (EU <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :PPA):SIO <sub>2</sub> .....	44
<b>4 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA INTEGRAL DE LOS MONOLITOS SONOGEL HÍBRIDOS A BASE DE (EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA):SIO<sub>2</sub></b> .....	55
4.1 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISIÓN EN INFRARROJO FTIR Y DE EMISIÓN RAMAN .....	55
4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS Y FOTOLUMINISCENCIA .....	63
<b>5 ESTUDIO BÁSICO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO-LINEALES DE TERCER ORDEN <math>\chi^{(3)}</math> EN LOS SISTEMAS SONOGEL HÍBRIDOS A BASE DE (EU<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA):SIO<sub>2</sub></b> .....	73
5.1 INTRODUCCIÓN .....	74
5.2 OBTENCIÓN Y CALIBRACIÓN DEL TERCER ARMÓNICO ÓPTICO (THG).....	74
5.3 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO-LINEAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE Z-SCAN.....	82
<b>CONCLUSIONES</b> .....	87
<b>REFERENCIAS</b> .....	91

# RESUMEN

En esta tesis, se llevo a cabo la síntesis, caracterización estructural, caracterización óptica lineal y no-lineal del híbrido en formato solido ( $Eu_2O_3:PPA$ ): $SiO_2$ , constituido por una matriz vítrea de silicio ( $SiO_2$ ) dopada con moléculas de óxido de europio ( $Eu_2O_3$ ) embebido en una matriz orgánica del polímero conjugado polifenilacetileno ( $PPA$ ) en formato de polvo, denotando este compuesto como  $Eu_2O_3:PPA$ . La matriz amorfa de silicio fue preparada a través de la ruta sonogel libre de catalizadores desarrollada en los laboratorios del CCADET-UNAM, la cual produce matrices vítreas de alta pureza al utilizar solamente radiación ultrasónica para hacer reaccionar los precursores del vidrio, siendo estos simplemente agua tri-distilada ( $H_2O$ ) y Tetraetil-Ortosilicato ( $Si(OC_4H_9)_4$ ) conocido comúnmente como TEOS. El proceso de dopaje con las moléculas de  $Eu_2O_3:PPA$  fue llevado a cabo durante la fase de solución de la matriz vítrea (fase sol). Los estudios estructurales se realizaron con estudios de rayos X (XRD), microscopia de fuerza atómica (AFM), espectroscopia Raman y de infrarrojo (FTIR), mientras que para las propiedades ópticas lineales se obtuvieron los espectros de absorción y emisión con espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia, estos análisis se hicieron tanto para el compuesto pristino  $Eu_2O_3:PPA$  como para el híbrido ( $Eu_2O_3:PPA$ ): $SiO_2$ . Los resultados estructurales demuestran la correcta incorporación de las moléculas de  $Eu_2O_3:PPA$  así como el cambio sufrido en estas en algunos de los modos asociados al espectro infrarrojo debido al empaquetamiento u aglomeración de este dopante en los poros de la matriz vítrea. Los espectros de fluorescencia muestran emisiones en 470 y 407 nm para el compuesto en estado sólido, siendo esta última de mayor notoriedad ya que se atribuye a la presencia de iones  $Eu^{+2}$  como producto de la reducción del  $Eu^{+3}$  contenido en el óxido de europio en el proceso de gelación. Dada la estructura amorfa de los híbridos obtenidos, las propiedades de óptica no-lineal (ONL) se cuantificaron para los monolitos a través de las técnicas de Generación de tercer armónico óptico y de Z-Scan para obtener los valores de susceptibilidad óptica de tercer orden ( $\chi^{(3)}$ ) e índice de refracción no-lineal ( $n_2$ ) respectivamente, obteniendo como mayores valores para las muestras estudiadas  $\chi^{(3)} = 4.5 \times 10^{-13} \text{ esu}$  y  $n_2 = 20.2 \times 10^{-4} \text{ esu}$ . El valor de  $\chi^{(3)}$  es del orden de materiales estándar estudiados habitualmente en ONL, mientras que el valor obtenido para  $n_2$  es un valor muy alto comparado con los mismos materiales estándar, por lo que su magnitud puede atribuirse a contribuciones térmicas inducidas por la alta absorción de las muestras a la longitud de onda empleada y también al hecho de que se implemento un láser de emisión continua.

En general, la aportación de este trabajo fue el demostrar la viabilidad de fabricar con relativa facilidad sistemas híbridos con los materiales lantánido-orgánicos a diferentes razones de dopaje por medio de la ruta sonogel. Estos materiales mostraron propiedades mecánicas estables y sobre todo, interesantes propiedades luminiscentes con potenciales aplicaciones en dispositivos opto-electrónicos y fotónicos que requieren de emisión en el azul, esto debido a la estrecha banda de emisión encontrada a 407 nm, la cual tiene un ancho de banda de tan solo 12 nm lo que la hace una emisión de alta pureza cuasi-monocromática. Sin embargo, para aplicaciones de óptica no-lineal los resultados mostraron que el valor encontrado para  $\chi^{(3)}$  es un valor promedio comparable con otros materiales usados para esta función. Finalmente los altos valores encontrados para  $n_2$  son muy prometedores aunque restaría discernir si existe una contribución térmica que afecte la magnitud medida de este parámetro.

# INTRODUCCIÓN

---

En los últimos 10 años el estudio de materiales híbridos se ha incrementado notablemente dadas las propiedades de estos para su aplicación en diversas áreas tecnológicas tales como la biología, medicina, energética, electrónica, ambiental y fotónica. En particular los materiales basados en el método sol-gel han mostrado diversas ventajas en cuanto a las posibilidades en su diseño y maleabilidad, propiedades requeridas en dispositivos ópticos, pues este método permite un buen control en la forma del material, buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas, bajo costo de producción y sobre todo, que al ser un proceso realizado a temperatura ambiente permite la incorporación de diversas sustancias orgánicas e inorgánicas con propiedades específicas pero que son térmicamente y/o mecánicamente inestables; para ser más específico, es en la fabricación de dispositivos luminiscentes y aquellos que requieren de efectos de óptica no-lineal (ONL) en donde las matrices vítreas preparadas por este método han probado sus beneficios. Refiriéndose a la luminiscencia, una matriz vítrea dopada con un agente luminiscente puede ayudar a incrementar la intensidad de emisión de este último así como el tiempo de vida del estado luminiscente del material dopante; en cuanto a óptica no-lineal, las matrices pueden acentuar los efectos de algún material que presente estas características tales como generación del segundo o tercer armónico ópticos (SHG y THG, respectivamente por sus siglas en inglés). Precisamente, referente a los fenómenos físicos de luminiscencia y de ONL enfocaremos este trabajo de tesis, al llevar a cabo la fabricación y caracterización estructural, espectroscópica y de ONL de manera integral de matrices sol-gel vítreas de  $SiO_2$  dopadas con un compuesto de Europio:  $Eu_2O_3$  (metal perteneciente a las tierras raras, ver la serie de los elementos lantánidos en la tabla periódica), que ha sido embebido en un polímero conjugado conocido como polifenilacetileno (PPA), esto para brindarle solubilidad y fácil manejo al compuesto lantánido. De esta forma, se estará dopando a la red vítrea de  $SiO_2$  (fabricada por la ruta sonogel) con un material ya hibridado ( $Eu_2O_3:PPA$ ) para formar un sistema híbrido lantánido-orgánico-inorgánico, para así estudiar las propiedades ópticas del sistema  $Eu_2O_3:PPA$  (que es obtenido por colaboradores químicos en forma de polvos), dentro de un sistema de estado-sólido (brindado por la red vítrea) con geometría y dopaje controlable (que es más apto para posibles aplicaciones ópticas y en general, fotónicas).

Fue en 1984 cuando se publicaron los primeros reportes de vidrios preparados por el método sol-gel y dopados con elementos orgánicos [1]; en ese mismo año se publicó también un reporte donde se describe la incorporación de iones inorgánicos en una red vítrea sol-gel [2]. Desde entonces se ha trabajado crecientemente en la investigación de materiales híbridos luminiscentes sobre todo aquellos que contienen iones de tierras raras ya que estos presentan líneas de emisión muy estrechas (del orden de 5-10 nm) y por tanto tienen una mayor pureza en la longitud de onda de emisión; sin embargo la intensidad de emisión es muy baja y depende totalmente del entorno que se encarga de transmitir energía al ion para que este

último emita más fotones. Es en la presente década que diversos grupos de investigación alrededor del mundo han buscado superar esta problemática para dar lugar a potenciales aplicaciones como dispositivos emisores de luz y concentradores solares de nueva generación, sensores y activadores bio-médicos, recubrimientos inteligentes, amplificadores ópticos y láseres sintonizables de estado sólido de bajo costo. La mayoría de las investigaciones se basan en cambiar el entorno del ion lantánido ( $Ln$ ) con compuestos moleculares inorgánicos; sin embargo, en los últimos años se ha incrementado el estudio de la incorporación de estos iones en matrices ya sea inorgánicas (derivadas del proceso sol-gel) u orgánicas (diversos polímeros) con el fin de crear un compuesto que maximice los procesos de intercambio de energía a nivel molecular dentro de un sistema anfitrión-huésped, y por lo tanto, las propiedades luminiscentes. En particular, los polímeros conjugados son ideales para este fin, pues su alta absorción permite generar espectros de emisión que se encuentran en una región adecuada que facilita la transmisión de energía al ion  $Ln$ , maximizando así la intensidad de emisión de los iones empleados. Esto tiene como inconveniente que las bandas anchas de emisión típicas de materiales poliméricos (del orden de 150-200 nm *FWHM: Full Width @ Half Maximum*), que son debidas a las fuertes transiciones vibratorias de los polímeros conjugados, puedan interferir con las emisiones de los lantánidos bajo estudio disminuyendo su pureza. Así pues, con estos materiales híbridos se busca aumentar de manera eficiente la emisión del lantánido y conservar la flexibilidad y resistencia mecánica del polímero para lograr un material versátil en aplicaciones ópticas.

Ahora bien, es apenas en los últimos 5-10 años donde se tienen referencias acerca de compuestos híbridos de  $Ln$  y polímeros (ya sea en forma de mezclas o formando sistemas copoliméricos) insertados como agentes dopantes dentro de una red amorfa de silicio, los pocos resultados existentes hasta el momento, muestran excelentes y prometedoras propiedades luminiscentes pues el polímero actúa a manera de antena para la recepción de energía luminosa de excitación que después es cedida al ion  $Ln$  incrementando así su eficiencia de emisión. Además la matriz vítrea reduce las transiciones no radiativas del polímero eficientemente logrando, en principio, dos cosas: Primero, disminuye el ancho de banda de su emisión óptica haciéndola más pura, con lo cual es posible controlar la emisión del polímero para que el compuesto lantánido optimice su emisión característica. En segundo lugar, disminuye las transiciones vibratorias del polímero para lograr una mayor transferencia de energía hacia el lantánido. Por otra parte es bien conocido que los compuestos que presentan enlaces  $\pi$ -conjugados (como los polímeros conjugados) tienen una alta susceptibilidad óptica lo que favorece los fenómenos de ONL de segundo y tercer orden, por lo que son buenos candidatos para dispositivos que requieren de estos fenómenos. Dadas las características de los materiales lantánidos y polímeros de alta conjugación, se dio la motivación de caracterizar en este trabajo, a través diversas técnicas espectroscópicas las propiedades ópticas lineales y no-lineales de sistemas híbridos a base de  $Eu_2O_3:PPA$  incorporado dentro de una matriz vítrea de silicio de alta pureza generada por la ruta sonogel.

# Capítulo 1

## Consideraciones teóricas sobre fenómenos de óptica no-lineal de tercer orden y de transferencia de energía intermolecular

*En este primer capítulo se presenta una introducción básica de la teoría de la óptica no-lineal (particularizando en efectos de tercer orden) y los mecanismos de transferencia de energía entre moléculas, ambas teorías son necesarias para comprender y justificar el diseño del material híbrido a estudiar. La primera se encarga de describir la interacción no-lineal entre un material y el paso de luz a través de él (implementando radiación Láser), mientras que la segunda explica la manera en que una molécula o átomo en estado excitado puede transferir energía a otra en estado basal para llegar a excitarla (la cual podrá mostrar luego de su relajación efectos luminiscentes). Además se expondrá brevemente las bases de diversas técnicas espectroscópicas, como lo son: Raman, Infrarrojo, UV-vis y Fotoluminiscencia, cuyos análisis permiten caracterizar la estructura y luminiscencia de un material, así también se expondrán los métodos de Z-Scan y Generación del tercer armónico óptico, a partir de los cuales es posible cuantificar las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden de un material amorfo en bulto.*

---

### **1.1 Introducción general a la óptica no-lineal**

Como es bien sabido, cuando un campo electromagnético ( $\vec{E}$ ) pasa a través de un material dieléctrico le induce una polarización ( $\vec{P}$ ) debido al cambio que produce en la densidad electrónica de las moléculas o átomos constituyentes del material, lo que provoca un cambio en el momento dipolar de estos; cuando el campo aplicado no es muy

intenso la polarización es directamente proporcional a la magnitud del campo  $\vec{E}$ , para un medio isotrópico esto se expresa en la [ecuación 1.1](#) en términos de la magnitud:

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (1.1)$$

Los coeficientes  $\varepsilon_0$  y  $\chi$  son la permitividad del vacío y la susceptibilidad eléctrica del medio, respectivamente. La primera es una constante fundamental mientras que la segunda representa la respuesta a la polarización propia de cada material. Cuando la intensidad del campo aplicado es suficientemente grande (del orden del campo interatómico  $\approx 2 \times 10^7$  stat-volt cm<sup>-1</sup> [1]) la respuesta del material deja de ser lineal, produciendo una polarización que responde en forma no-lineal al campo eléctrico incidente, este comportamiento se puede escribir como una expansión de Taylor de potencias de  $E$  de la siguiente forma:

$$P(t) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots). \quad (1.2)$$

Los superíndices en los coeficientes  $\chi$  no son potencias sino que indican el orden asociado a la susceptibilidad en relación al del campo eléctrico, así el coeficiente  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad de orden  $n$  (a nivel macroscópico). La [ecuación 1.2](#) es la generalización de la [ecuación 1.1](#) para medios isotrópicos, cuando el medio es no-isotrópico la polarización ya no es paralela al campo incidente y la susceptibilidad depende fuertemente tanto de la dirección del campo aplicado como de la simetría del medio, la ecuación más general que considera esto es una serie de potencias en la que las susceptibilidades de orden  $n$  son representadas por tensores de orden  $n+1$  y cada componente  $P_j$  de la polarización depende de todas las componentes  $E_n$  del campo electromagnético:

$$P_j = \varepsilon_0 (\sum_{k=1}^3 \chi_{jk}^{(1)} E_k + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \chi_{jklm}^{(3)} E_k E_l E_m + \dots). \quad (1.3)$$

Esta última ecuación es fundamental para describir los efectos de óptica no-lineal (ONL) aunque tiene algunas limitaciones, pues si el campo aplicado es mayor que el del campo intermolecular puede ionizar las moléculas del material y la ecuación pierde validez, por otro lado la forma de la ecuación supone que la polarización depende del valor instantáneo en el tiempo  $t$  del campo electromagnético (EM) incidente, lo cual es por supuesto una idealización debido a que la polarización tiene un tiempo de respuesta no inmediato a la aplicación de un campo con frecuencia  $\omega$ , si se considera este hecho, el resultado es la dependencia de las susceptibilidades eléctricas de la frecuencia  $\chi(\omega)$  lo que da lugar a fenómenos de dispersión [2], sin embargo bajo esta introducción consideraremos la respuesta del medio como instantánea para facilidad en el

entendimiento. La [ecuación 1.3](#) permite también deducir la nula contribución de la susceptibilidades de orden par  $\chi^{(2n)}$  a los efectos no-lineales cuando el medio posee simetría de inversión (centrosimetría); recordemos que la polarización es una función de la distribución de los momentos dipolares en un medio, los cuales a su vez dependen de la posición de la carga, si el medio es centrosimétrico este es idéntico físicamente bajo la operación de inversión por lo que sus susceptibilidades eléctricas permanecen iguales, con esta consideración aplicamos a continuación el operador de inversión ( $\hat{i}$ ) a la [ecuación 1.3](#), obteniendo:

$$\hat{i}P_j = -P_j = \varepsilon_o \left( \sum -\chi_{jk}^{(1)} E_k - \sum \sum \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l - \dots \right)$$

Por otro lado, si ahora se aplica el mismo operador distribuyéndolo en cada factor de la [ecuación 1.3](#) tenemos que:

$$\hat{i}P_j = \varepsilon_o \left( \sum \hat{i}\chi_{jk}^{(1)} E_k + \sum \sum \hat{i}\chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \dots = \varepsilon_o \left( \sum -\chi_{jk}^{(1)} E_k + \sum \sum \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l - \dots \right) \right),$$

por lo tanto para que las dos últimas ecuaciones sean congruentes entre sí y con sentido físico es necesario que  $\chi^{(2n)} = 0$ , por lo que un medio centrosimétrico no debe presentar, necesariamente, efectos no-lineales relacionados con las susceptibilidades de orden par. Es por esto que los materiales en los que se buscan efectos de segundo orden requieren de un diseño molecular más elaborado (incluyendo su empaquetamiento estructurado a nivel de bulo), a diferencia de los efectos de tercer orden que se pueden presentar tanto en medios isotrópicos como anisotrópicos, sin ningún requerimiento de simetría cristalina.

Una vez establecida la ecuación fundamental para la polarización no-lineal mostraremos los efectos ópticos que surgen a partir de esta. Para facilitar el manejo de las ecuaciones subsiguientes, consideramos la [ecuación 1.2](#) en los siguientes desarrollos, antes establecemos lo que denotara la polarización de orden  $n$  como:

$$P^{(n)} = \varepsilon_o \chi^{(n)} E^{(n)}. \quad (1.4)$$

Veamos algunos de los efectos derivados de la polarización de segundo orden: *Generación de segundo armónico* (por la traducción de sus siglas en ingles: SHG), para esto consideremos un campo EM oscilante de frecuencia  $\omega$ ,  $E = E_o \cos(\omega t)$ , sustituimos este campo en la [ecuación 1.4](#) para  $n = 2$  y obtenemos, luego de simplificaciones básicas:

$$P^{(2)} = \frac{\varepsilon_o}{2} \chi^{(2)} E_o^2 (\cos 2\omega t + 1). \quad (1.5)$$

Es fácil observar de esta última ecuación que la polarización de segundo orden será también la fuente de emisión de radiación electromagnética con el doble de frecuencia del campo EM incidente, por lo que la nueva emisión tendrá también el doble de energía, lo primero que se puede pensar es en la violación de la conservación de la energía sin embargo no es así pues el fenómeno tiene como origen cuántico la absorción secuenciada de fotones que evitan esta violación, de esto se comentara con más detalle al final de esta sección.

Otro efecto de este orden es la *Generación de suma y diferencia de frecuencias (GSDF)*, en este caso supongamos que el campo incidente tiene dos componentes de frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_2$ ,  $E = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t)$ , sustituimos nuevamente el campo en  $P^{(2)}$ , dando como resultado:

$$P^{(2)} = \frac{\epsilon_o}{2} \chi^{(2)} \{ E_1^2 [\cos(2\omega_1 t) + 1] + E_2^2 [\cos(2\omega_2 t) + 1] + 2E_1 E_2 [\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \}. \quad (1.6)$$

El efecto resultante de esto es nuevamente el *SHG* para cada una de las frecuencias constitutivas y además la generación de dos nuevas emisiones, una con frecuencia  $\omega_1 + \omega_2$  y la otra de frecuencia  $\omega_1 - \omega_2$ , generalmente de estas cuatro emisiones solo algunas o alguna se presentan con intensidad notable pues las emisiones no-lineales se producen solamente bajo ciertas condiciones, siendo regularmente cumplidas por solo una de las componentes de la frecuencia, esto será explicado en la siguiente sección. La *SHG* y *GSDF* son solo dos ejemplos de los efectos no-lineales de segundo orden, entre otros están también la rectificación óptica, la oscilación paramétrica y el mezclado de ondas, todos estos efectos son generalmente aplicados en el desarrollo de láseres sintonizables y amplificadores de frecuencias [3-7].

Ahora analizaremos la polarización de tercer orden  $P^{(3)}$  y dos de sus principales efectos de *ONL* asociados, Generación de tercer armónico óptico (THG) e índice de refracción no lineal. Nuevamente consideremos el campo *EM* monocromático incidente descrito en los párrafos anteriores para llegar a la siguiente ecuación:

$$P^{(3)} = \frac{\epsilon_o}{4} \chi^{(3)} E_o^3 (\cos 3\omega t + 3 \cos \omega t), \quad (1.7)$$

el primer término de esta ecuación corresponde a una emisión con el triple de frecuencia de la onda incidente, y es llamada tercer armónico, mientras que el segundo es una emisión con la misma frecuencia  $\omega$  de la onda incidente (fundamental), para ver el efecto de este último término es útil sumar la [ecuación 1.7](#) con la polarización de primer orden como sigue:

$$P^{(1)} + P^{(3)} = \varepsilon_o (\chi^{(1)} + \frac{3E_o^2}{4} \chi^{(3)}) E_o \cos \omega t + \frac{\varepsilon_o}{4} \chi^{(3)} E_o^3 \cos 3\omega t. \quad (1.8)$$

Recordemos que en la óptica lineal la polarización de primer orden es la fuente de la onda refractada por el material y que la susceptibilidad lineal está relacionada con el índice de refracción lineal  $n_o$  (por medio de la parte real de  $\chi$ ) por la siguiente ecuación:

$$n_o^2 = 1 + \chi^{(1)}, \quad (1.9)$$

pero en el caso de la [ecuación 1.8](#) vemos que la parte asociada a la onda fundamental de frecuencia  $\omega$  está acompañada por un término que incluye también la susceptibilidad de tercer orden, este término está asociado con un índice de refracción más general ( $n$ ) que describe el paso de una onda *EM* considerando la contribución no-lineal del material y está dado, en analogía con la [ecuación 1.9](#), por la siguiente ecuación [1]:

$$n^2 = 1 + \chi_{efectiva} = 1 + \left( \chi^{(1)} + \frac{3E_o^2}{4} \chi^{(3)} \right) = n_o^2 + \frac{3}{2c\varepsilon_o n_o} \chi^{(3)} I, \quad (1.10)$$

en donde en la última expresión se ha utilizado la relación entre amplitud del campo electromagnético y la intensidad ( $I$ ) de este:  $I = \frac{1}{2} c\varepsilon_o E_o^2$  [8]. El valor de  $n$  es siempre muy cercano al valor de  $n_o$  [9], lo que permite hacer la siguiente aproximación:

$$n^2 - n_o^2 \approx 2n_o (n - n_o).$$

De esta forma, utilizando la [ecuación 1.10](#) se obtiene, al definir un segundo índice de refracción  $n_2$  (para la contribución no-lineal):

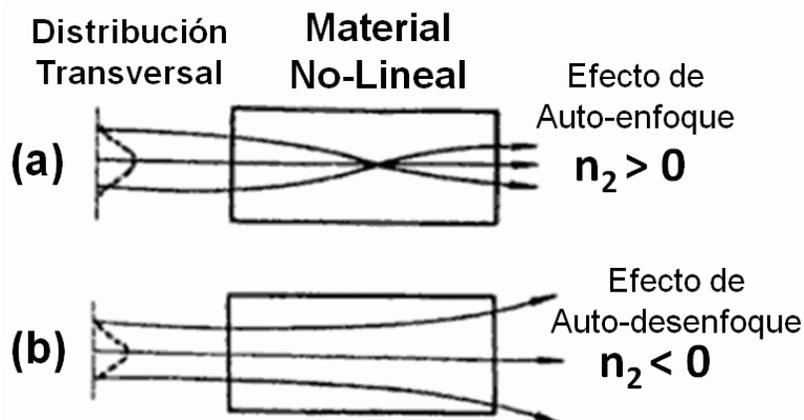
$$n \approx n_o + \frac{3}{4c\varepsilon_o n_o^2} \chi^{(3)} I = n_o + n_2 I, \quad (1.11)$$

el término que acompaña a la intensidad  $I$  es conocido como el índice de refracción no-lineal. Así pues, la relación general del índice de refracción de un material está dada por una contribución lineal ( $n_o$ ) y una no-lineal ( $n_2$ ), donde la dependencia del índice de refracción general  $n$  con la intensidad del campo incidente lleva a efectos de autorregulación en la propagación de las ondas electromagnéticas bajo interacción con materiales no-lineales, los cuales presentaremos a continuación no sin antes mencionar que aunque este efecto fue deducido para una onda plana, ocurre de manera general teniendo como origen la susceptibilidad de tercer orden; así también, la expresión de la

derecha en la [ecuación 1.11](#) conserva este carácter generalizado, sin embargo el índice de refracción no-lineal en general está dado por la siguiente ecuación [10]:

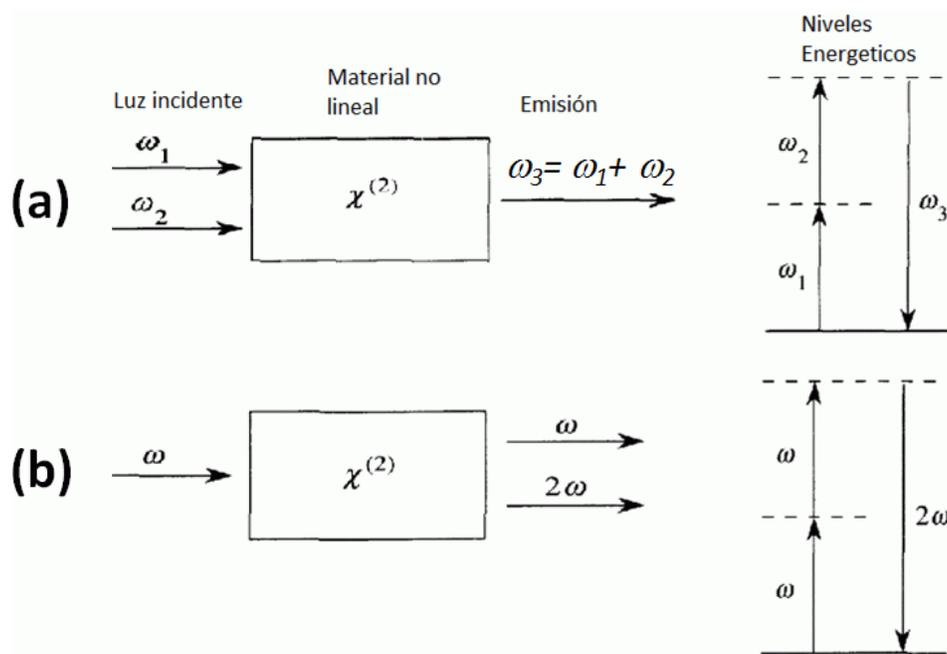
$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{c \epsilon_0 n_o^2} . \tag{1.12}$$

Ahora, como consecuencia de la [ecuación 1.11](#), cuando la distribución espacial de la intensidad del frente de onda no es constante, se generan efectos que hacen que el material se comporte como una lente positiva (o negativa), según sea el signo de  $n_2$  (que equivale a la parte real de  $\chi^{(3)}$ ), lo que conlleva a los efectos de autorregulación antes citados (también conocidos como efectos de auto-refracción o auto-divergencia no-lineal), explicaremos estos efectos para la distribución de intensidad Gaussiana mostrada en la [Fig. 1.1](#) pues serán de utilidad en la sección 1.3: **(a) Efecto de autoenfoque o auto-refracción:** este efecto se da cuando el material es tal que  $\text{Re}[\chi^{(3)}] > 0$ , provocando que el índice de refracción neto  $n$  aumente con el aumento de intensidad de la onda incidente, por lo que se genera un mayor retraso de fase en el centro del frente de intensidad Gaussiano comparado con el sufrido en las orillas del mismo, de esta forma se induce un efecto de convergencia del frente de onda similar al producido por una lente positiva. **(b) Efecto de auto-desenfoque o auto-divergencia:** en el caso que  $\text{Re}[\chi^{(3)}] < 0$ , el frente de onda incidente tiende a diverger debido al mayor retraso de fase en las orillas del frente de onda respecto a las zonas centrales de este, induciendo un efecto de divergencia del frente de onda similar al producido por una lente negativa. Algunas aplicaciones de estos efectos incluyen espectroscopia no-lineal, conmutadores (*switches*) y compuertas ópticas, procesamiento de datos y limitadores ópticos [11-13], incluyendo generación de solitones ópticos (ondas que se propagan bajo confinamiento óptico [14]).



**Figura 1.1:** Efectos ópticos no-lineales de tercer orden para una distribución de intensidad Gaussiana de un Láser incidente en un material no-lineal: **(a)** Los materiales con índice de refracción no-lineal positivo presentan efectos convergentes, mientras que los de índice negativo divergentes **(b)**.

Todos los procesos de óptica no-lineal pueden visualizarse, dentro de la teoría cuántica, en términos de aniquilación y creación de fotones, por ejemplo para que se conserve la energía en la generación de segundo armónico es necesario que dos fotones incidentes se aniquilen dentro del material para formar uno con el doble de frecuencia, esto puede verse también como la aparición de estados de energía virtuales en las moléculas del material debido a la interacción entre los estados propios de la molécula y la energía del campo  $EM$  incidente, las moléculas saltaran a estos estados virtuales y en su relajación generaran la emisión no-lineal (ver Fig. 1.2), esta interpretación corresponde a la teoría cuántica de la óptica no-lineal [15].



**Figura 1.2:** Proceso de absorción y creación de fotones para: **(a)** Suma y generación de frecuencias y **(b)** Generación de segundo armónico. Las líneas solidas es el estado base mientras que las líneas punteadas representan niveles excitados virtuales.

## 1.2 Susceptibilidad de tercer orden y generación de tercer armónico

Anteriormente se introdujeron las susceptibilidades  $\chi^{(n)}$  como los coeficientes que representan la respuesta de una molécula a la polarización inducida por un campo electromagnético externo, el origen molecular de estos términos está directamente relacionado con las propiedades y las fuerzas de enlace de los electrones unidos a los átomos, para visualizar esto veamos un modelo sencillo para la susceptibilidad de primer orden  $\chi^{(1)}$ , asumiendo que los electrones de un átomo se comportan como un oscilador armónico amortiguado, es decir el desplazamiento  $r$  de un electrón ligado al átomo esta descrito por la ecuación diferencial:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\gamma \frac{dr}{dt} + Kr = -eE, \quad (1.13)$$

siendo  $m$  la masa del electrón,  $E$  la magnitud del campo  $EM$  externo aplicado,  $\gamma$  es una constante que acompaña al término de amortiguamiento,  $K$  es la constante de fuerza elástica para un campo eléctrico estático aplicado. La polarización macroscópica lineal en un medio se define como el momento dipolar por unidad de volumen, tomando  $N$  como el número de electrones por unidad de volumen en nuestro modelo de un solo electrón lo anterior puede escribirse como sigue:

$$P^{(1)} = -Ner. \quad (1.14)$$

Ahora, si el campo aplicado  $E$  es un campo plano oscilante, es decir con un factor temporal de  $e^{i\omega t}$  la solución de la [ecuación 1.13](#) es la siguiente:

$$r = \frac{e}{m\omega^2 + i\omega m\gamma - K} E. \quad (1.15)$$

Por tanto de la [ecuación 1.14](#), la polarización estará dada por:

$$P = \frac{Ne^2}{-m\omega^2 - i\omega m\gamma + K} E. \quad (1.16)$$

En comparación con la [ecuación 1.1](#), el coeficiente que acompaña a  $E$  en esta última ecuación demuestra su relación con la susceptibilidad eléctrica lineal, demostrando así el origen molecular de este último parámetro como una constante que depende de la frecuencia de la onda incidente y además propia de las fuerzas de enlace (dadas por las constantes  $K$  y  $\gamma$ ) de los electrones a sus respectivos átomos o moléculas. Al igual que en los osciladores mecánicos, debido al comportamiento descrito por la [ecuación 1.16](#) los sistemas ópticos no-lineales presentan también efectos de resonancia, pero en este caso se manifiestan en la absorción de fotones a ciertas frecuencias características para cada material. De esta forma las susceptibilidades eléctricas de órdenes más altos que corresponden a una respuesta no-lineal reflejan los efectos de restitución de los electrones en un átomo o molécula, el valor de estos efectos puede también ser obtenido como función de parámetros moleculares en base a consideraciones cuánticas [15].

En la práctica es de máxima importancia conocer los valores de las susceptibilidades eléctricas de un material, pues la magnitud de estas es directamente proporcional a la

intensidad de las emisiones no-lineales. En la actualidad los valores usuales de materiales para aplicaciones ópticas no-lineales de  $\chi^{(3)}$  oscilan entre  $10^{-15}$  y  $10^{-8}$  esu (unidades electroestáticas).

Ahora bien, es de notar que en la deducción de los efectos SHG y THG en la sección anterior solo se consideran las emisiones independientes de cada molécula del material y no se toma en cuenta la manera en que se empatan todas estas para la producción macroscópica de la emisión, a continuación describiremos el comportamiento ondulatorio de los efectos no-lineales a través del material y como surgen condiciones que restringen el número de componentes de la frecuencia, en particular en el efecto del tercer armónico, que es el de interés en esta tesis dadas las propiedades amorfas de los materiales estudiados.

Como vimos en la sección anterior cuando una onda *EM* incide en un material se generan emisiones con diversas frecuencias provenientes de la polarización no-lineal de las moléculas, estas nuevas emisiones generaran nuevas polarizaciones en las otras moléculas del material y así sucesivamente de tal forma que se generara una diferencia de fase entre estas debido a la diferente velocidad que tendrá cada emisión en el medio, pues como es bien sabido, el índice de refracción lineal de un material es dependiente de la frecuencia de la luz incidente [2], la diferencia de fases de todas las emisiones dentro del material no lineal producirá la disminución o aumento de intensidad de la emisión saliente debido a la superposición constructiva o destructiva de todas las ondas *EM* (véase Fig. 1.3/a). Este efecto para una onda incidente plana es descrito por la condición de desempatamiento de fases, la cual relaciona los vectores de onda de la frecuencia fundamental  $\omega$  y de la emisión del tercer armónico  $3\omega$  en función de los índices de refracción lineales del material para la emisión fundamental ( $n_{o_\omega}$ ) y para el tercer armónico ( $n_{o_{3\omega}}$ ) por la siguiente ecuación [16]:

$$\Delta k = 3k_\omega - k_{3\omega} = \frac{6\pi}{\lambda_\omega (n_{o_\omega} \cos \theta_\omega - n_{o_{3\omega}} \cos \theta_{3\omega})}, \quad (1.17)$$

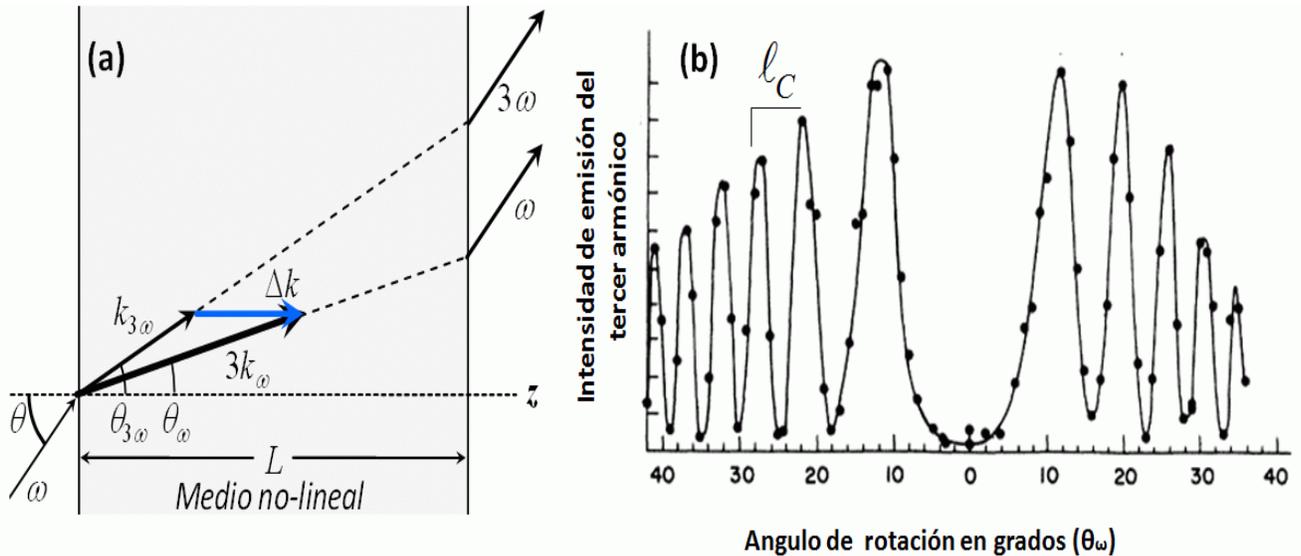
donde  $\theta_\omega$  es el ángulo de refracción del haz fundamental, mientras que  $\theta_{3\omega}$  es el ángulo de refracción de la onda con frecuencia  $3\omega$  de acuerdo a lo mostrado en la Fig. 1.3/a; la ecuación 1.17 determina la condición  $\Delta k = 0$  (empatamiento de fases ópticas) cuando se alcanza el máximo de intensidad en la emisión del tercer armónico generado dentro del material no-lineal [17]. La razón entre las intensidades de la frecuencia fundamental ( $I_\omega$ )

y la del tercer armónico ( $I_{3\omega}$ ) al salir de un material de longitud  $L$  y susceptibilidad electrónica  $\chi^{(3)}$ , está dada por la siguiente ecuación [16]:

$$\eta = \frac{I_{3\omega}}{I_\omega} = \frac{576 \pi^6}{n_{o_{3\omega}} n_{o_\omega}^3 \lambda^2 c^2} |\chi^{(3)}| I_\omega^2 \ell_c^2 \frac{\text{sen}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)^2}. \quad (1.18)$$

El parámetro  $\ell_c$  es llamado longitud de coherencia (ecuación 1.19), y determina la longitud entre dos máximos de intensidad sucesivos de la generación de tercer armónico como se muestra en la Fig. 1.3/b, esta definición es derivada de la aplicación de la condición  $\Delta k = 0$  para la ecuación 1.18.

$$\ell_c = \frac{\lambda}{6 (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{3\omega} \cos \theta_{3\omega})}. \quad (1.19)$$



**Figura 1.3:** (a) Diagrama que muestra la interacción entre la onda fundamental y el tercer armónico generado en un medio no-lineal de longitud  $L$ . (b) Intensidad del tercer armónico generado en una muestra en función del ángulo de incidencia del haz fundamental (medición conocida como “**Franjas de Maker**” [1]).

Con la ecuación 1.18 es posible calcular el valor de  $\chi^{(3)}$  para un material no conocido siempre y cuando se tenga el valor de este mismo parámetro pero para un material de referencia que esté plenamente caracterizado; esto último se explica cómo sigue, despejando, de la ecuación 1.18 se obtienen los valores de intensidad de tercer armónico

( $I_{3\omega}$ ) para un cierto material, si denotamos la intensidad (en el máximo de las franjas de Maker) para un material-muestra por ser caracterizado como  $I_{3\omega\text{-Muestra}}$  y uno de referencia como  $I_{3\omega\text{-Ref}}$  la razón entre estas cantidades y su manipulación algebraica llevaran a la siguiente ecuación:

$$\left| \chi_{Muestra}^{(3)} \right| \equiv \left| \chi_{Ref}^{(3)} \right| \frac{\ell_{C\text{-Ref}}}{\ell_{C\text{-Muestra}}} \left( \frac{I_{3\omega\text{-Muestra}}^{Max}}{I_{3\omega\text{-Ref}}^{Max}} \right)^{1/2} \quad (1.20)$$

En el caso de que haya fenómenos de resonancia en la longitud de onda a la cual se emite el tercer armónico, la ecuación anterior puede reducirse a la [ecuación 1.21](#) [18-20], la cual incluye el coeficiente de absorción  $\alpha_0$  del material-muestra en la longitud de onda de la frecuencia del tercer armónico óptico ( $3\omega$ ).

$$\left| \chi_{Muestra}^{(3)} \right| \approx \frac{2}{\pi} \left| \chi_{Ref}^{(3)} \right| \left( \ell_{C\text{-Ref}} \right) \frac{\alpha_0/2}{1 - e^{-\alpha_0 L/2}} \left( \frac{I_{3\omega\text{-Muestra}}^{Max}}{I_{3\omega\text{-Ref}}^{Max}} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

Además, bajo condiciones en que el medio a estudiar presenta espesores  $L$  considerables tanto para las muestras en estudio como para la de referencia; es decir, que sus espesores son más grandes que las longitudes de coherencia propias de cada material, el valor de  $\chi^{(3)}$  puede ser entonces aproximado por la siguiente expresión [21]:

$$\left| \chi_{Muestra}^{(3)} \right| \approx \frac{2}{\pi} \left| \chi_{Ref}^{(3)} \right| \left( \ell_{C\text{-Ref}} \right) \frac{\left[ (\alpha_0/2)^2 + (\pi/\ell_{C\text{-Muestra}})^2 \right]^{1/2}}{1 - e^{-\alpha_0 L/2}} \left( \frac{I_{3\omega\text{-Muestra}}^{Max}}{I_{3\omega\text{-Ref}}^{Max}} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

Donde  $\ell_{C\text{-Ref}} = \ell_{C\text{-Silice}} \approx 12 \mu\text{m}$  es la longitud de coherencia del material de referencia [22];  $\chi_{Muestra}^{(3)}$  y  $\chi_{Ref}^{(3)} = 4.342 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$  ( $= 3.11 \times 10^{-14} \text{ esu}$ ) son los valores de los coeficientes no-lineales de tercer orden de la muestra en estudio y de la referencia, ambas medidas a  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$  respectivamente. Hay que tener en cuenta que con el método de franjas de *Maker* se está midiendo la componente  $\chi^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)}$ , puesto que los haces incidentes y de salida son colineales. Finalmente, se observa claramente que, en el límite cuando  $\alpha_0 \rightarrow 0$ , la [ecuación 1.22](#) tiende a la [ecuación 1.20](#). La [ecuación 1.22](#) será la utilizada para caracterizar los materiales híbridos en este trabajo por medio de la técnica de franjas de Maker implementada para el THG, el arreglo y consideraciones experimentales para su uso serán descritas en la sección correspondiente al capítulo de

caracterización de óptica no-lineal de las muestras sonogel híbridas desarrolladas (Capítulo 5), no obstante es importante recalcar que aunque se mencionó en la sección anterior que la susceptibilidad eléctrica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  es un tensor de cuarto orden, lo usual es reportar la componente con mayor valor por lo que no se trataran aquí las cuestiones de simetría de este tensor.

### **1.3 Medición del índice de refracción no-lineal por medio de la técnica de Z-Scan**

La técnica de Z-Scan fue desarrollada por **M. Sheik-Bahe**, A.A. Said, y E.W. Van Stryland en 1989-1990 [23] y es ampliamente usada como técnica estándar para la medición tanto del índice de refracción ( $n_2$ ) como de la absorción ( $\beta$ ) no-lineales debido a su precisión y sencillez en el arreglo experimental, el cual utiliza simplemente un láser como fuente de radiación para excitar a los materiales bajo estudio, una lente convergente y un par de sensores de intensidad luminosa, donde uno de ellos es parcialmente bloqueado por un diafragma (ver Fig. 1.4). El análisis teórico de la técnica requiere del desarrollo de varias ecuaciones que describen el cambio de fase ( $\Delta\phi$ ) de una onda EM en su trayectoria dentro de un material no-lineal, este desarrollo no se llevara a cabo aquí debido a su extensión y solo se trataran los elementos más importantes de esta teoría para su comprensión y el uso e interpretación adecuados de los resultados obtenidos por medio de esta técnica (si se desea conocer las bases teóricas a fondo se puede consultar en las siguientes referencias [24-25]. Primero es necesario establecer que la luz generada por un láser a no es un haz perfectamente colimado, su comportamiento real es más cercano al descrito por el campo de un haz Gaussiano, cuya ecuación en coordenadas cilíndricas es:

$$E(z, r, t) = E_o \frac{w_o}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - i \frac{kr^2}{2R(z)}\right) \exp[i\phi(z, t)], \quad (1.23)$$

donde  $w_o$  es el radio de la parte más estrecha del haz llamada ancho de cintura,  $k$  es el vector de onda y  $R(z)$  es el radio de curvatura del frente de onda dado por,

$R(z) = z \left(1 + \frac{z_o^2}{z^2}\right)$  con  $z_o = k \frac{w_o^2}{2}$ . Además  $w^2(z) = w_o^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_o^2}\right)$  es el radio transversal del

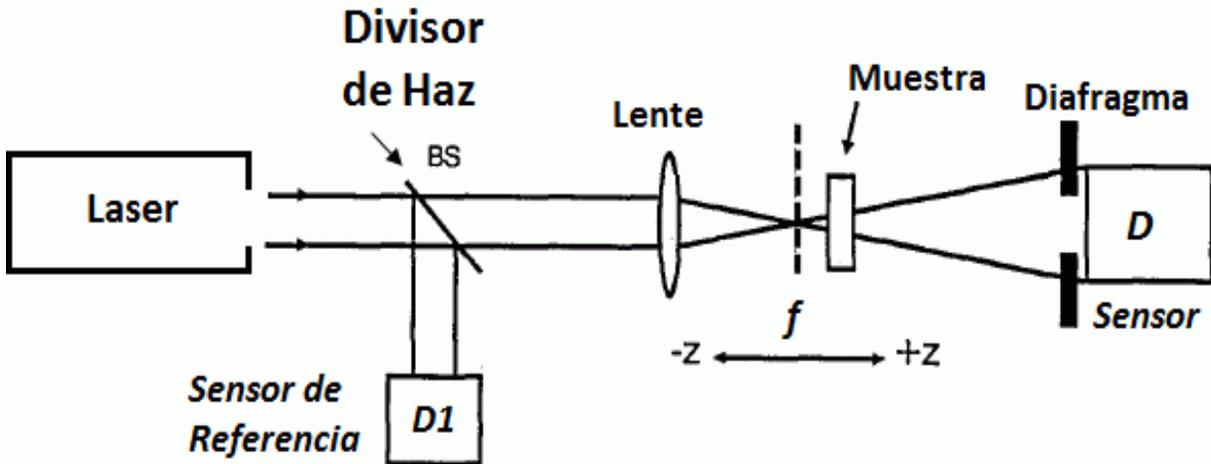
haz a lo largo de la dirección de propagación y la función  $\phi(z, t)$  contiene la información de los cambios de fase radiales. Ahora bien, el nombre de haz Gaussiano se deriva de la intensidad del frente de onda la cual es una distribución Gaussiana en función del radio (ecuación 1.24) [26]:

$$I \propto \frac{1}{w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right). \quad (1.24)$$

En el campo de la óptica lineal cuando un haz gaussiano atraviesa una lente el perfil gaussiano del haz no cambia y solamente se ven afectados el radio de la cintura y el radio de curvatura del frente de onda [26], sin embargo cuando el material por el que pasa tiene efectos no-lineales de tercer orden ya no es más un haz Gaussiano y el cambio de fase  $\Delta\phi$  en la dirección de propagación al salir del material estará relacionado con el índice de refracción no-lineal [25], en particular este desfase en el foco  $f$  de la lente del arreglo (ver Fig. 1.4) de la lente está dado por:

$$\Delta\phi_o = kn_2 I_o \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (1.25)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $L$  es el espesor del material e  $I_o$  es la intensidad del láser en el plano focal  $f$ .



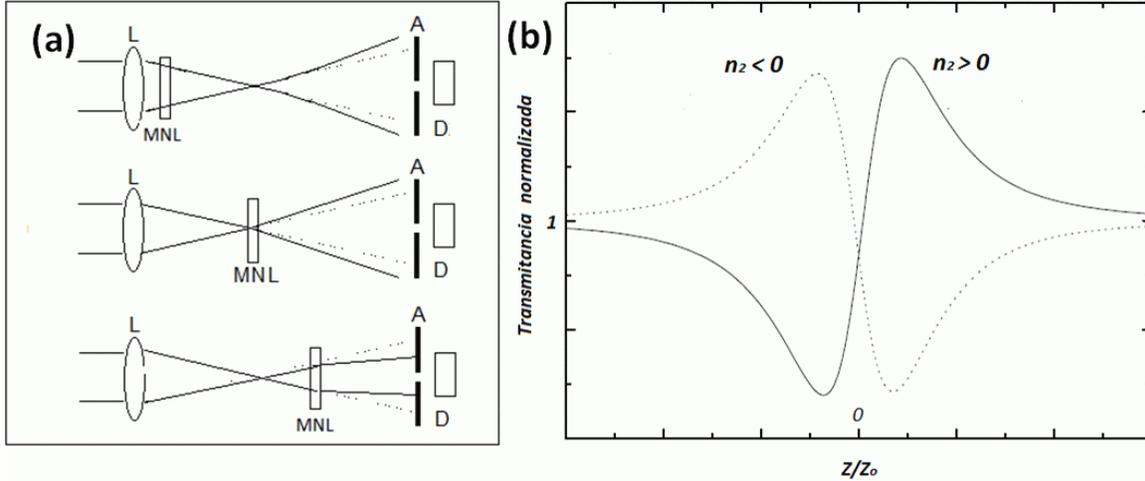
**Figura 1.4:** Arreglo experimental del Z-Scan, técnica que permite calcular el índice de refracción no-lineal por medio de la razón de señales detectadas en los sensores (D/D1) en función de la posición Z de la muestra dentro de la región focal de la lente.

De esta forma, en el arreglo del Z-Scan la transmitancia detectada por el detector  $D$  (colocado detrás del diafragma semi-cerrado) dependerá de la posición en que se encuentre la muestra, relativa al plano focal, debido al cambio de irradiancia sobre esta. Esto acentuara o disminuirá los efectos divergentes o convergentes inducidos por el material no-lineal según el signo de su índice de refracción  $n_2$  que esté presente. De acuerdo a lo mencionado, el arreglo experimental de la Fig. 1.4 se basa en lo siguiente: la lente positiva enfoca un haz de láser en  $f$ , suponiendo que se tiene un material con  $\chi^{(3)} > 0$

con posición inicial frente al lente y que se desplaza dentro del eje óptico (eje Z) de **-Z** a **+Z** (siendo  $z=0$  en el plano focal), la radiación incidente en el material dependerá de la posición  $z$  y por tanto también el efecto de auto-enfocamiento, dichos cambios en la propagación del haz a la salida del medio no-lineal afectaran dramáticamente la transmitancia detectada por  $D$ , a través del diafragma, de la siguiente forma:

- 1) Muestra dentro de la región -Z:** Al inicio del proceso del Z-Scan la irradiancia sobre el material es pequeña por lo que los efectos no-lineales son poco apreciables y la transmitancia en  $D$  permanecerá casi constante hasta que la concentración de la irradiación llegue al punto en que el efecto de autoenfoco aparezca. Esto sucede paulatinamente mientras la muestra se acerca a la región focal  $f$  ( $z = 0$ ), lo que conlleva a una disminución en la transmitancia capturada por  $D$ , hasta alcanzar esta un valor mínimo. Este proceso puede visualizarse como si el pseudo foco de la muestra se fuera alejando del detector  $D$  por lo que el haz que llega a este tiene mayor divergencia.
  
- 2) Muestra en la región cercana a  $f$  ( $z = 0$ ):** Después de alcanzar el mínimo de detección en la transmitancia, esta comenzara inmediatamente a aumentar hasta adquirir el valor inicial en  $z = 0$ , esto último se puede ver como la analogía de colocar una lente delgada en un foco puntual.
  
- 3) Muestra en la región +Z:** Una vez rebasado el plano focal, el aumento de transmitancia continua hasta alcanzar un máximo después del cual comenzara una disminución para llegar nuevamente al valor constante inicial debido a la poca irradiación sobre la muestra.

El proceso recién descrito se muestra en la [Fig. 1.5/a](#). Para un material con susceptibilidad  $\chi^{(3)}$  negativa ( $\chi^{(3)} < 0$ ) se presenta una descripción similar, solo que los cambios de transmitancia serán precisamente opuestos respecto a la posición, en la [Fig. 1.5/b](#) se muestran curvas típicas de transmitancia en  $D$  como función de la llamada posición normalizada de la muestra ( $z/z_0$ ) para ambos tipos de materiales con no-linealidades opuestas.



**Figura 1.5:** (a) Cambio en la divergencia de un haz emergente de una muestra no-lineal detectado por el método de Z-Scan. (b) Graficas de transmitancia vs. Posición normalizada ( $z/z_0$ ) de la muestra en el método de Z-Scan. Los materiales con índice de refracción negativo presentan un máximo a la izquierda del foco mientras que los de valor positivo a la derecha, generando en ambos casos una curva con un pico y un valle.

El logro de M. Sheik-Bahe y su equipo fue obtener, a base de cálculos numéricos, una relación semi-empírica entre el cambio de fase ( $\Delta\phi_0$ ) y la diferencia entre el máximo y el mínimo de transmitancia  $\Delta T_{p-v}$  (conocida como distancia pico-valle o valle-pico, según el signo de la no-linealidad medida), dando como resultado la siguiente ecuación [23-25]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 (1 - S)^{0.25} \Delta\phi_0 . \quad (1.26)$$

Esta ecuación es válida para cambios de fase pequeños, con  $\Delta\phi_0 < \pi$ .  $S$  representa la apertura (porcentual, 0-100%) del diafragma que antecede al detector D, esta apertura se define como la razón entre la intensidad de luz detectada sin la muestra por D con el diafragma totalmente abierto y la detectada por la apertura usada durante el Z-scan (con  $0 < S < 1$ ). De esta forma el método permite calcular el valor del índice de refracción no lineal con las ecuaciones 1.25-1.26 y discernir inmediatamente su signo dependiendo de la forma de la gráfica. Solo hay que tomar dos sutilezas importantes en cuenta, primero, la relación 1.26 fue obtenida usando la aproximación de difracción en el campo lejano [25] para describir la manera en que se comporta el haz una vez que sale de la muestra no-lineal hasta el detector, por lo que la distancia  $d$  entre la muestra y el detector D debe cumplir con la condición  $R(z) \gg d$  para que el frente de onda emitido por el láser pueda ser considerado como plano [27]. Segundo, el medio es considerado lo suficientemente delgado para que el radio de la onda durante su paso en el material pueda considerarse constante aunque esta última consideración puede exceptuarse debido a la existencia de adaptaciones para medios gruesos (no consideradas aquí) [28].

En resumen, el método de Z-Scan (o barrido en Z) permite caracterizar cualquier material óptico debido a que todos los materiales presentan susceptibilidad de tercer orden pues a diferencia de los efectos de segundo orden, no es prescindible condición alguna de simetría espacial en los materiales bajo estudio (ver Sección 1.1). Las consideraciones a tener en cuenta son la condición de campo lejano, que de no cumplirse, simplemente no podrían apreciarse las formas características de las curvas mostradas en la Fig. 1.5/b, llegando a desaparecer los picos-valles, por otro lado la sensibilidad del método está determinada por la ecuación 1.26 la cual nos indica un aumento de sensibilidad conforme la apertura  $S$  disminuye.

### ***1.4 Procesos de transferencia de Energía entre moléculas***

En esta sección se explican los procesos de transmisión de energía entre moléculas en materia condensada. Dado que en la presente tesis se estudian materiales híbridos a base de moléculas fluorescentes (lantánidos), estos procesos de transmisión son importantes para conocer las condiciones bajo las cuales es posible aumentar la intensidad de emisión de una molécula fluorescente (aceptor) usando como receptor de energía una molécula con una mayor absorción (donador). Los mecanismos de transferencia de energía se clasifican en general como radiativos y no-radiativos, los primeros simplemente se basan en la absorción, por parte de las moléculas fluorescentes, de los fotones emitidos por el donador, mientras que el segundo se basa en la interacción proveniente de los orbitales moleculares del donador y el aceptor. En ambos casos, para que exista la transferencia de energía, es necesario que exista un traslape en el espectro de emisión del donador y en el espectro de absorción del aceptor, como se verá a continuación.

Los dos principales mecanismos de transferencia no-radiativa son el **Förster** y **Dexter**, estos mecanismos se llevan a cabo mediante la interacción de los orbitales del donador y del aceptor, procesos en los cuales el donador (D) es inicialmente excitado y durante su relajación al estado base induce una excitación en el aceptor (A) debido al cambio en la densidad de la nube electrónica. Veamos el origen de este proceso de manera sencilla al considerar que las transiciones electrónicas en cada molécula dependen solo de un electrón, de esta forma las ecuaciones de onda del estado inicial ( $\psi_i$ ) y final ( $\psi_f$ ) son:

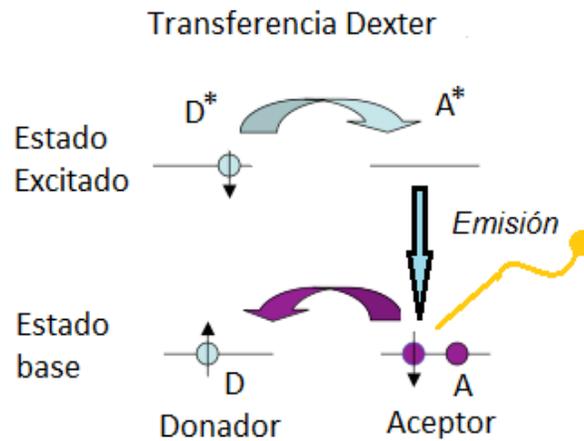
$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{D^*}(1) \varphi_A(2) - \varphi_{D^*}(2) \varphi_A(1) \right] \quad (1.27)$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_{A^*}(1) \varphi_D(2) - \varphi_{A^*}(2) \varphi_D(1) \right] \quad (1.28)$$

A y D denotan los estados bases mientras que  $A^*$  y  $D^*$  denotan los estados excitados del aceptor y el donador respectivamente, los números 1 y 2 representan los electrones que participan en el proceso; para describir los intercambios de energía aproximamos el hamiltoniano del sistema como la suma de la energía individual del aceptor ( $\hat{H}_A$ ) y del donador ( $\hat{H}_D$ ) más una perturbación  $V_o$  que representa la interacción entre ambos, analizamos este último término calculando su valor esperado durante la transición final e inicial, el cual será:

$$\begin{aligned} \langle V_o \rangle = & \langle \varphi_{A^*}(1)\varphi_D(2) | V_o | \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2) \rangle + \langle \varphi_{A^*}(2)\varphi_D(1) | V_o | \varphi_{D^*}(2)\varphi_A(1) \rangle \\ & - \langle \varphi_{A^*}(2)\varphi_D(1) | V_o | \varphi_{D^*}(1)\varphi_A(2) \rangle - \langle \varphi_{A^*}(1)\varphi_D(2) | V_o | \varphi_{D^*}(2)\varphi_A(1) \rangle \end{aligned} \quad (1.29)$$

Vemos que en los dos primeros términos describen un intercambio de electrones entre aceptor y donador, estos corresponden a la transferencia de energía Dexter, la cual fue descrita en 1953 por D.L. Dexter [29], en este mecanismo el electrón en el nivel excitado del donador pasa al nivel excitado del aceptor para posteriormente decaer al estado base de este mismo y emitir un fotón, durante este proceso el electrón en el estado base del aceptor salta al estado base del donador, un diagrama de este proceso se muestra en la siguiente figura:



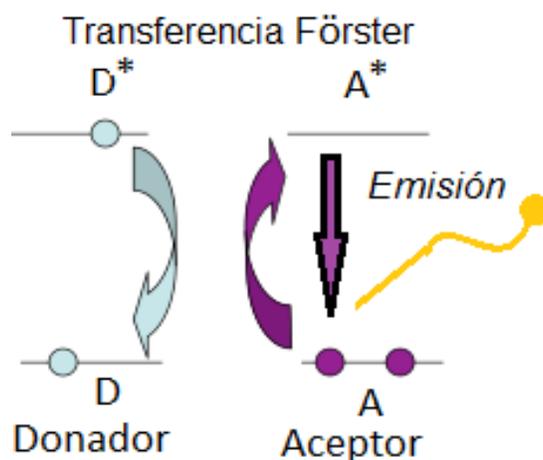
**Figura 1.6:** En el mecanismo Dexter el electrón excitado del donador pasa al nivel excitado del aceptor induciendo una emisión en este último.

La razón de transferencia en este mecanismo, es decir la energía transferida por unidad de tiempo, está dada por la siguiente ecuación [29-30]:

$$k_T = \frac{2\pi}{h} K J \exp\left[-\frac{2r}{L}\right], \quad (1.30)$$

en donde  $J$  es la integral de la intersección del espectro de emisión normalizado del donador con el espectro de absorción normalizado del aceptor y es llamada integral de traslape,  $K$  es una constante que depende de cada sistema,  $L$  el radio de Bohr y  $r$  es la distancia intermolecular entre aceptor y donador. Ya que la [ecuación 1.30](#) decae exponencialmente la transferencia Dexter solo ocurre a distancias menores a  $10 \text{ \AA}$  [31], lo que implica generalmente el traslape de los orbitales de A y D. Como expansión a esta teoría, el químico **R. Marcus** describió el proceso termodinámicamente obteniendo como conclusión la necesidad de un proceso exergónico para que se favorezca la transferencia de electrones por lo que la energía del estado excitado del donador debe ser mayor a la del estado excitado del aceptor [32-33].

El otro mecanismo de transferencia no-radiativa esta descrito por los dos últimos términos de la [ecuación 1.29](#), estos están asociados a una transferencia de energía en donde la relajación del estado excitado del donador a su estado base induce una excitación al aceptor, esto se asocia a una interacción dipolar entre ambos, la cual fue explicada exitosamente por Theodor Förster durante 1946-1948 [34-35]. Es de recalcar que esta no es una transferencia radiativa en el sentido de que ningún fotón correspondiente a la transición entre eigen-estados del donador es absorbido por el aceptor para excitarlo, sino que el momento dipolar generado por el cambio de densidad electrónica del donador en la transición  $D^* \rightarrow D$  interactúa con el momento dipolar del aceptor, excitándolo (Fig. 1.7).



**Figura 1.7:** En el mecanismo Förster, la relajación del estado excitado al estado base del donador induce una excitación en el aceptor.

El modelo desarrollado por Förster da como resultado la expresión de la razón de transferencia en términos de la distancia de **Van der Waals**  $r$  entre donador y aceptor,  $R_0$  la distancia a la cual la transferencia es del 50% (es decir cuando la transferencia de

energía y el decaimiento del donador son igualmente probables), y  $k$  la razón de emisión del donador por unidad de tiempo (ecuación 1.31) [30, 34, 36]:

$$k_F = k \left( \frac{R_o}{r} \right)^6 \quad (1.31)$$

Este proceso a diferencia del anterior decae a la sexta potencia, por lo que su alcance es más largo pudiendo llegar hasta los 100 Å [31]. La expresión (1.31) fue obtenida por T. Förster de una relación equivalente que incluye un término de la integral de traslape  $J$  [34], por tanto en ambos mecanismos no-radiativos es necesario un traslape en el espectro de emisión del donador y el de absorción del aceptor para que exista la transferencia de energía; entre otras características que se pueden resaltar de los sistemas aceptor-donador, son que el donador no cambia su espectro debido a que no se absorben fotones por parte del aceptor, a diferencia de la transferencia radiativa en donde el aceptor cambia su espectro de emisión en la región de traslape y que el tiempo del donador en el estado excitado es menor cuando hay transferencia Dexter ya que la transferencia de electrones debe realizarse antes de la relajación al estado base del donador [36].

Es así que los dos mecanismos descritos representan la base elemental para el análisis y creación de compuestos donde se busca la transferencia de energía para mejorar la luminiscencia de alguna molécula fluorescente con poca absorción. Evidentemente, todos estos procesos deben ser cuidadosamente monitoreados por medio de técnicas de espectroscopia óptica, por lo cual a continuación se describen brevemente algunos principios básicos de estas técnicas que son rutinariamente empleadas en la caracterización de diversos materiales con propiedades luminiscentes y absorbivas, y que fueron extensivamente implementadas en la caracterización de los sistemas sonogel híbridos desarrollados en este trabajo de tesis.

### ***1.5 Descripción básica de diversas técnicas de espectroscopia óptica***

De acuerdo a la teoría cuántica la energía de los átomos o moléculas esta cuantizada por lo que solo pueden absorber cantidades discretas de energía, los niveles energéticos respectivos son divididos en varios tipos: vibracionales, rotacionales y electrónicos, la división se hace de acuerdo al orden de magnitud de estos; denotando a  $j$  como las transiciones rotacionales,  $v$  las vibracionales y  $n$  las electrónicas, la clasificación es como se da en la siguiente tabla [37].

**Tabla 1.1:** Ordenes de magnitud de la energía entre transiciones rotacionales, vibracionales y electrónicas.

<i>Tipo de transición</i>	<i>Longitud de onda asociada</i>
$\Delta j$	$0.1 \text{ mm} - 1 \text{ cm} \approx \text{región de microondas}$
$\Delta v$	$1 \mu\text{m} - 0.1 \text{ mm} \approx \text{región del infrarrojo}$
$\Delta n$	$380 \text{ nm} - 750 \text{ nm} \approx \text{región UV cercano y espectro visible}$

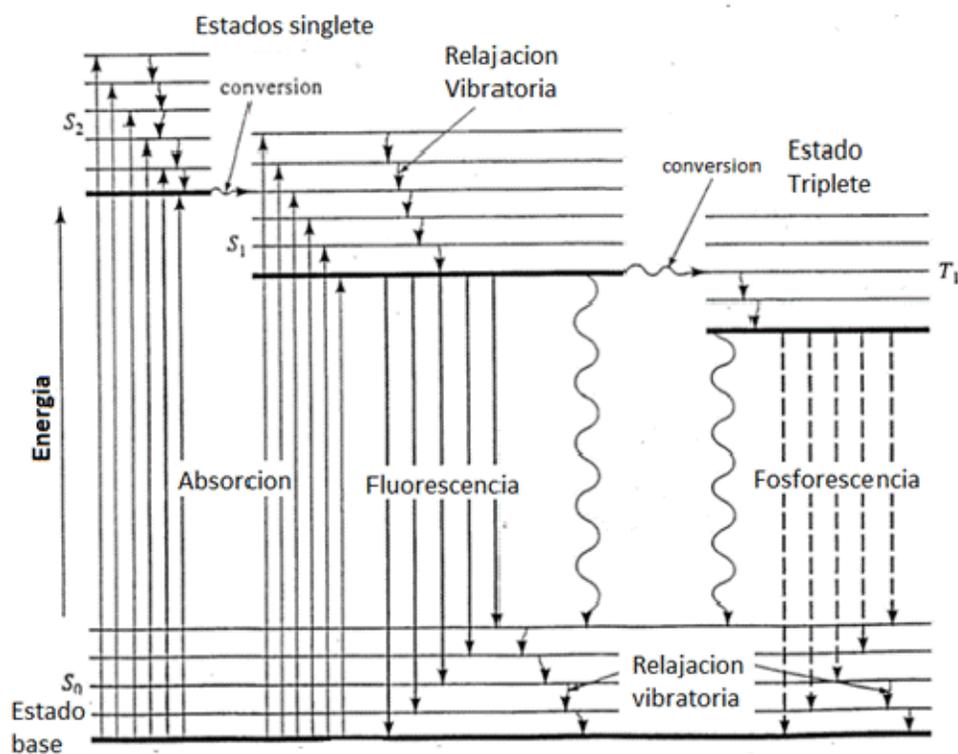
Cuando las moléculas se enlazan para formar un material a nivel macroscópico surgen nuevos niveles energéticos debido a los acoplamientos entre los niveles de cada molécula, es por eso que en un espectro de absorción en lugar de observar una línea vertical como debería ser idealmente, vemos una banda ancha alrededor de cierto punto con absorción máxima, pues alrededor de él pueden ocurrir varias transiciones acopladas que generen este ensanchamiento [38]. Obviamente es más probable encontrar transiciones acopladas en un orden de mayor a menor energía, por ejemplo no se espera ver una transición electrónica en una transición vibracional pues la energía de estos niveles no alcanza para excitar los niveles electrónicos, en cambio es usual ver alrededor de un punto máximo de absorción electrónica varias transiciones vibracionales inducidas por el cambio de orbitales de los electrones [39]. Por otro lado hay transiciones que son características de un enlace, en las moléculas orgánicas hay grupos vibracionales característicos de ciertos enlaces que absorben aproximadamente a una cierta longitud de onda sin importar la molécula en donde se encuentren, por ejemplo los enlaces triples Carbono-Carbono (C-C) se ubican alrededor de 4400 nm y los dobles alrededor de 6000 nm [40]. Así pues, la absorción de fotones por parte de un material permite conocer la estructura o características ópticas de este de acuerdo a la región de absorción.

Existen varias técnicas para conocer los espectros de un material y en términos generales todos se basan en irradiar luz sobre la muestra y registrar la absorción en función de la longitud de onda. Un resumen de las técnicas espectroscópicas usadas en este trabajo de investigación se presenta a continuación:

**(a) ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ÓPTICA UV-Vis:** Como lo indica su nombre, esta técnica consiste en el análisis de la absorción de un compuesto en la región ultravioleta (UV) y visible del espectro electromagnético, el ultravioleta corresponde a longitudes de onda entre 4nm y 380 nm mientras que el visible de 380-750 nm. Ya que la región por debajo de los 200 nm presenta dificultades para el análisis de los compuestos, solo se analiza regularmente la región por arriba de los 200 nm; estas dificultades se deben a que

por debajo de los 200 nm absorben fuertemente las moléculas del aire, cuarzo, vidrio y solventes, las cuales pueden ser materiales presentes en los dispositivos ópticos del equipo espectroscópico o bien en los recipientes donde se colocan las muestras para ser estudiadas, llegando a interferir con el espectro propio de la muestra de interés. Esta espectroscopia es generalmente el método inicial para analizar un compuesto ya que a partir de este se conocen los principales máximos de absorción y consecuentemente sus propiedades electrónicas en primera instancia, lo que permite elegir la longitud de onda adecuada para estudiar el compuesto en otras técnicas como la fluorescencia óptica u ONL.

**(b) ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA / FOTOLUMINISCENCIA ÓPTICA:** Cuando una molécula se encuentra en un estado electrónico excitado esta puede emitir energía en diferentes formas para regresar a su estado base, ya sea emitiendo simplemente un fotón de la misma energía del que absorbió y así regresar en un solo paso al estado basal o bien caer en una serie de estados intermedios entre el estado base y el excitado que conllevan a una serie de decaimientos no radiativos para finalmente regresar al estado base y emitir un fotón con menor energía del que excito originalmente a la molécula, estos mecanismos se exhiben en la [Fig. 1.8](#).



**Figura 1.8:** Mecanismos generales de absorción y emisión en una molécula. Las líneas gruesas representan los estados electrónicos y las delgadas transiciones vibratorias. La transición vibratoria de un estado electrónico a otro se ve favorecida por el principio de **Franck-Condon**.

Cuando hay transiciones electrónicas en una molécula generalmente estas van acompañadas de transiciones vibracionales que dependen mayormente de los núcleos debido a que contienen casi toda la masa de la molécula. Estas transiciones se rigen por el principio de **Franck-Condon** [39], el cual establece que en una transición electrónica el cambio en estados vibracionales del estado electrónico base a un estado electrónico excitado es mayor cuando hay mayor traslape en las funciones de onda de los estados vibracionales, es decir cuando los estados vibracionales son más parecidos en energía y geometría. Es por eso que aunque las transiciones en donde el cambio de *spin* total están prohibidas, estas pueden suceder en el caso de que se vea favorecido por el principio de Franck-Condon, como se muestran en la Fig. 1.8 en los estados triplete.

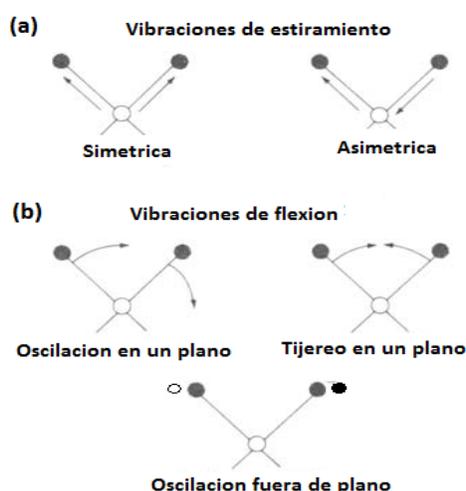
La espectroscopia de fluorescencia se encarga de conocer los posibles mecanismos de emisión en dos partes, el espectro de emisión y el de excitación. El primero consiste en detectar las emisiones del compuesto en un amplio rango espectral al ser excitado por cierta longitud de onda (longitud de onda de excitación fija:  $\lambda_{exc}$ ), la cual se elige de acuerdo a las bandas presentes en el espectro de absorción. El segundo analiza la intensidad de cierta emisión (longitud de onda de emisión fija:  $\lambda_{em}$ ) al ser la muestra excitada en un amplio rango de longitudes de onda, esto permite conocer exactamente a qué longitud de onda hay que excitar el compuesto para que esta absorba la luz eficientemente y obtener una mayor luminiscencia de la emisión estudiada.

**(c) ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN EN INFRARROJO:** La espectroscopia infrarroja (también conocida como FTIR) analiza los modos vibracionales de una molécula pues esta analiza la absorción de la molécula en longitudes de onda desde 2500 nm a 16000 nm, usualmente en este método se hace referencia al número de onda por lo que en estos términos la región espectral corresponde a 400-6250  $cm^{-1}$ .

Una molécula compuesta por  $n$  átomos tiene  $3n$  grados de libertad, si 3 corresponden al movimiento de traslación y 3 al movimiento rotacional, los modos de vibración posibles serán  $3n-6$ . En una gráfica de espectroscopia infrarroja no necesariamente aparecerán  $3n-6$  picos ya que algunos modos de vibración pueden ser degenerados o bien que algún modo no produzca cambio en su momento dipolar debido a su simetría por lo que no aparecerá en el espectro [41]. Básicamente existen dos tipos de vibraciones en las moléculas, denotados en ingles por *stretching* (estiramiento) y *bending* (flexión). En el primer caso los átomos se mueven oscilatoriamente sobre la dirección del eje de enlace, este movimiento puede ser simétrico o asimétrico respecto a algún punto de referencia de este eje, los estados simétricos no aparecen en el espectro infrarrojo debido a que no generan un cambio neto en su momento dipolar. Las oscilaciones de flexión se dan cuando hay un movimiento que cambia el ángulo del eje de enlace respecto a algún

átomo o plano molecular. Algunos modos de vibración derivados de estas dos se muestran en la [Fig. 1.9](#).

En un espectro infrarrojo pueden aparecer números de onda que son combinaciones de vibraciones fundamentales tales como su suma o múltiplos de dicha vibración (sobretonos), además la intensidad de la absorción está fuertemente asociada con la fuerza del enlace, sin embargo el análisis de una muestra se basa en las bases de datos existentes que sirven para comparación, pues diversos grupos moleculares son bien conocidos e identificados bajo este tipo de espectroscopia, como ejemplo se muestra en la [Tabla 1.2](#) la región asociada a la absorción en infrarrojo de determinados enlaces comunes en moléculas orgánicas e inorgánicas.



**Figura 1.9:** Posibles tipos de vibraciones en los enlaces atómicos de una molécula: (a) Modos de vibración stretching y (b) Modos de vibración bending.

**Tabla 1.2:** Región de absorción para algunos enlaces característicos de moléculas orgánicas.

Enlace	Región de absorción (cm <sup>-1</sup> )
C—O	1300–800
C—C	1300–800
C—N	1250–1000
C=C	1900–1500
C=O	1850–1600
C≡C	2150–2100
C—D	2250–2080
C—H	3000–2850
O—H	3800–2700

En general, se utiliza la técnica de FTIR para llevar a cabo un reconocimiento estructural de los grupos moleculares presentes en un material, así como poder discernir si existen cambios químicos y nuevos enlaces originados durante el proceso de preparación y síntesis del mismo.

**(d) ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN RAMAN**

El efecto Raman fue descubierto por **Chandrasekhara Raman** en 1922 [42], este efecto consiste en la emisión de determinadas frecuencias características de un material cuando sobre este incide una onda *EM*, como veremos la emisión de estas frecuencias es independiente de la longitud de onda incidente. En la primera sección de este capítulo se vio que cuando una onda *EM* pasa a través de un material esta induce un dipolo eléctrico en las moléculas debido al movimiento de la nube electrónica de estas. Dicho movimiento se verá restringido por la cuantización de los modos rotacionales y vibracionales, para ver las consecuencias de esto hagamos una aproximación teórica en la cual un campo eléctrico plano de frecuencia  $2\pi\nu_o$  induce una polarización *P* en una molécula lineal, la polarización de primer orden estará dada por:

$$P^{(1)} = \alpha E = \alpha E_o \cos(2\pi\nu_o t) . \quad (1.32)$$

En esta última ecuación  $\alpha$  está relacionada con la susceptibilidad del medio (véase [ecuación 1.1](#)). La frecuencia propia a la que vibra la molécula respecto a su centro de masa será  $\nu_i$ , el desplazamiento (*x*) en esta vibración debido al movimiento inducido por el campo *EM* está restringido por esta frecuencia como veremos; ahora bien, la constante  $\alpha$  es una función que describe la susceptibilidad eléctrica como función de *x*, suponiendo que el desplazamiento de la nube electrónica sea mucho más pequeño que la longitud del enlace,  $\alpha$  puede ser aproximado por una serie de Taylor como sigue:

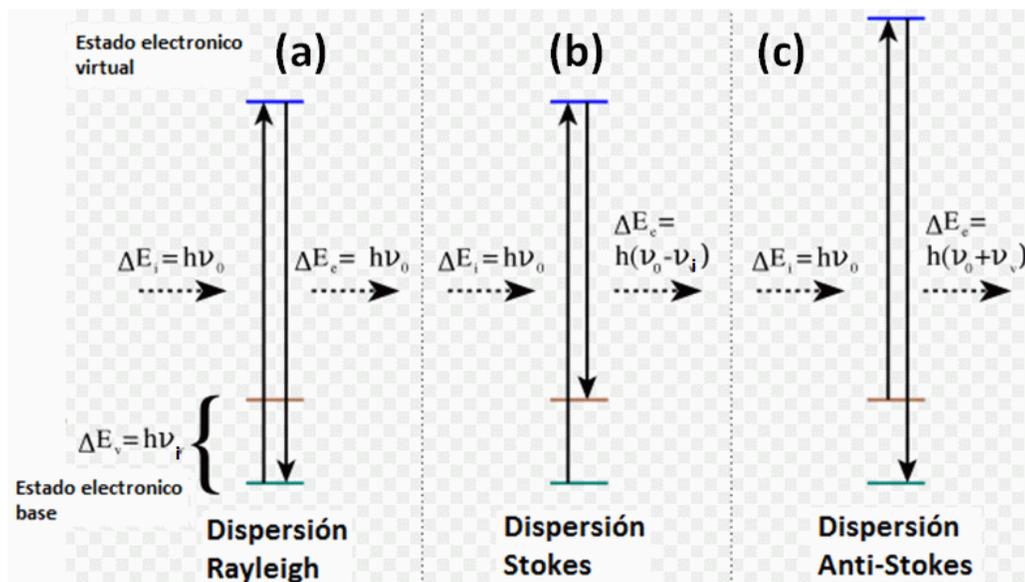
$$\alpha = \alpha_o + \frac{d\alpha}{dx} dx = \alpha_o + \frac{d\alpha}{dx} x_o \cos(2\pi\nu_i t) . \quad (1.33)$$

Por lo tanto la polarización puede expresarse como:

$$P^{(1)} = \alpha_o E_o \cos(2\pi\nu_o t) + \left( \frac{d\alpha}{dx} \frac{x_o E_o}{2} \right) \left[ \cos\{2\pi(\nu_o - \nu_i)t\} + \cos\{2\pi(\nu_o + \nu_i)t\} \right] \quad (1.34)$$

De esta última ecuación claramente se puede deducir que la polarización inducida a la molécula emite una onda de la misma frecuencia que la incidente (dispersión **Rayleigh**), así como también otras dos ondas, una de frecuencia  $\nu_o + \nu_i$  y la otra de  $\nu_o - \nu_i$ , la primera es llamada dispersión anti-Stokes y la segunda dispersión Stokes. La derivada del segundo término en (1.34) también indica la dependencia de la intensidad de esas emisiones en el cambio del desplazamiento o más generalmente en el cambio de la densidad electrónica. Como se dijo, la frecuencia  $\nu_i$  es característica del enlace y por tanto del material estudiado, es así que sin importar la frecuencia del campo incidente siempre la diferencia entre esta y la frecuencia de las ondas emitidas tiene que ser igual a alguna

frecuencia  $\nu_i$  propia del material. De hecho este efecto es un fenómeno de la óptica no-lineal en donde las frecuencias  $\nu_o + \nu_i$  y  $\nu_o - \nu_i$  están asociadas a estados virtuales de energía como los que se mencionan en la parte final de la Sección 1.1, el diagrama de niveles energéticos de las emisiones de efecto Raman se muestran en la Fig. 1.10.



**Figura 1.10:** (a) El sistema emite una onda con la misma frecuencia que la incidente. (b) El sistema se encuentra en estado base y dispersa la luz con una frecuencia menor a la incidente debido a que decae en un estado vibracional excitado. (c) Si el sistema se encuentra en un estado vibracional excitado, éste dispersa la luz incidente con una frecuencia mayor a la incidente. De las anteriores transiciones la menos probable es la última ya que de acuerdo a la distribución de **Boltzman** la mayoría de las moléculas se encuentra en estado base.

Por otro lado, la manera usual en que se presentan estos espectros es la intensidad de la emisión en función del número de onda asociado a  $\nu_i$  y al igual que en FTIR se tiene bases de datos con las frecuencias características de varios enlaces. Debe notarse que de acuerdo a lo mencionado la diferencia entre espectroscopia FTIR y Raman es que la intensidad de las bandas en la primera depende directamente del momento dipolar inducido mientras que en la segunda depende de los cambios en la densidad electrónica, por lo que una banda que sea apenas visible o nula en FTIR puede aparecer con mayor intensidad en espectros Raman. En síntesis, de las anteriores técnicas espectroscópicas podemos decir que los parámetros elementales a tomar en cuenta en el análisis de espectros son la región donde se absorbe, la intensidad de una banda, las transiciones acopladas y la información que se puede obtener de la complementariedad de todos los espectros, por lo que un análisis sistemático e integral de los espectros obtenidos por estas técnicas brinda amplia información sobre las características electrónicas del material, su estructura molecular y sus posibles aplicaciones para uno u otro efecto óptico deseado.

# Capítulo 2

## Descripción básica del Polifenilacetileno (PPA), Europio (Eu) y el compuesto híbrido $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{:PPA}$

*En este capítulo se presenta el compuesto híbrido  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{:PPA}$ , que fue preparado por reacción en estado sólido usando como materiales precursores iniciales un óxido de Europio comercial ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) y el polímero conjugado polifenilacetileno (PPA), sintetizado por colegas químicos. Para justificar la síntesis del híbrido Lantánido:Orgánico y sus posibles propiedades es necesario conocer las características físicas y químicas individuales de sus precursores por lo que en la primera sección se describirán las propiedades luminiscentes del elemento Europio, en particular su estado de oxidación Eu III ( $\text{Eu}^{3+}$ ) que es el más estable y el cual es usado frecuentemente en aplicaciones que requieren de longitudes de onda de emisión en el rojo (aunque otros estados de oxidación de este lantánido pueden emitir en el azul o verde, como es el caso del  $\text{Eu}^{2+}$ ). En la segunda sección se expondrán las propiedades ópticas de los polímeros conjugados para posteriormente explicar las características y estructura orgánica particular del polímero polifenilacetileno. Finalmente se expondrán las propiedades generales del sistema híbrido  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{:PPA}$ .*

---

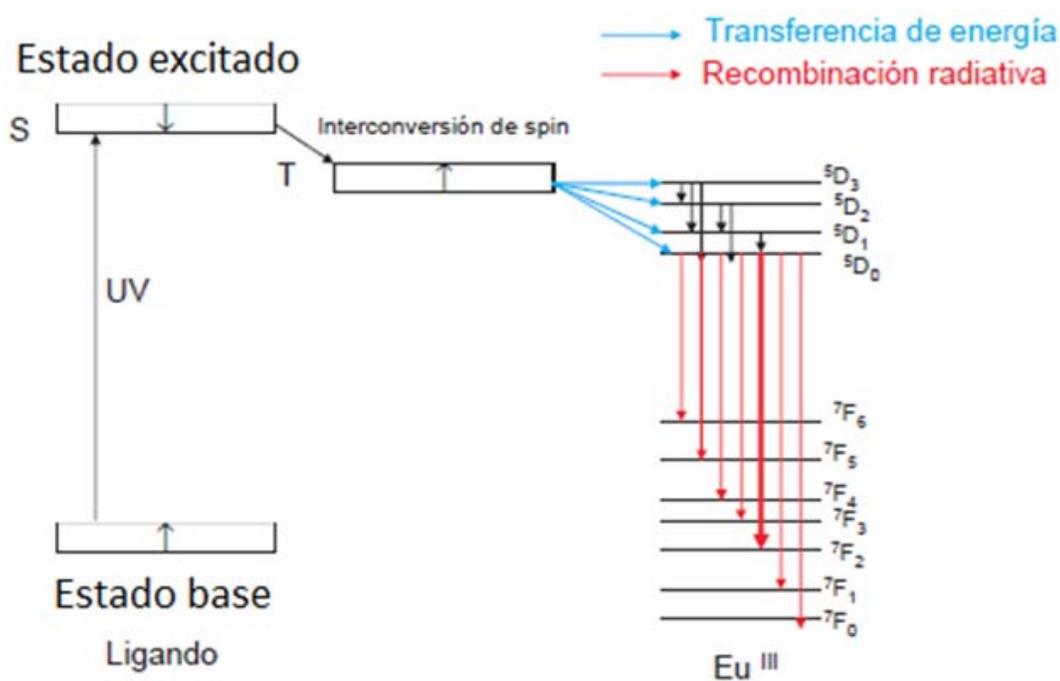
## 2.1 Propiedades electrónicas y luminiscentes del Europio

El Europio es un elemento perteneciente a la serie de los lantánidos que se encuentra en el bloque f y periodo 6 con número atómico 63, su símbolo es **Eu** y su estructura electrónica  $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$ . Los isotopos más estables y por tanto los únicos que se encuentran en la naturaleza son el **Eu 153** y **Eu 151** los cuales se encuentran en la corteza terrestre en porcentajes de 52% y 48%, respectivamente. Al igual que todos los elementos del bloque f el Europio es altamente reactivo por lo que es imposible encontrarlo en estado puro, hallándose en otros minerales junto con otras tierras raras tales como la monacita, bastnasita y xenotima. A diferencia de los demás lantánidos, el Europio junto con el Samario y el Iterbio reaccionan rápidamente con el oxígeno atmosférico [1]. La manera en que se consigue el metal Europio es a través de reacciones de precipitación, acido-base o separación de iones [2].

Los lantánidos son bien conocidos por su facilidad para formar complejos con otros elementos debido a su facilidad para perder los electrones externos ( $6s^2$ ) y por tanto dejar orbitales vacíos que faciliten la donación de pares de electrones de otros átomos, así pues un lantánido se comporta como un ácido de **Lewis** formando compuestos de coordinación. Ahora bien, los lantánidos pierden primero los dos electrones exteriores  $6s^2$  por lo que la configuración electrónica de sus iones es  $[\text{Xe}]4f^{n(n=1,2...14)}$ , siendo esto último lo que le da a estos iones su característica principal, pues los orbitales  $5s^2$  y  $5p^6$  son los que participan en los enlaces a la vez que escudan la capa interna 4f donde se llevan a cabo las transiciones electrónicas que generan la luminiscencia de los iones [3], ya que las transiciones  $f \rightarrow f$  no son dipolarmente permitidas estas ocurren con poca frecuencia lo que da como resultado estados excitados de larga duración ( $\sim 10^{-2}$ - $10^{-6}$  s) y bajas intensidades de emisión muy puras con anchos de banda de tan solo 10-15 nm FWHM [4]. El hecho de que los electrones de la capa 4f estén “enterrados” por la capa 5 hace que el espectro de emisión de los lantánidos no dependa drásticamente del entorno en el que se encuentran, sin embargo esto trae como consecuencia un espectro de absorción con bandas igual de estrechas. Aun así, es posible aumentar la intensidad de las emisiones al romper simetrías en la función de onda del ion lantánido e inducir así una mayor probabilidad a la transición  $f \rightarrow f$ , lo que se puede llevar a cabo por medio de mecanismos de transferencia de energía. Los mecanismos de las transiciones  $f \rightarrow f$  en lantánidos son ampliamente aceptados de acuerdo a la teoría de **Judd-Ofelt**, estos mecanismos se deben principalmente a transiciones dipolares electrónicas inducidas por el campo cristalino o en algunos casos a transiciones por dipolo magnético [5].

La química del Europio está prácticamente asociada a sus iones ya que en estado neutro es nula, los estados principales de oxidación del *Eu* son el  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  aunque el estado

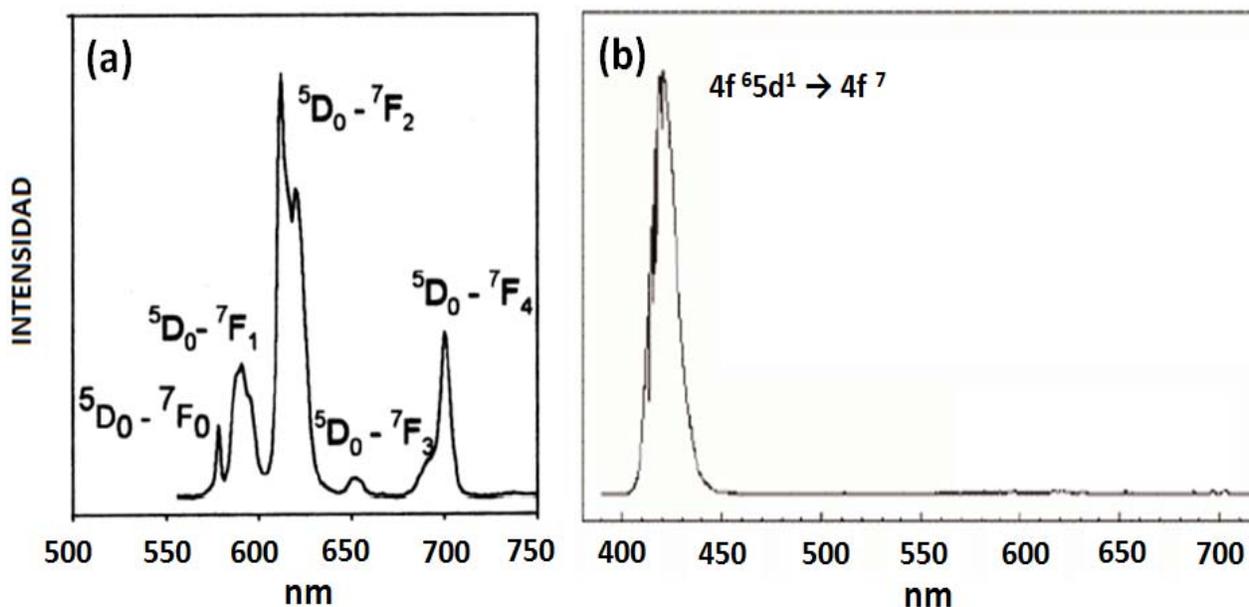
*Eu(II)* es poco estable y tiende a decaer al *Eu(III)* [1]. La configuración electrónica del ion trivalente es  $[\text{Xe}]4f^6$ , dando como resultado los términos atómicos  $^7F_j$  ( $j=0,1\dots6$ ) correspondiendo al estado base  $j=0$  [6-7]. Las transiciones radiativas asociadas al espectro visible del  $\text{Eu}^{3+}$  son las del primer estado excitado  $^5D_0$  que decaen a los estados fundamentales con término atómico  $^7F_j$ , todas estas transiciones son mayormente de carácter dipolar eléctrico excepto la  $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$  que es puramente de origen dipolar magnético. De todas estas transiciones, la más intensa es la  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  que corresponde a una emisión en el espectro visible a aproximadamente 612 nm, el diagrama de niveles de energía para el  $\text{Eu}^{3+}$  se detalla en la Fig. 2.1, mientras que el espectro característico de emisión en el visible de este ion se muestra en la Fig. 2.2/a [8]. En lo que concierne a compuestos coordinados organometálicos del *Eu(III)* los mecanismos de transferencia no radiativa están bien establecidos [9-11], la transferencia se da desde los estados triplete T del ligando a los niveles  $^5D_n$  ( $n=0, 1, 2, 3$ ), estos se relajan a los términos  $^7F_j$  y pueden llegar a emitir el espectro característico mostrado en la Fig. 2.1, de acuerdo a la condición de transferencia **Dexter** la energía del estado triplete del donador debe ser mayor a la de los niveles  $^5D_n$ , el mecanismo de esta transferencia se muestra también en la Fig. 2.1:



**Figura 2.1:** Mecanismo de transferencia Dexter en compuestos organometálicos de Europio III. La transferencia va desde el estado excitado singlete (S) de la molécula orgánica hasta el estado triplete (T) de la misma.

En cuanto al  $\text{Eu}^{2+}$  su estructura atómica es  $[\text{Xe}]4f^7$  y su emisión predominante es aquella que corresponde a la transición  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ , al igual que el ion  $\text{Eu}^{3+}$  este ion divalente ( $\text{Eu}^{2+}$ ) también presenta emisiones correspondientes a transiciones prohibidas  $4f \rightarrow 4f$  pero

ya que la primera emisión es dipolarmente permitida, esta presenta una mayor emisión opacando a estas últimas. Otra diferencia del ion  $Eu^{2+}$  respecto al ion trivalente es que la longitud de onda a la que aparece el pico de la emisión  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  es altamente sensible al entorno del ion debido a que la capa 5d está en este caso expuesta, esta emisión se caracteriza por aparecer en la región del azul del espectro visible (ver Fig. 2.2/b) [8]. Los mecanismos de transferencia de energía en este ion que se encuentra en compuestos con diversos ligandos orgánicos aún no han sido bien establecidos, por lo que su estudio es de gran interés actual.



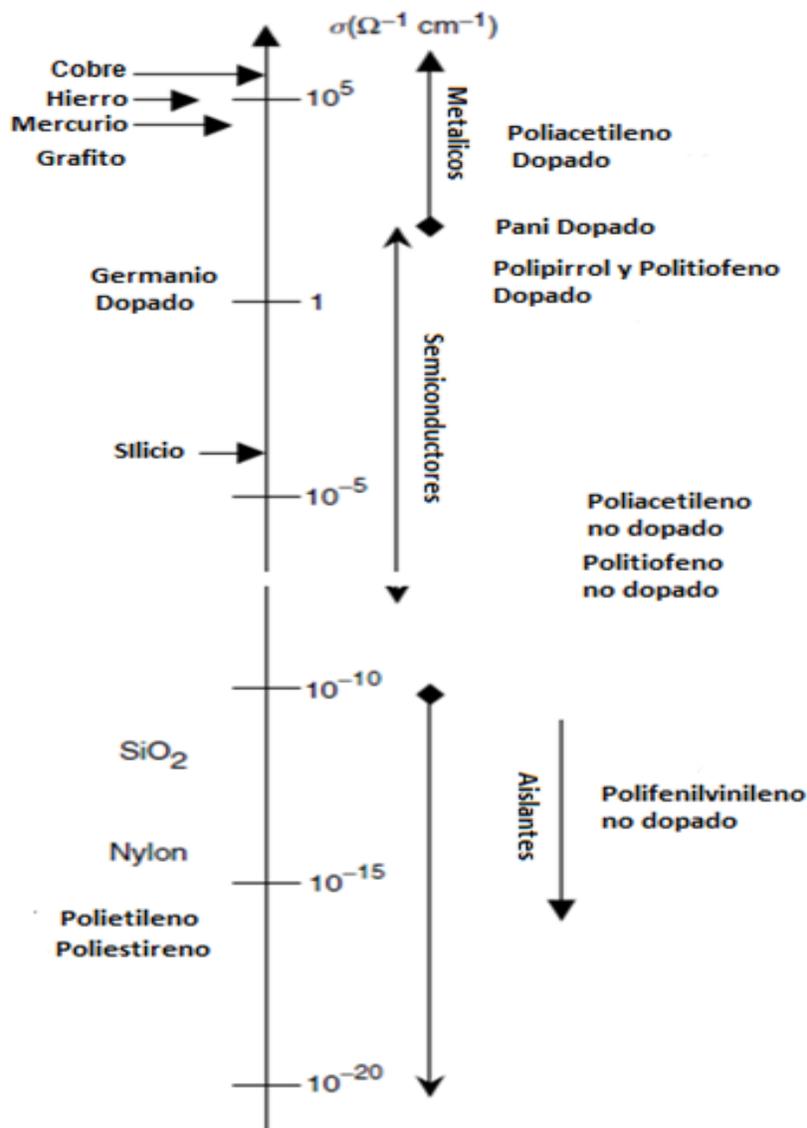
**Figura 2.2:** (a) Espectro característico de emisión del ion **Europio III** ( $Eu^{3+}$ ) en la región del espectro visible. La emisión en 612 nm es la más intensa y es usada para dispositivos que requieren de alta pureza de emisión luminosa en el rojo [8]. (b) Espectro característico de emisión del ion **Europio II** ( $Eu^{2+}$ ) en la región del espectro visible. La emisión en ~450 nm es la más intensa y es usada para dispositivos que requieren de alta pureza de emisión luminosa en el azul [5,8].

El sistema híbrido presentado en este trabajo contiene el óxido metálico llamado óxido de Europio  $Eu_2O_3$ , donde el estado de oxidación del átomo de Europio es  $Eu(III)$  y cuya estructura es policristalina, pudiéndose presentar tanto en fase cúbica como monoclinica, su apariencia es la de un polvo blanco (ver Fig. 2.7/a), además su punto de fusión es de  $2350^\circ C$  [12].

La creación de materiales híbridos usando el *Eu(III)* ha permitido el surgimiento de múltiples aplicaciones como amplificadores ópticos, emisores con alta pureza de color, emisores de luz orgánicos (OLEDs), sondas y sensores en sistemas biológicos [13-15]. La mayoría de los híbridos que contienen tierras raras están basados en compuestos inorgánicos, es hasta esta última década donde se ha generado un esfuerzo por incorporar elementos orgánicos en este tipo de híbridos debido a la facilidad con que estos se pueden procesar así como la flexibilidad que otorgan a los sistemas hibridados, entre los elementos orgánicos más usados se encuentran los polímeros conjugados debido a que sus espectros de emisión se encuentran en el rango de absorción de los lantánidos (*entre ellos el Europio*) por lo que pueden funcionar eficientemente como un sistema aceptor-donador, algunos de estos polímeros ofrecen solubilidad al lantánido y resistencia a la descomposición permitiendo mayor facilidad para la creación de películas delgadas [16], formato con alta demanda para la creación de diversos dispositivos ópticos. De esta forma se pretende en un futuro sustituir los elementos inorgánicos usualmente usados en dispositivos ópticos como los semiconductores que requieren de una preparación más compleja y costosa.

## ***2.2 Propiedades electrónicas y luminiscentes de polímeros conjugados***

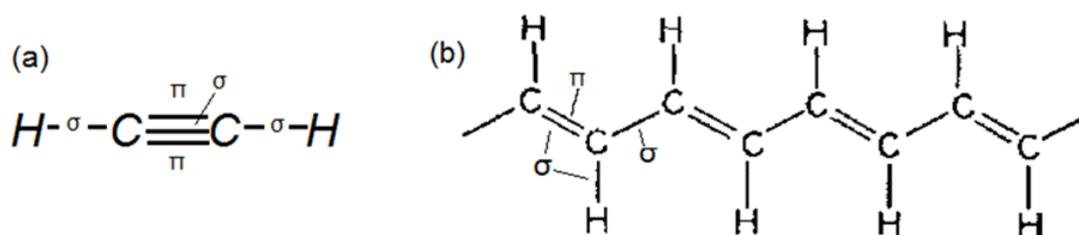
Los polímeros conjugados son polímeros que a lo largo de su estructura contienen enlaces  $\pi$  dobles y sencillos de manera alternada, los electrones en orbitales  $\pi$  están menos ligados a la molécula por lo que presentan una deslocalización a lo largo de toda la cadena principal, un polímero con estas características puede comportarse en estado puro como un semiconductor intrínseco que presenta conducción a lo largo del eje de la cadena polimérica. La teoría de conducción de los polímeros conjugados es análoga (mas no igual) a la de los semiconductores de estado sólido, en donde la brecha de energía entre la banda de valencia y la de conducción busca ser reducida al insertar impurezas en la red cristalina para mejorar la conductividad, así pues los polímeros semiconductores son dopados por medio de métodos químicos o electroquímicos para reducir el polímero (dopaje tipo N) u oxidarlo (dopaje tipo P) [17]. De esta manera los portadores de carga se ven aumentados en el polímero pudiendo llegar a darle la conductividad de un metal [18-19]. En la Fig. 2.3 se muestra, para efectos comparativos, los órdenes de conductividad de algunos polímeros conjugados, semiconductores y metales.



**Figura 2.3:** Orden de magnitud de la conductividad eléctrica para diversos materiales, los elementos de la derecha son polímeros conjugados [18].

El polímero conjugado con estructura más sencilla que podía alcanzar valores de conductividad metálica al ser dopado con ciertas impurezas fue el poliacetileno (PA) [19], otros polímeros usualmente estudiados con este fin son el polipirrol, la polianilina, el politiofeno y polifenilvinileno [18-20]. Los enlaces en estos polímeros suelen formarse a partir de moléculas con orbitales híbridos  $sp$  y simetría  $\sigma$  dejando libres para participar en otro enlace orbitales  $p$  con simetría de enlace  $\pi$ , los orbitales  $\pi$  como se mencionó, están menos ligados a la molécula y por tanto están más deslocalizados respecto a la carga nuclear que los orbitales  $\sigma$ . Veamos como ejemplo la formación del poliacetileno; la molécula de acetileno tiene triple enlace entre los dos carbonos y un enlace sencillo para cada hidrogeno (ver Fig. 2.4/a), cada carbono forma cuatro orbitales de enlace, dos de

hibridación  $sp_x$ , un  $p_y$  y un  $p_z$ , uno de los orbitales  $sp_x$  se enlaza con el orbital  $s$  del hidrogeno y el otro con el  $sp_x$  del otro carbono, ambos con simetría  $\sigma$ , los dos orbitales sobrantes  $p_y$  y  $p_z$  se enlazan con los mismos orbitales del otro carbono pero en simetría  $\pi$ . La formación del poliacetileno se da cuando por algún método de polimerización en la molécula de acetileno se rompe uno de los enlaces entre los carbonos y queda un orbital disponible para enlazarse a otro de los enlaces rotos de otra molécula de acetileno y de esta manera formar el polímero (ver Fig. 2.4/b), la hibridación de orbitales en el carbono en esta configuración ya no es  $sp$  sino  $sp^2$ , así pues en el poliacetileno cada carbono forma enlaces  $\sigma$  con los dos carbonos y el hidrogeno adyacente por un orbital  $sp^2$  mientras que el orbital  $p_z$ , de acuerdo a la teoría de **Hückel**, contribuye a una deslocalización de electrones en toda la cadena del polímero pues esta configuración da mayor estabilidad a la molécula al minimizar la energía total de esta [21].

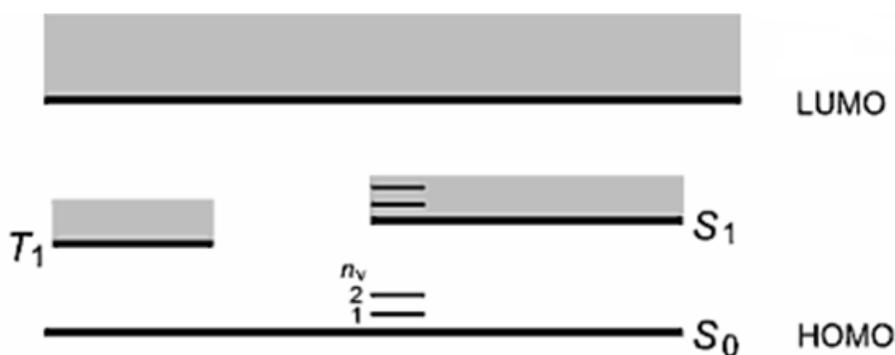


**Figura 2.4:** (a) Molécula de acetileno, (b) Polimerización del acetileno para formar el polímero conjugado poliacetileno, en esta estructura cada átomo de carbono forma enlaces sigma con los carbonos adyacentes y el hidrogeno, mientras que deja una orbital  $\pi$  perpendicular al plano de la página que contribuye a la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena conjugada [19].

En sí, la estructura de los polímeros conjugados puede ser bastante compleja y los modelos que describen sus propiedades ópticas y de conducción son variados siendo su desarrollo no trivial; sin embargo, todos coinciden en que sus propiedades son originadas a partir de la creación de polarones y excitones así como su interacción a lo largo de toda la cadena conjugada, los modelos que fueron pioneros para establecer una imagen de las propiedades de los polímeros conjugados fueron el **Su-Schrieffer-Heeger** [22-23], y el **Pariser-Parr-Pople** [24-25]. En los siguientes párrafos explicaremos cualitativamente las características de los polímeros conjugados en estado puro (no dopado) pues es en este estado donde presentan propiedades ópticas interesantes.

En un monómero aislado del polímero se identifican los orbitales HOMO (Orbital ocupado de mayor energía) y LUMO (Orbital desocupado de menor energía) como aquellos en donde surgen las transiciones ópticas, por otro lado es un fenómeno bien conocido que los máximos de emisión de los polímeros conjugados tienden al rojo cuando la longitud de la cadena conjugada aumenta [26], esto da como evidencia que los electrones  $\pi$  se acoplan en la cadena de tal forma que disminuyen la energía de estos mismos enlaces en

el polímero. Esta disminución en la energía se logra debido a la reestructuración de las posiciones en donde se concentran los electrones, habiendo zonas donde se concentra más la densidad electrónica, generando de esta forma un alternancia real entre la distancia de los enlaces sencillos y dobles, y no solo a una estructura de resonancia (esto es conocido como distorsión de **Peierls**) [22]. La distorsión en la cadena genera niveles de energía que se encuentran entre la brecha de los orbitales HOMO y LUMO [18, 27], es aquí donde se encuentran los estados singlete  $S_0$  y  $S_1$  correspondientes al estado base y al primer estado excitado de la cadena, esta transición se denota también por  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Cuando un fotón es absorbido por un electrón este transita al nivel  $S_1$ , generándose un exciton que tiene la propiedad de ser localizable en cierta región de la cadena (del orden de unos cuantos monómeros) [22, 27], al recombinarse estos excitones emiten un espectro dentro del intervalo visible. El diagrama general de los niveles energéticos de un polímero conjugado se muestra en la Fig. 2.5.



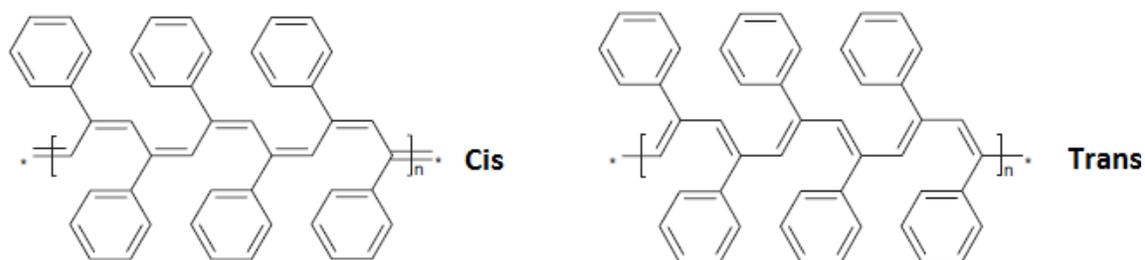
**Figura 2.5:** Diagrama general de energía de un polímero conjugado, su estado base y primer estado excitado se encuentran entre el orbital de enlace HOMO y el orbital de anti-enlace LUMO. Entre estos también se encuentra un estado triplete ( $T_1$ ) y sus transiciones vibracionales.

Los polímeros conjugados también presentan respuestas estructurales durante la generación de estos excitones, los cuales pueden llegar a generar gradientes de susceptibilidad eléctrica a lo largo de la cadena polimérica asociada a una diferente densidad electrónica en la región donde se deslocalizan [23, 27], a estos gradientes o defectos de la cadena se les asocia una cuasi partícula llamada polarón que se mueve junto con el exciton por lo que también son conocidas como par polarón-exciton [28], debido a esto último las emisiones ópticas de los polímeros conjugados están fuertemente acopladas a transiciones vibratorias por lo que las bandas de emisión en estos son muy anchas ( $\sim 150$ - $250$  nm, FWHM), sin embargo esta deslocalización de carga y defectos en la cadena de los polímeros conjugados permiten inducirles polarizaciones de tal orden que presenten efectos ópticos no-lineales relevantes, tanto de segundo como de tercer orden [29-30]; de hecho son los polímeros conjugados los principales candidatos para sustituir a los elementos inorgánicos usados para estas funciones a pesar de su desventaja de tener

menor resistencia mecánica y térmica. Estas desventajas se han logrado solventar gradualmente con la incorporación de estos elementos orgánicos en matrices vítreas por preparación sol-gel, lo que ha permitido incrementar la estabilidad térmica y mecánica de los polímeros conjugados e incluso aumentar sus características no-lineales [31], brindándoles además un formato de estado-sólido más manipulable y deseable para diversas aplicaciones fotónicas. En cuanto a la óptica no-lineal de tercer orden se refiere, los polímeros conjugados presentan grandes valores de la susceptibilidad no-lineal  $\chi^{(3)}$ , usualmente del orden de  $10^{-10} \text{ esu}$  y en algunos materiales hasta de  $10^{-7} \text{ esu}$ , lo que los coloca como compuestos potenciales para futuros dispositivos ópticos, por ejemplo de almacenamiento y control de información [32-33].

### 2.3 Propiedades estructurales del Polifenilacetileno (PPA)

El Polifenilacetileno (PPA) es un polímero conjugado con estructura sencilla y fácilmente sintetizable por diversos métodos [34-36], la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  tiene una brecha energética (*band-gap*) entre 2.3 eV y 2.5 eV colocándola en un rango óptimo para aplicaciones ópticas, en estado puro es un aislante y dopado puede llegar a ser semiconductor, su estructura consiste en una cadena conjugada (polieno) de la cual penden grupos benceno (en este caso fenilenos), de acuerdo a la simetría de la posición de los fenilenos respecto a la cadena polimérica existen dos posibles estructuras reales del PPA [37], como se muestra en la siguiente figura:



**Figura 2.6:** Estructuras *Cis* y *Trans* del Polifenilacetileno. La longitud de los enlaces dobles es de 1.349 Å mientras que las de los sencillos de 1.479 Å [37].

La característica principal de este polímero es su resistencia a la oxidación tanto en humedad como en la atmósfera, derivada de los grupos fenileno, estos últimos también permiten su solubilidad en solventes orgánicos comunes facilitando su incorporación en diversas soluciones y reacciones. En cuanto a características ópticas se refiere, la emisión

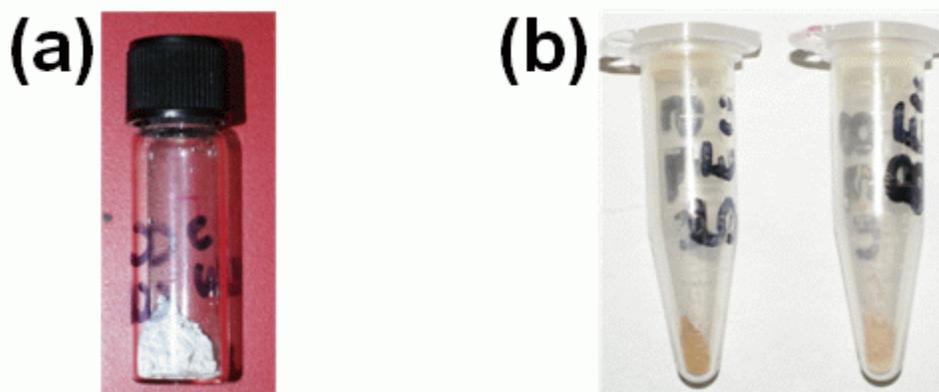
de este polímero al igual que en todos los polienos se origina de la combinación o interacción de dos estados emisores [38], uno con simetría par (*gerade*) y otro impar (*ungerade*), además de que el máximo depende fuertemente de la polaridad del solvente. En el caso del *PPA* la emisión comienza en los 300 nm y se corta aproximadamente en 600 nm, el máximo de la emisión varía alrededor de 400 nm y puede llegar hasta los 600 nm [39]. La estructura de este polímero puede identificarse de los espectros de absorción y FTIR gracias a los trabajos realizados por **F. Cataldo** [36-37,40-41]; el polímero con carácter *cis* tiene un espectro de absorción en el cual aparece un máximo aproximadamente en 248 nm con otros dos picos u hombros en ~330 nm y ~390 nm, la banda de 248 nm se asocia únicamente al grupo fenileno mientras que las otras dos a la interacción entre estos y a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la cadena conjugada. La estructura *trans* tiene un máximo de absorción en 252 nm con un hombro cerca de los 345 nm, al igual que antes la longitud de onda más corta se asocia al fenileno mientras que la segunda, a la cadena conjugada. En ambas estructuras la cola de absorción se corta cerca de los 500 nm y además la intensidad de esta está ligada al grado de conjugación del polímero, mayor intensidad indica un grado de polimerización más alto. De manera general se puede decir que el polímero con mayor carácter *cisoides* absorbe a longitudes de onda más cortas que el *transoides* en los dos primeros picos.

En cuanto al espectro FTIR las bandas características del *PPA* aparecen en 3060, 2960, 1680, 1600, 1504, 1390, 850 y 760  $\text{cm}^{-1}$ . Si la estructura es mayormente *cisoides* la banda a 760  $\text{cm}^{-1}$  aparece como doblete en ~760  $\text{cm}^{-1}$  y ~740  $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración de bending del grupo *C-H* fuera del plano de la cadena mientras que en estructura *transoides* solo aparece el singlete a ~760  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de ~850  $\text{cm}^{-1}$  es característica de la cadena mientras que la de ~1390  $\text{cm}^{-1}$  hasta ~1680  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de enlaces C-C de la cadena y los anillos fenileno, las últimas dos bandas son asociadas al modo *stretching* en el plano del anillo del grupo C-H.

El *PPA* es muy estudiado en óptica no-lineal debido a los altos valores de susceptibilidad de tercer orden que puede llegar a alcanzar, los cuales oscilan en un orden de magnitud alrededor de  $10^{-10}$  *esu* (en formato de película delgada) [42]. La producción de efectos de ONL de tercer orden combinada con la solubilidad del polímero y su sencillez de preparación permiten a este ser una buena opción para ser usado como elemento en dispositivos ópticos (ya sea en sistemas co-ordinados metal-orgánicos como sistemas de soporte en sistemas anfitrión-huésped).

## 2.4 Propiedades generales del sistema híbrido $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :PPA

El material de estudio en esta tesis es el compuesto híbrido a base de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y PPA sintetizado en el IIM-UNAM por el grupo de la **Dra. Elizabeth Chavira Martínez**. Según la descripción otorgada por los colaboradores, la síntesis se llevó a cabo por reacción en estado sólido con el objetivo de que los átomos del óxido de Europio ocuparan posiciones intersticiales dentro del apilamiento de los grupos fenileno del polímero. La reacción en estado sólido es una reacción simple de difusión de materia estimulada por un aumento de temperatura en la que solo se deben combinar, a manera de mezcla, los dos materiales precursores para dar origen al híbrido correspondiente para después hornearse por un tiempo y temperatura determinadas [43]. Para la síntesis del material híbrido se usó  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99% de pureza) y Polifenilacetileno (sintetizado por el grupo del **Dr. Ernesto Rivera García** del IIM-UNAM, usando como precursor fenilacetileno). Ambos elementos fueron mezclados a diversas concentraciones en un mortero y posteriormente horneados durante 72 horas a una temperatura de  $180^\circ\text{C}$ . El resultado es un polvo de coloración amarillenta como se ilustra en la siguiente imagen:



**Figura 2.7:** Fotografías de los polvos de: **(a)** el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  con coloración blancuzca, y **(b)** algunos de los complejos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :PPA con 55 y 80% de contenido de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  donde se muestra la coloración amarillenta del producto obtenido. **NOTA:** La coloración del PPA puro es totalmente rojiza.

De acuerdo a las pruebas realizadas a este sistema híbrido, la incorporación del óxido metálico a base de *Eu* al PPA genera un aumento en la temperatura de descomposición del híbrido formado relativo al polímero en estado prístino (temperatura conocida como  $T_5$  a la cual se degrada ~5% del polímero), la cual es de  $260^\circ\text{C}$  para el PPA [44]. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para la degradación del sistema híbrido  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :PPA:

**Tabla 2.1:** Parámetro  $T_5$  del *PPA* respecto al aumento del porcentaje de peso de  $Eu_2O_3$  agregado a la mezcla del complejo  $Eu_2O_3:PPA$ .

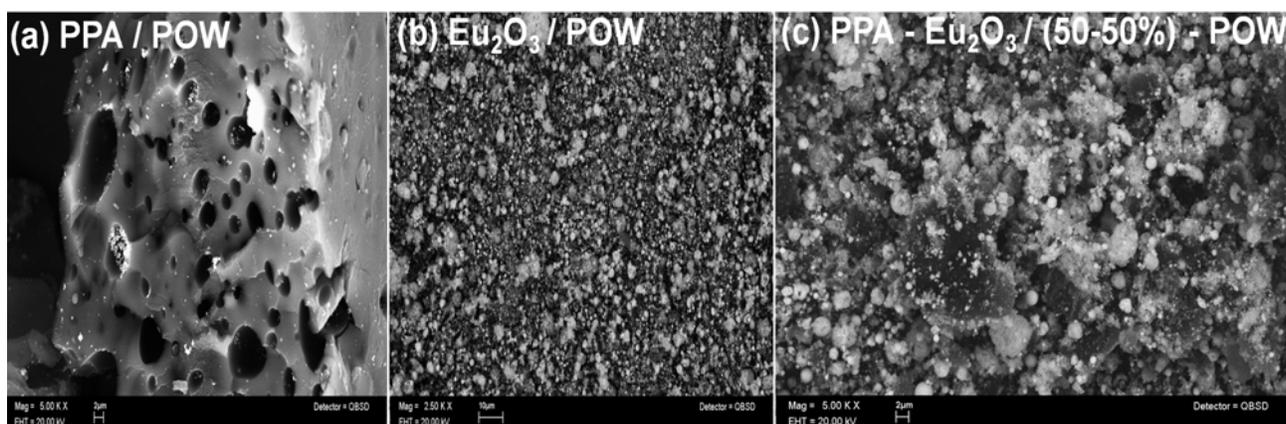
<b><math>Eu_2O_3</math> (% Peso)</b>	<b>Temperatura de degradación</b>
	<b><math>T_5</math> (°C)</b>
20	266
30	292
40	292
60	296
70	308
80	311

Las muestras obtenidas del material híbrido de  $Eu_2O_3:PPA$  para su caracterización óptica en formato sonogel híbrido fueron nombradas de acuerdo al porcentaje de peso del óxido de Europio contenido en la mezcla original de  $Eu_2O_3:PPA$ , esta nomenclatura se da en la siguiente tabla:

**Tabla 2.2:** Nomenclatura empleada en esta tesis para los compuestos híbridos a base de  $Eu_2O_3:PPA$ , con abreviación: **Eu-(n)**, n = 55, 60, 70, 80.

<b><math>Eu_2O_3</math> (% Peso)</b>	<b>PPA (% Peso)</b>	<b>Nombre del Compuesto</b>
55	45	Eu-(55)
60	40	Eu-(60)
70	30	Eu-(70)
80	20	Eu-(80)

En la [Fig. 2.8](#) se muestran imágenes de microscopía de barrido (SEM) de las muestras en polvo (POW) tanto del polímero puro *PPA*, del  $Eu_2O_3$  puro, así como del compuesto híbrido de  $Eu_2O_3:PPA$  (con proporciones 50-50%). Se aprecia una morfología regular tanto para el *PPA* como para el polvo de  $Eu_2O_3$ , con un tamaño de grano muy superior para el polímero que presenta una estructura semi-continua; por otro lado el  $Eu_2O_3$  muestra una distribución de tamaño de grano más homogéneo pero de menor tamaño. El compuesto híbrido presenta simultáneamente la distribución homogénea de las dos fases, indicando una óptima dispersión y difusión del  $Eu_2O_3$  dentro de la matriz del polímero *PPA* y la conformación de un material híbrido compuesto por sus dos fases.



**Figura 2.8:** Fotografías de: **(a)** polvo del polímero *PPA*, **(b)** polvo del  $Eu_2O_3$  en estado puro, y **(c)** polvo del compuesto híbrido  $Eu_2O_3:PPA$  con 50-50% de contenido en la mezcla precursora [44].

En base a lo descrito en el primer capítulo y las secciones anteriores del presente, se cuenta con los fundamentos esenciales acerca de la naturaleza de los materiales empleados para poder realizar las investigaciones planteadas en esta tesis, en la cual se realiza una caracterización óptica integral de estos compuestos híbridos debido a sus potenciales aplicaciones en luminiscencia, óptica lineal y no-lineal; estas propiedades se justifican con la posible transferencia de energía del *PPA* al ion  $Eu(III)$  ya que, en principio, la banda de emisión del polímero traslapa a toda la región de absorción del Europio. Por lo descrito acerca de la preparación del híbrido no se esperaría una transición del tipo Dexter sino mayormente Förster. De acuerdo a las tendencias actuales, el compuesto híbrido  $Eu_2O_3:PPA$  o  $Eu(n)$  puede ser incorporado en un matriz vítrea gracias a la solubilidad brindada a este sistema por parte del polímero *PPA*; de esta forma, este complejo puede ser utilizado en dispositivos que requieran efectos no-lineales de tercer orden, también derivados del *PPA* así como en aplicaciones de luminiscencia derivadas de los iones de Europio. Por tanto, los siguientes capítulos se centraran tanto en la preparación de nuevos materiales hibridados por medio de una ruta sol-gel (ruta sonogel libre de catalizadores) para dar origen a novedosos materiales híbridos inorgánico-inorgánico-orgánico (sistemas doblemente hibridados) en bulto a base del complejo  $Eu_2O_3:PPA$  y de  $SiO_2$  amorfo; así como en las diversas caracterizaciones y análisis espectroscópicos, de óptica lineal y no-lineal realizados a estos sistemas sonogel dopados para determinar así sus propiedades estructurales, luminiscentes y de ONL. Estos estudios se llevan a cabo tanto en soluciones del complejo  $Eu_2O_3:PPA$  en el solvente THF, como en los sistemas vítreos hibridados donde se han dispersado los polvos del complejo  $Eu_2O_3:PPA$  con el fin de comparar las características fotofísicas y cambios estructurales sufridos por el  $Eu_2O_3:PPA$  al transitar del polvo a las fases líquida (en THF) y sólida (sonogel dopado).

# Capítulo 3

## Preparación de materiales híbridos a base de $(\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}):\text{SiO}_2$ vía la ruta sonogel

*En el presente capítulo se describirá el método sol-gel activado por reacciones sonoquímicas y las razones por las cuales esta ruta de síntesis es propicia para la incorporación del compuesto  $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}$  en estructuras vítreas a base de  $\text{SiO}_2$ . De esta manera es posible obtener materiales híbridos en estado sólido del tipo inorgánico-orgánico-inorgánico a base de  $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}:\text{SiO}_2$ . Aunque el método sonogel ha sido usado desde que se propuso a mediados de los años 80's, la ruta de preparación aquí implementada tiene la novedad de que la síntesis de matrices vítreas se desarrolla sin el empleo de catalizadores orgánicos o inorgánicos que pueden introducir impurezas en el producto final. De esta forma, los materiales vítreos obtenidos por la vía sonogel libre de catalizadores presentan una alta pureza tanto óptica como química, permitiéndole a estos materiales ser potencialmente implementados en diversas aplicaciones fotónicas. Cabe mencionar que este proceso fue desarrollado en años recientes en los laboratorios del **CCADET-UNAM** y ha sido implementado con éxito en la fabricación de diversos sistemas híbridos con funciones ópticas.*

---

### ***3.1 Antecedentes de la metodología sol-gel en la preparación de materiales híbridos***

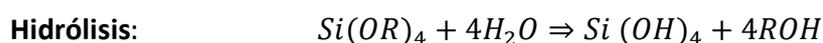
El método sol-gel ha generado grandes contribuciones a la preparación de materiales híbridos gracias a que este permite la fabricación de matrices vítreas a temperatura ambiente, lo que ha ampliado el rango de materiales con que estas pueden ser dopadas, incluyendo diversos compuestos orgánicos, polímeros funcionalizados, puntos cuánticos y

otros elementos térmicamente inestables. Otras ventajas son la facilidad que ofrece para su dopaje, diseño de forma, creación de vidrios mixtos, etc. Todas esas ventajas en el procesamiento y fabricación de materiales ha permitido la generación de nuevos materiales híbridos con usos en ámbitos de la biología, medicina, óptica, electrónica, farmacológica, etc. [1-2]. En el presente trabajo de tesis se busca concretar la fabricación de matrices vítreas en formato de bulto, con geometría y dopaje controlables, implementando para esto el agente dopante de  $Eu_2O_3:PPA$  (o compuestos  $Eu-(n)$  en polvo) para la preparación de un híbrido en estado sólido que permita conservar las características luminiscentes del compuesto dopante y que sea posible su caracterización como un material con efectos de óptica no-lineal de tercer orden.

El método sol-gel consiste en términos generales en la creación de un sólido amorfo o vidrio con enlaces  $M-O-M$ , donde  $M$  es un átomo metálico y  $O$  uno de oxígeno, a través de la polimerización de dichas moléculas en una suspensión coloidal previamente formada por un proceso de hidrólisis entre un alcóxido y agua. Durante este proceso existe una primera etapa en estado líquido (fase sol), seguida por la formación de una fase gel y finalmente su condensación y polimerización por medio de un proceso de deshidratación o secado, donde los remanentes de agua, solventes orgánicos y/o catalizadores son totalmente o parcialmente evaporados. El producto final es una estructura sólida vítrea, donde los átomos metálicos  $M$  que son usualmente implementados en la fabricación de estas matrices son: Silicio (Si), Titanio (Ti), Aluminio (Al) y Zirconio (Zr). A continuación se describe con más detalle la metodología normalmente implementada en el proceso sol-gel para la fabricación de este tipo de materiales:

**(1) Mezcla y solución:** En esta etapa inicial del proceso sol-gel se mezclan los reactivos precursores para generar las moléculas con estequiometría  $M-O-M$ ; los materiales adecuados para la obtención de los átomos metálicos son metales alcóxidos cuya estructura es  $M(OR)_n$ , siendo  $R$  un radical. Como en este proyecto se preparó una matriz a base de silicio, se considera  $M = Si$  con lo cual se mostraran a continuación las reacciones químicas respectivas en un proceso sol-gel estándar a base de este átomo.

Primeramente, dado que el alcóxido líquido reacciona de manera natural con el agua, pero al no ser este miscible con ella, es necesario usar un solvente común (usualmente de tipo alcohol) para inducir su reacción e iniciar así el proceso de hidrólisis y la subsecuente policondensación, los cuales ocurren químicamente de la siguiente forma:

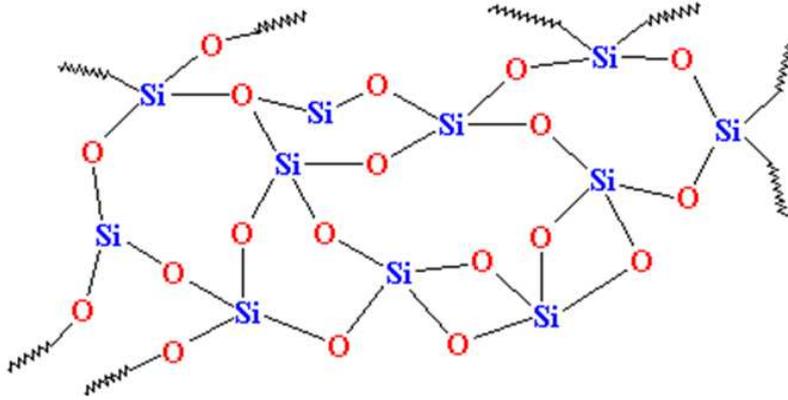


Las dos reacciones ocurren simultáneamente y dan como resultado una solución coloidal con partículas de entre 1 y 2 nm, estas partículas consisten en oligómeros y polímeros formados durante la policondensación. Este proceso puede ser acelerado usando agentes catalizadores, los cuales afectaran la densidad, eficiencia, tiempo de polimerización y uniformidad final del material durante el proceso de gelación [3].

**(2) Gelación:** En este paso las partículas de la solución comienzan a condensarse influenciadas por las fuerzas débiles entre estas (del tipo **Van der Waals** o **Coulombianas**), para formar los enlaces de la red vítrea hasta convertirse en un sólido con porosidad que puede contener parte del líquido remanente producido durante los procesos de hidrólisis y policondensación, como son  $H_2O$ , moléculas con el grupo hidroxilo  $OH$  o bien precursores químicos que no alcanzaron a reaccionar. Aquí los catalizadores tendrán influencia en la estructura debido a la velocidad de condensación, por ejemplo si la reacción es lenta se dará lugar a la condensación de partículas más grandes que formaran un agregado de polímeros, pero si la reacción es rápida se formaran agregados más dispersos de partículas más pequeñas que los polímeros, por lo que la primera reacción generara una estructura más densa que la segunda [3].

**(3) Envejecimiento y Secado:** Una vez iniciada la formación de la red vítrea y debido a la mayor interconexión entre las moléculas, esta encoge y expulsa irreversiblemente el líquido dentro de los poros. La vaporización del líquido y la formación completa de enlaces O-Si-O conlleva al endurecimiento del gel, la vaporización puede darse lentamente a temperatura ambiente o bien ser acelerada con un tratamiento térmico controlado. Durante el secado la fase solida puede sufrir fracturas debido a la presión ejercida en la interfaz liquido-vapor, complicando la producción de materiales en bulto y con geometría controlada. Los parámetros usualmente estudiados para mejorar la efectividad de la producción de monolitos son el tiempo de secado, el pH de la solución y tiempo de gelación ya que se cree que son los que más influencia tienen en la aparición de las fracturas del vidrio derivado del sol-gel [4-5].

El producto final del proceso sol-gel es un sólido amorfo con porosidad variable cuyo radio cumple con una distribución Gaussiana, el radio máximo puede llegar a ser desde 2 nm hasta 80 nm, dependiendo de las condiciones de preparación como temperatura, tiempo de secado o de los mismos precursores químicos usados [3]. Las propiedades químicas y físicas de los vidrios preparados por sol-gel no varían a las de un vidrio común preparado por métodos de fundición (ver estructura general de un vidrio a base de  $SiO_2$  en la Fig. 3.1).



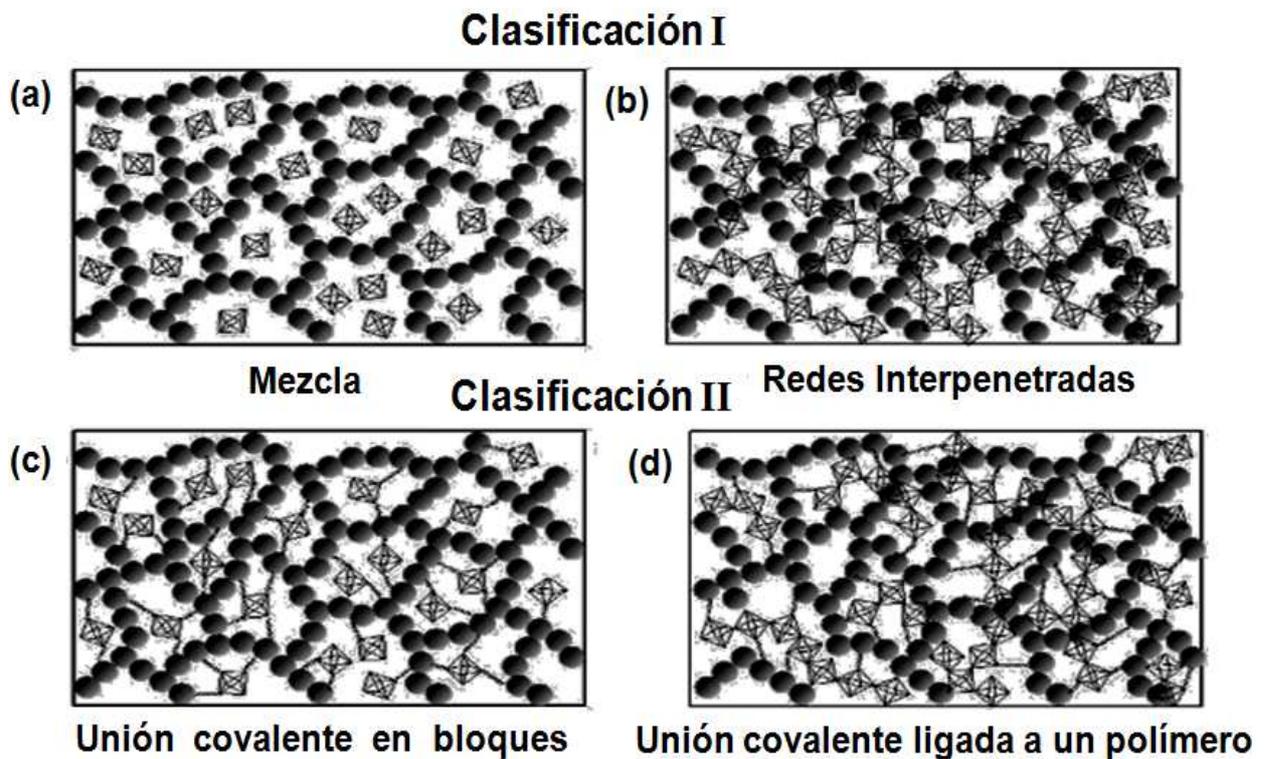
**Figura3.1:** Esquematación química de una red vítrea amorfa formada por moléculas de  $SiO_2$  [6].

Como se ha mencionado la técnica sol-gel permite facilidad para realizar procesos de dopaje, lo cual puede llevarse a cabo efectivamente durante la fase sol líquida, ya que en ese momento el dopante tiene tiempo suficiente para difundirse durante el proceso de gelación e incorporarse dentro de la red vítrea en formación; existen diversos diseños para generar un compuesto híbrido deseado, ya sea una matriz polimérica intercalada o enlazada con la misma matriz de  $SiO_2$ , vidrios con diferentes componentes metálicos, moléculas orgánicas, moléculas funcionalizados, etc., los materiales híbridos se clasifican en general, en las siguientes dos clases [2]:

**a) Materiales Híbridos Clase I:** En estos, el dopante se encuentra simplemente atrapado en los poros de la matriz sin ningún tipo de enlace común al sistema anfitrión-huésped, solo existen interacciones débiles del tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno o Coulombianas entre las paredes de la matriz y las moléculas del dopante. Estas interacciones dependerán también de la densidad de la matriz vítrea y del dopante empleado.

**b) Materiales Híbridos Clase II:** Las moléculas dopantes (huésped) se enlazan químicamente con la red de la matriz vítrea (anfitrión) por medio de enlaces covalentes.

La Fig. 3.2 esquematiza algunos de los principales tipos de materiales pertenecientes a las dos clases de sistemas híbridos. En el caso del compuesto híbrido de  $Eu_2O_3:PPA$ , se presume un material híbrido de clase I con encapsulamiento de las moléculas de óxido de Europio dentro de la red del polímero  $PPA$ , correspondiendo a una mezcla de estos dos compuestos para formar un sistema híbrido simple, lo cual es consistente para materiales obtenidos por la ruta sintética de estado sólido donde se promueve la nucleación de un sistema híbrido por medio de la difusión de uno de los componentes dentro del otro con la acción de efectos puramente térmicos. Como se muestra en la imagen SEM de la Fig. 2.8/c, esto es consistente con la dispersión homogénea observada para el  $Eu_2O_3$  en la red del polímero  $PPA$ .



**Figura 3.2:** Esquematización de los posibles arreglos moleculares que dan origen a sistemas híbridos bifásicos (dos componentes): **(a)** Material híbrido Clase I: Mezcla, **(b)** Material híbrido Clase I: Redes interpenetradas, **(c)** Material híbrido Clase II: Mezcla con enlaces covalentes, **(d)** Material híbrido Clase II: Redes interpenetradas con enlaces covalentes [1].

La ventajas que presenta el método sol-gel en la preparación de sistemas híbridos con propiedades luminiscentes y de óptica no-lineal, como es requerido en este trabajo son: La matriz vítrea confina las moléculas del dopante en sus poros dando un efecto de “jaula” que atenúa las transiciones vibratorias del polímero dando mayor eficiencia a las transiciones fotoluminiscentes; además, las moléculas pueden interactuar por los mecanismos no-radiativos Förster y Dexter incrementando la eficiencia de emisión, la mayor transferencia de energía es cuando se logran híbridos Clase II pues así la matriz anfitriona transfiere también energía con el mecanismo Dexter. Algunas moléculas luminiscentes como la familia de los lantánidos tienden a degradarse con prolongadas exposiciones a radiación UV, por lo que la técnica sol-gel se ha usado en años recientes para conservar el espectro de emisión de estas (debido a la transparencia del vidrio dentro del rango visible), y a la vez aumentar su estabilidad térmica y mecánica dado que la matriz vítrea absorbe fuertemente en el ultravioleta. Por otro lado, la maleabilidad que ofrece la tecnología sol-gel permite crear múltiples formatos de diseño como películas, fibras y monolitos, ampliamente requeridos en aplicaciones fotónicas [7]. Se puede mencionar también que los materiales orgánicos que contienen enlaces  $\pi$  son el principal

competidor para los dispositivos inorgánicos usualmente requeridos para efectos de óptica no-lineal, la producción de los primeros es más barata y su flexibilidad de diseño más amplia, pero su poca estabilidad mecánica y térmica los hace poco factibles para su uso comercial. Sin embargo, gracias a la incorporación de estos compuestos como especies dopantes en matrices sol-gel ha ayudado a mejorar su resistencia a la degradación [8].

### ***3.2 Preparación de sonogeles de SiO<sub>2</sub> dopados con los complejos de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA: Sistemas híbridos inorgánico-orgánico-inorgánico (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:PPA):SiO<sub>2</sub>***

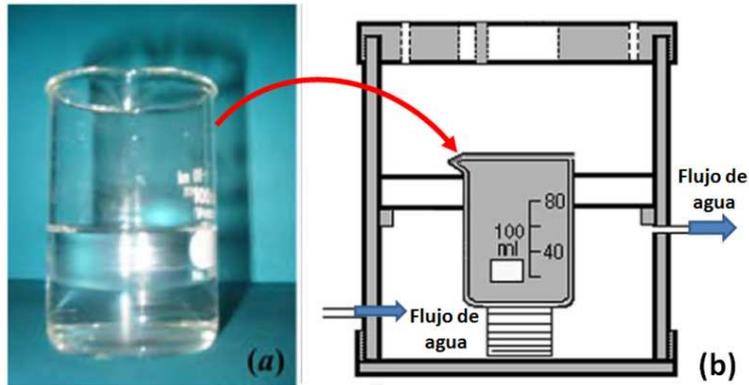
En los párrafos anteriores fue expuesto el método sol-gel en general, así como sus ventajas en la fabricación de materiales híbridos, esta introducción fue necesaria para tomar el siguiente punto encaminado a este proyecto, el cual es la creación de un sistema híbrido mediante la técnica sonogel libre de catalizadores. El método sonogel permite las mismas ventajas que el sol-gel tradicional y las reacciones químicas son, en principio, las mismas, excepto que la preparación no requiere de un solvente para iniciar la hidrólisis pues la mezcla agua-alcóxido se somete a pulsos de radiación ultrasónica que la inducen a través de procesos de cavitación acústica. La dosis de ultrasonido también sirve como proceso homogeneizador a la mezcla pues la estructura de los sonogeles está comprobada con una distribución de radios menor en comparación a los sol-geles lo que permite también tener una mejor distribución de dopantes, logrando así un material más uniforme, además la ausencia de solventes y catalizadores ácidos o básicos produce geles de mayor pureza óptica y química, dándole al vidrio generado una mayor transparencia al mismo tiempo que lo vuelve aun mas inerte [9].

La cavitación acústica es un fenómeno que ocurre en los fluidos cuando en este se transportan ondas ultrasónicas las cuales oscilan entre 15 KHz y 10 MHz. Como es bien sabido el transporte de ondas en fluidos genera zonas de alta y baja presión, en la cavitación se crean burbujas en las zonas de baja presión que con cada aplicación de energía sónica van aumentando su tamaño hasta alcanzar un punto crítico en el cual la burbuja implosiona, la compresión del gas es más rápida que la transferencia de calor por lo que se produce en la región de implosión un calentamiento local y de corta duración que puede llegar hasta los 5000°C, además de presiones de ~500 atmosferas [10]. La dinámica de estas burbujas se encuentra en las ecuaciones de **Rayleigh-Plesset** [11]. Es con estas presiones y temperaturas que la cavitación es usada para catálisis, hidrólisis y otros procesos sonoquímicos [10]. Es importante recalcar que lo que induce una reacción

química en la cavitación son las condiciones extremas de presión y temperatura y no el acoplamiento entre distancia intermolecular y el campo acústico, pues podría pensarse que el paso de las ondas es lo que provoca la ruptura de las moléculas, lo cual no es así pues basta observar que las longitudes de onda del ultrasonido se encuentran entre 0.1 cm y 0.001 cm, lo que obviamente no es del orden molecular.

El método fue llevado a cabo inicialmente por **Tarasevich** a mediados de los 80's [12], y fue posteriormente desarrollado y usado por varios grupos de investigadores [13-16], en estos estudios se tenía la creencia de que no ocurría gelación si no se usaba agua acidificada. En el año 2006 el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM se desarrolló un proceso sonogel para la síntesis de vidrios de  $SiO_2$  en el que se evidencia la producción de sonogeles de alta pureza usando únicamente agua neutra (tri-distilada) y TEOS, este proceso ya bien establecido ha sido utilizado en forma creciente por el grupo de óptica no-lineal del CCADET-UNAM para la fabricación de diversos materiales híbridos orgánico-inorgánicos o inorgánico-inorgánicos con diversas funciones ópticas (incluyendo fotoluminiscencia y óptica no-lineal) [17-20]. La metodología con que se produjo el sonogel en formato de bulto y con geometría cilíndrica durante esta tesis está basado en dicho desarrollo, así como el proceso de dopaje de estos con el complejo  $Eu_2O_3:PPA$ . Los detalles del proceso de fabricación de los sistemas híbridos aquí desarrollados son explicados en los siguientes pasos:

**(1) Mezcla de precursores e irradiación ultrasónica:** Como precursores de la reacción sonoquímica se utilizan solamente el alcóxido **Tetraetilortosilicato (TEOS)**, provisto por Fluka, 99% de pureza, con formula  $Si(OC_4H_9)_4$  y **agua tri-distilada** para mayor pureza. Ambos se mezclan en un recipiente de Pyrex a razones proporcionales en volumen de 25 mL de TEOS y 25 mL de  $H_2O$ , debido a su inmiscibilidad se crea una frontera o interfase apreciable entre los dos líquidos, permaneciendo el alcóxido sobre el agua (Fig. 3.3/a). El recipiente (vaso de precipitado con capacidad de 100 mL) con los reactivos depositados se coloca dentro de un reactor cuyo diseño (ver Fig. 3.3/b) consiste en un vaso cilíndrico con una cavidad para el recipiente y un espacio entre sus paredes internas y externas donde puede circular continuamente agua para el enfriamiento externo del sistema y el subsecuente control de la temperatura de reacción interna, lo cual es necesario para evitar un sobrecalentamiento durante la intensa irradiación ultrasónica (IU) o proceso de sonólisis.



**Figura 3.3:** (a) Mezcla de los reactivos precursores de sonogel libre de catalizadores: TEOS y agua tri-distilada. (b) Estructura del reactor plástico que sirve como contenedor de la mezcla y sistema de refrigeración durante la irradiación acústica.

El reactor es puesto además dentro de una cámara refrigerante (baño térmico), la cámara contiene agua que debe enfriarse hasta una temperatura de  $\sim 1^{\circ}\text{C}$  antes de introducir el reactor, una vez dentro se inserta una manguera en uno de los orificios del reactor la cual se encargara de hacer fluir agua dentro y fuera del reactor por medio del encendido de una bomba. Antes de comenzar con la irradiación ultrasónica se espera aproximadamente 15 min. para que se homogenice la temperatura de los reactivos. La Fig. 3.4 muestra una fotografía con la vista general del dispositivo experimental.

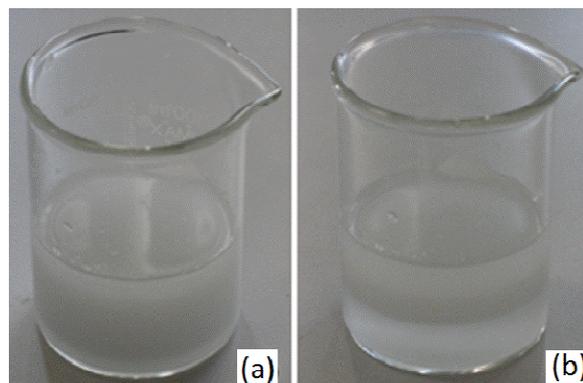


**Figura 3.4:** Vista general del dispositivo experimental para realizar procesos de sonólisis para sintetizar matrices vítreas de  $\text{SiO}_2$  vía la ruta sonogel.

Una vez alcanzadas las condiciones arriba señaladas se procede a la aplicación dosificada de la radiación acústica usando un equipo Cole Palmer *Ultrasonic Homogenizer CPX-600* trabajando a una frecuencia de 20 KHz; para esto se coloca su punta cilíndrica (1.25 cm de

diámetro) del equipo en la frontera/interfase entre el H<sub>2</sub>O y el TEOS, la irradiación se programa a una potencia de 180 Watts y una alternancia entre periodos de irradiación y de silencio (no irradiación) de 5 seg. durante 180 min., es decir, la radiación efectiva será de 90 minutos a una densidad de potencia efectiva del orden de 3.2 W cm<sup>-3</sup>.

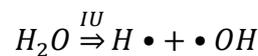
Una vez terminado el proceso de sonólisis se extrae el recipiente del reactor y se coloca en una bolsa de plástico cerrada y esterilizada para que no entre impureza alguna al producto obtenido. El producto de la reacción sonoquímica que se obtiene inmediatamente después del proceso de sonólisis es una suspensión turbia blancuzca (Fig. 3.5/a) que al ser dejada en reposo por aproximadamente 24 horas se divide claramente en dos fases (Fig. 3.5/b), en el fondo del recipiente se encuentra un líquido semi-transparente y sobre este un líquido más viscoso y grisáceo, el primero corresponde a los precursores químicos que alcanzaron a reaccionar vía procesos sonoquímicos, es decir, es la suspensión coloidal OH-TEOS usualmente obtenida en procesos sol-gel (la cual llamaremos sono-solución o TEOS-hidrolizado). Esta suspensión es justamente la que da lugar al proceso de gelación y a la formación de una red vítrea de SiO<sub>2</sub>. La fase que no alcanzó a reaccionar contiene algunos alcoholes como el etanol producido durante la hidrólisis, agua y TEOS que no alcanzó a reaccionar (o hidrolizarse) [18], esta mezcla de líquidos es removida y eliminada para extraer solamente la sono-solución del recipiente y ser usada de acuerdo al formato de vidrio que se requiera obtener vertiéndola en moldes adecuados. Para obtener monolitos de alta pureza se deja secar el OH-TEOS en contenedores o moldes de Teflón a temperatura ambiente, no sin antes ser cubiertos para evitar nuevamente la incorporación de impurezas del ambiente en esta suspensión. El proceso de secado de estos sonogel es lento, justamente debido a la ausencia de catalizadores y tarda de 3 a 4 semanas en condiciones de laboratorio a temperatura ambiente, después de las cuales una matriz vítrea de alta pureza es obtenida.



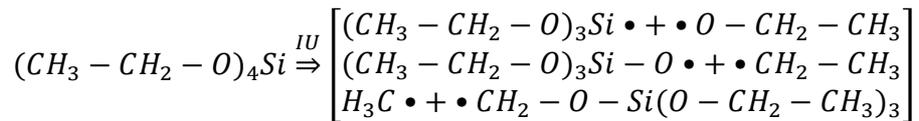
**Figura 3.5:** (a) Producto obtenido inmediatamente después del proceso de sonólisis aplicado a los reactivos TEOS/H<sub>2</sub>O. (b) Transcurridas ~24 horas, se da una separación de fases, donde la fase precipitada contiene la suspensión coloidal que dará lugar a la formación del sonogel (OH-TEOS), mientras que la fase superior es el material que no alcanzó a reaccionar y es desechado.

De acuerdo al análisis realizado por el equipo que desarrollo el método, la producción de los grupos radicales que darán lugar a la hidrólisis y a la policondensación solo se realiza durante los intervalos de irradiación, mientras que durante la ausencia de esta, el principal fenómeno que tiene lugar es la recombinación de estos grupos. Durante los periodos de irradiación se propicia la formación de especies oligoméricas, es decir, no se producen cadenas poliméricas por lo que la gelación se da solamente después de terminada la dosis total de irradiación ultrasónica. Los mecanismos propuestos de reacción durante la acción de irradiación ultrasónica (IU) o proceso de sonólisis son los siguientes [18]:

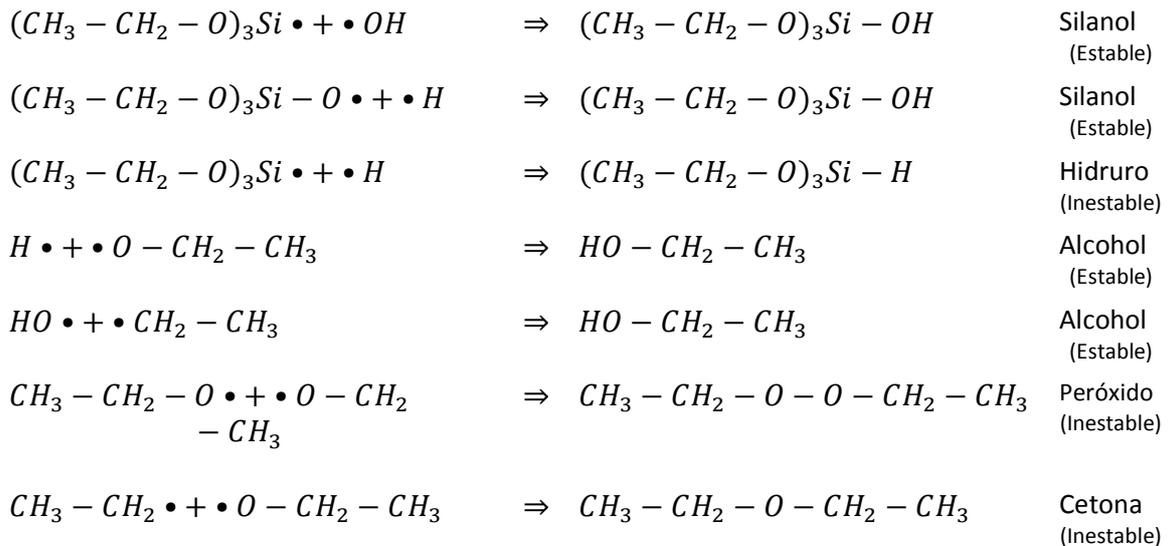
Para el H<sub>2</sub>O:



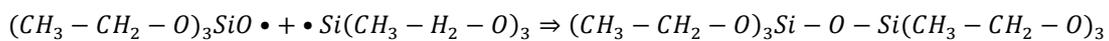
Para el TEOS (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>4</sub>Si, después de la irradiación surgen tres posibles productos:



Asumiendo la formación de los anteriores radicales (tanto los obtenidos a partir del H<sub>2</sub>O como del TEOS), sus posibles combinaciones o recombinación durante los periodos de silencio podrán formar las siguientes moléculas (con mayor o menor grado de estabilidad química):



Los elementos inestables derivados de los procesos químicos anteriores decaen rápidamente o bien se recombinan para dar origen a alguno de los elementos estables (silanoles), siendo estos últimos los de interés en la reacción sonogel, pues son los que usualmente aparecen en el proceso de hidrolización del TEOS con el empleo de catalizadores en rutas de síntesis sol-gel tradicionales. Otros productos estables intermedios como alcoholes se evaporan rápidamente durante el prolongado proceso de irradiación. Una vez formados las especies silanol estas también reaccionaron a la sonólisis rompiendo los grupos hidroxilo *OH* dando como resultado la condensación de especies oligoméricas de la siguiente forma:



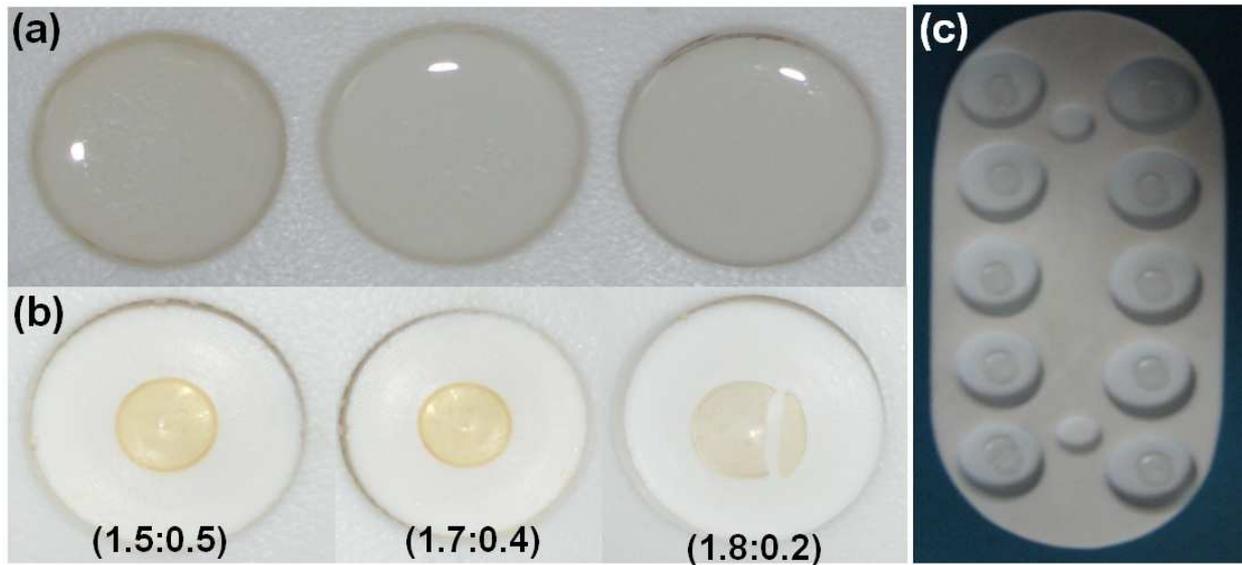
**(2) Dopaje y Secado:** Una vez obtenida la sono-solución OH-TEOS, se puede proceder al proceso de dopaje para la manufactura final de monolitos vítreos dopados con diversas moléculas, en nuestro caso con los complejos de  $Eu_2O_3:PPA$  preparados a distintas proporciones de los sistemas  $Eu-(n)$ ,  $n = 55, 60, 70, 80\%$ . Para esto, es primeramente necesario disolver cada una de estos compuestos en un solvente orgánico afín al OH-TEOS, por lo cual se escogió el Tetrahidrofurano (abreviado THF y con fórmula  $C_4H_8O$ ), preparando así las soluciones mostradas en la siguiente tabla:

**Tabla 3.1:** Peso de los compuestos  $Eu-(n)$  (o  $Eu_2O_3:PPA$ ) implementados en la preparación de las soluciones dopantes a base de THF.

Nombre del Compuesto	Cantidad de Compuesto (mg)	Cantidad de THF (mL)
Eu-55	2.99	5.5
Eu-60	3.44	5.5
Eu-70	3.01	5.5
Eu-80	3.19	5.5

Estas soluciones (dentro de frascos) fueron homogeneizadas irradiándolas dentro de un baño ultrasonido durante 15 seg. Es de notar que la solvencia en THF de los compuestos  $Eu-(n)$  es posible solo gracias a las propiedades del polímero *PPA*, esta solvencia fue notada inmediatamente ya que la solución no mostro precipitación alguna. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el THF fue seleccionado para la realización del dopaje de la fase sol líquida ya que este solvente es miscible con los productos de la sonólisis (OH-TEOS), por lo que esto mejora la difusión del agente dopante permitiéndole una incorporación más uniforme dentro de la matriz vítrea en proceso de formación.

Para analizar las propiedades de los sonogel dopados con el compuesto  $Eu_2O_3:PPA$  diversos materiales sonogel híbridos fueron preparados a diversas razones de dopaje para una misma solución de  $Eu-(n)/THF$ , la razón de dopaje en volumen se denotara como OH-TEOS (mL): $Eu-(n)/THF$  (mL). El dopaje se realizo con una pipeta de precisión (mL) con la cual se vertió dentro de moldes cilíndricos (maquinados en una plancha de Teflón) con dimensiones de una pulgada de diámetro y 2 mL de volumen (ver Fig. 3.6/a) diversas cantidades de OH-TEOS y de la solución dopante  $Eu-(n)/THF$ . Específicamente los materiales sonogel híbridos se prepararon con las siguientes proporciones de los precursores TEOS: $Eu-(n)/THF$ : (1.5:0.5), (1.7:0.3) y (1.8:0.2) mL, vertiendo primero el volumen correspondiente al OH-TEOS y después el del  $Eu-(n)/THF$ . También se preparó una muestra de sonogel pura a (2.0:0.0) mL o muestra de control no-dopada para efectos de comparación y referencia espectroscópica. Terminado esto, se taparon las planchas de Teflón con una tapa plástica y se aislaron en un ambiente oscuro, sin humedad y a temperatura ambiente para evitar así cambios de atmósfera y contaminación ambiental durante el prolongado proceso de gelación y secado de las muestras. Este proceso de dopaje se realizo para cada uno de los complejos de Europio  $Eu-(n)$  ( $n = 55, 60, 70, 80$ ) a cada una de las razones de dopaje mencionadas, después de cuatro semanas la fase sol dopada del sonogel había condensado y secado, obteniéndose así monolitos híbridos a base de  $Eu_2O_3:PPA:SiO_2$  en forma de pastillas cilíndricas. En realidad se obtuvieron algunos monolitos con geometría controlable (eficiencia de 30-40%), la otra parte de las muestras obtenidas estaban parcialmente fragmentadas, aun así se formaron pedazos suficientemente grandes para ser usados en caracterizaciones espectroscópicas. Lo más importante es el hecho que efectivamente se pudieron obtener vidrios dopados con el complejo de  $Eu$  bajo estudio, varios con geometría controlable y todos con buenas propiedades mecánicas y dopaje uniformemente distribuido y controlado dentro de la red vítrea. El aspecto de estos monolitos es semi-transparente, a simple vista se aprecia una coloración amarillenta y unifórmeme lo que indica una buena distribución del dopante (ver Fig. 3.6/b), algunas muestras de sonogel puros se muestran también en la Fig. 3.6/c, estas últimas tienen una superficie de área específica (área superficial neta de los poros contenidos en la matriz de  $SiO_2$ ) de  $\sim 538 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (medida por la técnica BET [18]), lo cual indica alto volumen de la porosidad intrínseca que es propicia para la fabricación de sistemas híbridos con el sonogel desarrollado [18].

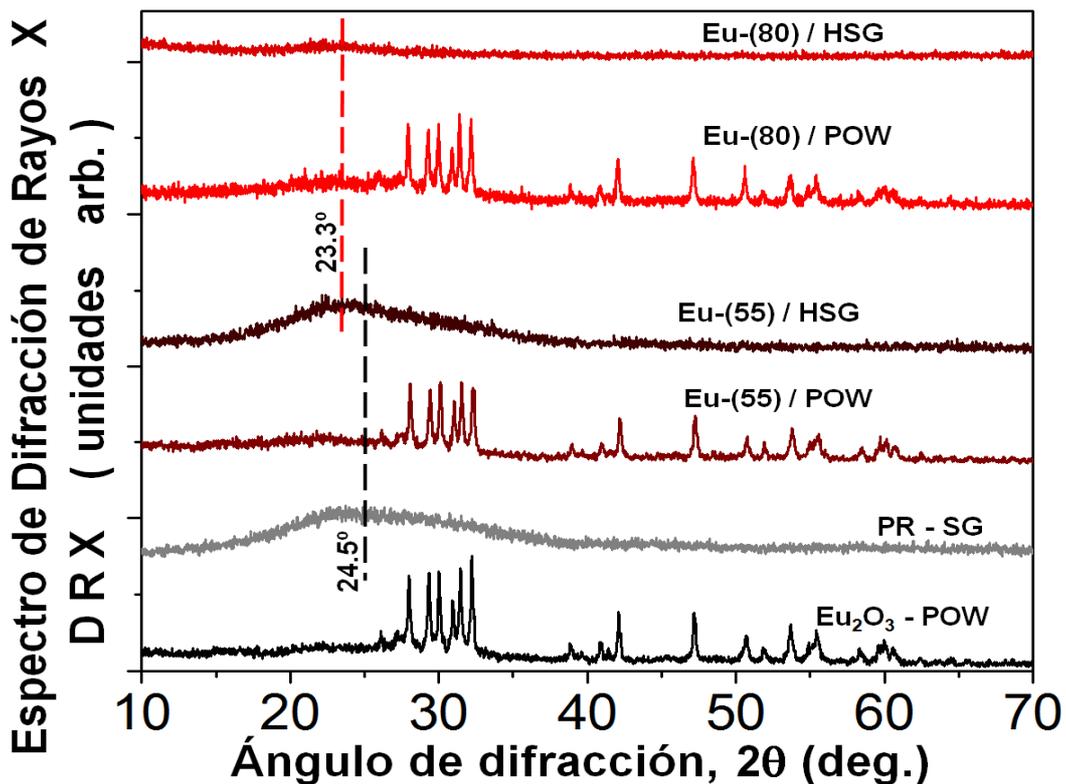


**Figura 3.6:** (a) Soluciones precursoras de sonogeles híbridos a base de OH-TEOS +  $Eu-(n)$ /THF vertidas en moldes cilíndricos de Teflón, (b) Monolitos sonogel dopados a diferentes razones de  $Eu-(n)$ , (c) Muestras de sonogeles puros usados como referencia. Tanto en las muestras híbridas (b) y puras (c) se aprecia una obvia reducción en el volumen de los monolitos obtenidos respecto a la solución inicial mostrada en (a) debido al proceso de condensación y secado.

Como parte del análisis estructural de las muestras obtenidas, se muestra en la Fig. 3.7 un estudio comparativo de espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) de algunos de los monolitos sonogel dopados, del sonogel puro de referencia (PR-SG), de algunos de los compuestos en polvo (POW) de  $Eu_2O_3:PPA$  o  $Eu-(n)$ , así como del  $Eu_2O_3$  puro (presentado en polvo). Los experimentos se llevaron a cabo por la técnica  $\theta-2\theta$  con un difractómetro XRD-**Brucker D8** (Instituto de Investigación en Materiales, IIM-UNAM) usando como fuente de radiación la línea a  $\lambda = 0.15405$  nm de una fuente de  $Cu K\alpha_1$ .

Se puede observar que el espectro del  $Eu_2O_3$  puro presenta picos en 27.96, 29.40, 30.36, 30.86, 31.43, 32.26, 38.82, 40.94, 42.08, 47.16, 50.48, 51.84, 53.7, 55.34, 58.38 y  $60^\circ$  lo que indica una estructura cristalina monoclinica centrada con ángulos de 90 y  $100.03^\circ$  [21-22]. La sola aparición de estos picos en el espectro de los polvos  $Eu-(55)$  y  $Eu-(80)$  muestra la correcta inclusión del óxido de Europio dentro la matriz del polímero PPA y la formación del híbrido respectivo  $Eu-(n)$ ; además, indica también la subsistencia de la cristalinidad del  $Eu_2O_3$  dentro de esta matriz polimérica lo que corrobora en cierta medida la naturaleza de este material híbrido clasificado como del tipo I (en los demás compuestos  $Eu-(n)$  se aprecian de igual forma estos picos de difracción, no se muestran todas las mediciones por sencillez en la figura). Por otro lado, se observa que el espectro del sonogel puro muestra una envolvente ancha correspondiente a un sistema altamente amorfo, con un máximo central a  $\sim 24.5^\circ$  que es característico de la fase amorfa del óxido de silicio [18].

Por otro lado, los espectros de los sonogel dopados (HSG) con los compuestos  $Eu(n)$  muestran análogamente su carácter amorfo, donde la cristalinidad del  $Eu_2O_3$  ha sido, al parecer, total o parcialmente eliminada (de cualquier modo reducida considerablemente y no detectada dentro de la resolución del equipo de DRX), lo anterior debido probablemente a una interacción química entre el  $SiO_2$  y el  $Eu_2O_3$  o bien a una reducción del ion de  $Eu$ , esto será discutido con más detalle por medio de medidas espectroscópicas como se verá en el siguiente capítulo. Sin embargo, es importante también hacer notar que para los sonogel híbridos la curva envolvente de la estructura amorfa presenta un corrimiento del máximo hacia  $\sim 23.3^\circ$ , lo que indica un cambio estructural de largo alcance sufrido por la inclusión del agente dopante  $Eu(n)$  en la matriz de  $SiO_2$ . Lo anterior aunado al hecho de que la intensidad de la curva de DRX disminuye al aumentar la cantidad de óxido de Europio dentro del compuesto  $Eu_2O_3:PPA$ , confirman también la inclusión del dopante en los monolitos sonogel desarrollados, pero apuntan también a la posible formación de un sistema híbrido inorgánico-inorgánico-orgánico trifásico del tipo  $Eu_2O_3:PPA:SiO_2$  y de clase II con posibles interacciones químicas, donde al parecer el  $Eu_2O_3$  es el agente que provoca reacción con la matriz de  $SiO_2$ .

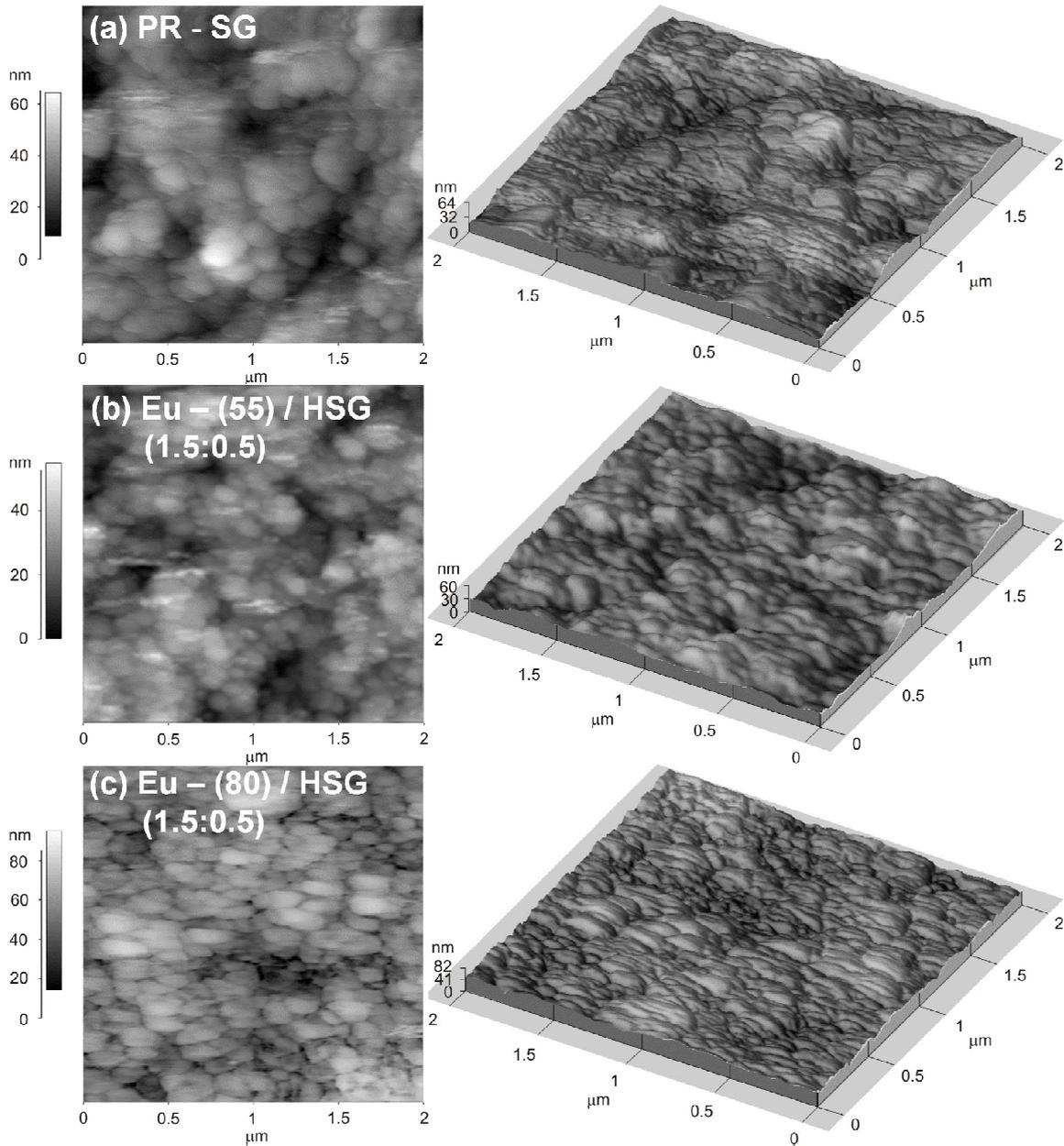


**Figura 3.7:** Espectro 1D de difracción de rayos X (DRX) de las muestras prístinas en polvo (POW) de  $Eu_2O_3$ , de algunos compuestos  $Eu(n)$ , del sonogel puro de referencia (PR-SG) y de los sistemas sonogel hibridados (HSG) obtenidos a partir de monolitos altamente dopados a razón de (1.5:0.5) para  $Eu(55)$  y  $Eu(80)$ .

Finalmente, se realizaron también estudios morfológicos por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) de los sonogel dopados obtenidos. Las imágenes de los sonogel hibridados con los sistemas híbridos orgánico:lantanidos fueron obtenidas en modo de contacto con el equipo **Park Autoprobe CP** (CCADET-UNAM); el sistema AFM fue equipado con una fina punta (Microlever<sup>TM</sup>) de **SiN**, la cual tiene una constante de fuerza elástica de  $0.05 \text{ N m}^{-1}$  y una frecuencia de resonancia de 22 kHz, con lo que se especifica las características mecánicas del cantiléver. En la [Fig. 3.8/a-c](#) se muestra la comparación (en imágenes 2D y 3D con resolución de  $2 \times 2 \mu\text{m}$ ) de la morfología topográfica de un monolito sonogel puro o de referencia (2.0:0.0) contra dos sistemas sonogel hibridados con *Eu*-(55) y *Eu*-(80) tomados de muestras sonogel altamente dopadas a razón de (1.5:0.5), es decir para sistemas con la mayor cantidad de polímero *PPA* y con la mayor cantidad de óxido de Europio, respectivamente. Se aprecia claramente la deformación de la morfología de la red de  $\text{SiO}_2$  pura al ser dopada, dado que el sonogel puro (PR-SG) presenta un tamaño de grano regular de aproximadamente  $0.12 \mu\text{m}$ , con forma regular quasi-simétrica y distribución homogénea, teniendo una rugosidad promedio (rms) en su morfología superficial de  $169 \text{ \AA}$ . Por otro lado, el sonogel dopado con *Eu*-(55) que contiene alta concentración de *PPA*, muestra una morfología similar a la del PR-SG, sin gran alteración en el tamaño y forma de grano, teniendo una rugosidad promedio (rms) en su morfología superficial de  $81 \text{ \AA}$ . No obstante se observa menor homogeneidad y la dispersión de las fases de los materiales involucrados ( $\text{SiO}_2$  y *Eu*-(55)), corroborando el cambio morfológico por efectos de dopaje. Finalmente, el sonogel dopado con *Eu*-(80) que contiene alta concentración de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , muestra una morfología totalmente alterada respecto al PR-SG, donde la forma y tamaño del grano han sido drásticamente deformadas para dar origen a estructuras alargadas con una longitud de aproximadamente  $0.25 \mu\text{m}$ . La distribución de estos granos ovalados presenta alta homogeneidad y la rugosidad superficial promedio de esta muestra decreció en el orden de  $110 \text{ \AA}$ . Por tanto se aprecia que el agente  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  es el que induce mayor deformación en el sistema sonogel híbrido lo cual está en acuerdo con lo observado por DRX y sugiere nuevamente una importante interacción físico-química entre el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y la matriz de  $\text{SiO}_2$ , esto último probablemente generado durante el largo proceso de gelación en fase líquida.

El decremento en la rugosidad promedio de las muestras sonogel dopadas indica la mayor densidad de estas por acción del agente dopante al llenar las cavidades de los poros en la matriz vítrea, de esta forma se produce una matriz más homogénea y uniforme en su estructura debido al empaquetamiento de las moléculas de *Eu*-(*n*), lo que da más “cuerpo” al sistema monolítico. Esto se puede apreciar también en la calidad de la superficie de los sonogel la cual aparece con un acabado brillante análogo al de un espejo (acabado de pulido de espejo) dada su planicidad. Lo anterior brinda a los vidrios dopados calidad óptica suficiente lo cual permite llevar a cabo diversos experimentos

ópticos y espectroscópicos tanto por reflexión como por transmisión como se explicará en el siguiente capítulo.



**Figura 3.8:** Imágenes de AFM en 2D y 3D que muestran la variación en la topología de sistemas sonogel puros y dopados: **(a)** Sonogel puro de referencia (PR-SG), **(b)** Sistema sonogel dopado con el compuesto *Eu*-(55) a razón de (1.5:0.5) y **(c)** Sistema sonogel dopado con el compuesto *Eu*-(80) a razón de (1.5:0.5).

# Capítulo 4

## Caracterización espectroscópica integral de los monolitos sonogel híbridos a base de $(\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}):\text{SiO}_2$

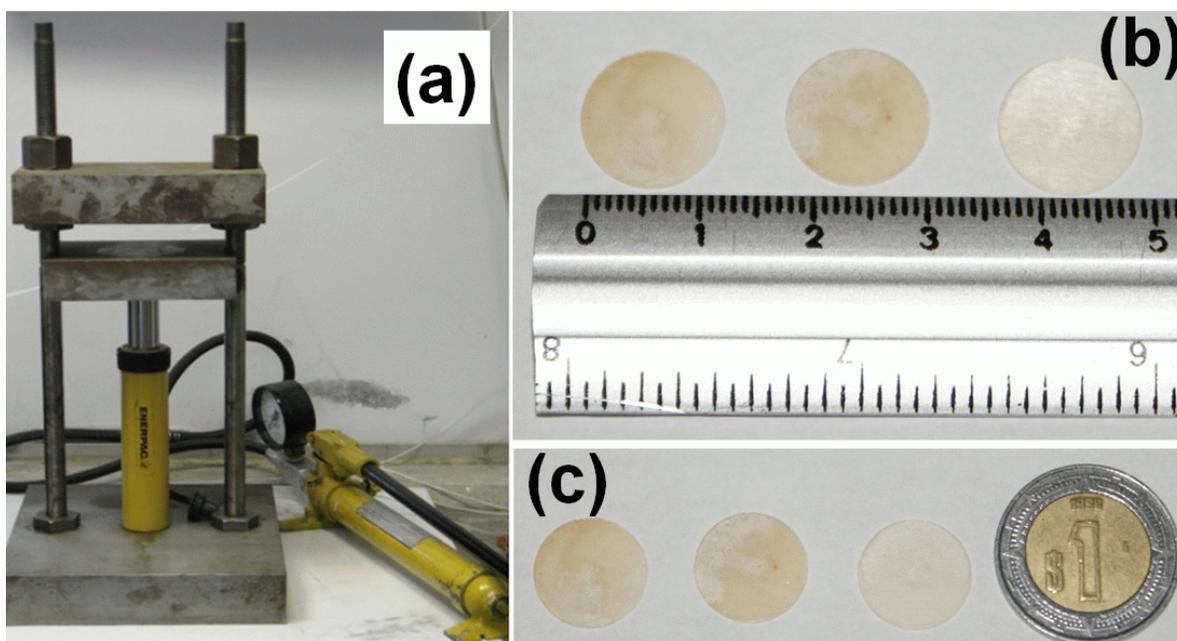
*En este capítulo se analizarán los espectros de absorción, fluorescencia, Infrarrojo y Raman de los materiales híbridos desarrollados por la técnica sonogel (monolitos en estado sólido a diferentes razones de dopaje). Se incluye, para efectos comparativos, las espectroscopias de los materiales precursores tanto en los polvos originales como en soluciones (sistemas  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y PPA). Los resultados de los estudios espectroscópicos se discuten para inferir las propiedades luminiscentes de los sistemas híbridos desarrollados, su posible estructura y sobre todo las posibles inter-relaciones químicas y físicas que ocurren entre los componentes de los sistemas inorgánico-orgánico-inorgánicos fabricados: estructuras  $(\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}):\text{SiO}_2$ .*

---

### ***4.1 Espectroscopia de transmisión en infrarrojo FTIR y de emisión Raman***

Para continuar con el análisis estructural de los monolitos sonogel dopados con los compuestos híbridos de  $\text{Eu}(n)$  por medio de diversas mediciones espectroscópicas, se realizaron primeramente las espectroscopias complementarias de FTIR y Raman, las cuales vislumbran también aspectos estructurales de los materiales bajo estudio. Con estas espectroscopias es posible ahondar más en el entendimiento de las propiedades a nivel molecular de los materiales híbridos desarrollados.

**(a) Espectroscopia en infrarrojo FTIR:** Los espectros de transmitancia en infrarrojo (FTIR) se llevaron a cabo con un equipo **Nicolet-Nexus 670 FTIR** (Laboratorio de espectroscopia del CCADET-UNAM), para obtener estos espectros fue necesario triturar y moler las muestras bajo estudio junto con el compuesto alcalino bromuro de potasio (*KBr*) el cual es altamente transparente al espectro infrarrojo, razón por la cual este material sirve como soporte de los compuestos a ser estudiados bajo este tipo de espectroscopia. Para preparar las muestras se colocó en un mortero 0.2 mg de los materiales híbridos (tanto los polvos prístinos de *Eu-(n)* como los sistemas sonogel hibridados *Eu-(n)/HSG*) y 100 mg del polvo de *KBr*, estos fueron molidos para obtener una distribución homogénea de los dos componentes. Hecho esto, toda la mezcla fue vaciada en un receptáculo metálico de forma cilíndrica en el cual se inserta un cilindro metálico de Aluminio, este receptáculo se coloca en una prensa hidráulica (ver Fig. 4.1/a) y se comprime en dos pasos, primero a una presión de 1000 Psi durante 10 segundos y luego a 3000 Psi durante 30 segundos (Psi: *Pound per Square Inch*, 1 Psi = 6,894.75729 Pa). El resultado de este proceso son pastillas comprimidas como las mostradas en la Fig. 4.1/b-c.



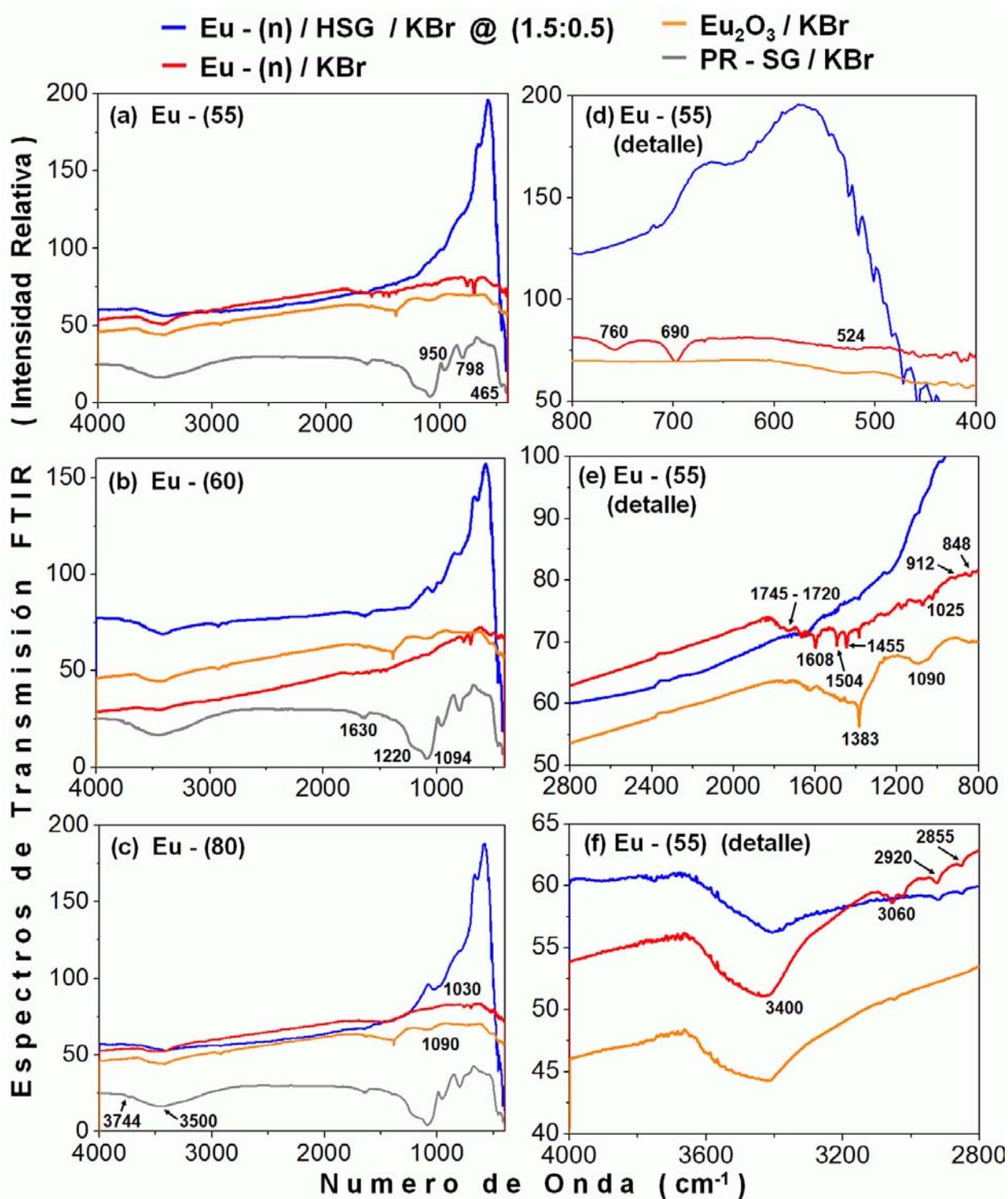
**Figura 4.1:** (a) Fotografía de la prensa hidráulica utilizada para la preparación de pastillas de *Eu-(n)/KBr*, *PR-SG/KBr* y *Eu-(n)/HSG/KBr*. (b-c) Detalle de algunas de las pastillas obtenidas para realizar mediciones de espectroscopia FTIR, se agrega motivo para comparación dimensional.

Al encender el equipo éste toma primeramente el espectro del aire como referencia, después de esto se puede colocar la pastilla preparada en la cámara de soporte del equipo para llevar a cabo las mediciones FTIR. Las muestras sonogel hibridas estudiadas fueron las preparadas a una razón de dopaje (1.5:0.5) para garantizar mayor contribución en los espectros del material híbrido *Eu-(n)* dentro de ellas. Tanto los espectros para los

sistemas  $Eu-(n)/KBr$  como para algunos de los materiales  $Eu-(n)/HSG/KBr$  y el sonogel puro de referencia PR-SG/ $KBr$  se muestran en la Fig. 4.2/a-c. Estos estudios fueron realizados tanto para probar la estructuración de los sonogeles híbridos como para investigar posibles procesos de interacción química entre los sistemas anfitrión-huésped de los compositos sonogel.

Para el sonogel puro (PR-SG) se detectan básicamente las vibraciones de los enlaces Si-O, que corresponden únicamente a las señales esperadas para este material vítreo a base de  $SiO_2$  [1-3]. En efecto, las bandas localizadas a  $\sim 450$ ,  $\sim 798$ ,  $\sim 950$  y  $\sim 1094$   $cm^{-1}$  corresponden a la espectroscopia de FTIR característica del óxido de silicio [4]. Concretamente, la banda intensa a  $\sim 450$   $cm^{-1}$  se asocia a la vibración en modo *bending* (cambio en el ángulo de enlace o vibraciones de deformación angular) del grupo Si-O-Si de la red vítreo, la banda a  $\sim 798$   $cm^{-1}$  se asocia a las vibraciones simétricas de *stretching* (cambio en la elongación del enlace o vibraciones de acortamiento-estiramiento) de este mismo grupo y es atribuida a la estructura de tetraedro del  $SiO_4$ . Por otro lado, la banda a  $\sim 950$   $cm^{-1}$  es asociada al *stretching* del grupo Si-OH y a los grupos  $SiO_2$ , mientras que la banda estructurada y de gran intensidad a  $\sim 1094$   $cm^{-1}$  (con un hombro a  $\sim 1220$   $cm^{-1}$ ) se relaciona a los modos vibracionales asimétricos de *stretching* de los enlaces Si-O-Si que entrelazan las unidades estructurales de  $SiO_4$ .

Dentro de la región hidroxílica remanente dentro de la porosidad de los sonogeles después del proceso sol-gel y el secado respectivo, la débil banda localizada a  $\sim 3744$   $cm^{-1}$  corresponde a los grupos terminales silanol, mientras que la banda más ancha centrada a  $\sim 3500$   $cm^{-1}$  es asociada con los grupos hidroxilos internos al silanol, así como a agua residual [1-5]. La importante intensidad de esta última banda respecto a las otras es trascendental pues indica que estos grupos representan una de las principales fuentes de absorción de vibraciones en el sol-gel y por tanto disminuyen de manera significativa los procesos de transmisión de energía a posibles moléculas dopantes (procesos de suma importancia para efectos de luminiscencia como se verá más adelante), por lo que su eliminación sigue siendo un tema de amplia investigación. Finalmente, la débil banda a  $\sim 1631$   $cm^{-1}$  puede deberse a un sobretono del modo vibracional registrado a  $\sim 798$   $cm^{-1}$ , o bien a alguna posible deformación de grupos H-O-H que interactúan a través de enlaces de hidrogeno con los grupos silanol residuales. De esta forma, con el espectro FTIR del sonogel puro identificado, se comprueba la estructura característica de esta matriz vítreo a base de  $SiO_2$  y la pureza del preparado vía los métodos físico-químicos de sonólisis implementados en la ruta sintética a base de las reacciones sonoquímicas. Vestigios de algunas de las bandas anteriormente señaladas para el PR-SG pueden aun ser apreciadas en los sonogeles hibridados con los compuestos de  $Eu-(n)$ , como se observa en los espectros respectivos.



**Figura 4.2:** Espectros comparativos de transmisión FTIR obtenidos para el PR-SG/KBr,  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{KBr}$  (polvo prístino de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Eu}-(n)/\text{KBr}$  (polvos prístinos de  $\text{Eu}-(n)$ ) y  $\text{Eu}-(n)/\text{HSG}/\text{KBr}$  (sistemas sonogel hibridados en monolitos (1.5:0.5)): **(a)** Muestras a base de  $\text{Eu}-(55)$ , **(b)** Muestras a base de  $\text{Eu}-(60)$ , **(c)** Muestras a base de  $\text{Eu}-(80)$  y **(d-f)** Detalles ampliados por zonas de los espectros comparativos correspondientes a las muestras de  $\text{Eu}-(55)/\text{KBr}$ ,  $\text{Eu}-(55)/\text{HSG}/\text{KBr}$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{KBr}$ .

Por otro lado, de la Fig. 4.2/a-c se aprecia que las bandas para las muestras de los compuestos dopantes  $Eu(n)/KBr$  son apenas visibles, estas bandas son aún menos apreciables conforme decrece la cantidad del polímero  $PPA$  contenido en estos sistemas. Dado que las bandas aparecen en la región típica del espectro FTIR del  $PPA$ , se asocian principalmente a la estructura típica de este polímero [6-9]. Para identificar con más precisión estas bandas, se muestra en la Fig. 4.2/d-f los detalles de los espectros FTIR para la muestra con mayor contenido de  $PPA$ , i.e.  $Eu(55)$ . En estas ampliaciones se puede observar con menor o mayor definición y dentro del rango de  $400-800\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.2/d) tres bandas características del  $PPA$ : Las bandas a  $\sim 524$  y  $\sim 690\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a la deformación del enlace C-H del grupo fenileno fuera del plano del anillo bencénico [6]. La banda a  $\sim 760\text{ cm}^{-1}$  se asocia a la vibración del mismo enlace C-H atado a la cadena conjugada, ya que no existe doblete en esta banda (i.e. con hombro hacia  $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ ), esto sugiere forzosamente una estructura tipo *trans* para el  $PPA$  utilizado en la preparación del compuesto  $Eu(n)$  [8-9]. Lo anterior confirma la síntesis adecuada de esta estructura polimérica *transoide* por parte de los colegas químicos y su subsiguiente subsistencia luego del proceso de síntesis del material híbrido  $Eu(n)$  por la ruta de estado sólido. Dentro del rango de  $800-2800\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.2/e) las bandas características del  $PPA$  son: Las bandas a  $\sim 848$  y  $912\text{ cm}^{-1}$  son características de la cadena polimérica de  $PPA$  [6], mientras que las pequeñas bandas localizadas en la región  $\sim 1025-1455\text{ cm}^{-1}$  corresponderían al modo *bending* del enlace C-H pero en el plano del fenileno, aunque particularmente las bandas a  $1040\text{ cm}^{-1}$  y  $1409\text{ cm}^{-1}$  podrían también corresponder a sobretonos de las bandas a  $\sim 524$  y  $\sim 690\text{ cm}^{-1}$  dada la poca intensidad con que estas aparecen. En general, las bandas en la región de  $\sim 1445-1610\text{ cm}^{-1}$  se asocian al modo *stretching* de vibración del doble enlace poli-conjugado del  $PPA$  [6]. Particularmente, la banda más intensa a  $\sim 1504\text{ cm}^{-1}$  se asocia al modo *stretching* de los enlaces C-C en el anillo fenileno mientras que la banda a  $\sim 1608\text{ cm}^{-1}$  al de vibraciones de el mismo tipo de enlace pero en la cadena conjugada. La ausencia de una banda a  $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$  (típica de polímeros  $PPA$  altamente conjugados) que indicaría vibraciones *stretching* del aldehído C=O conjugado con los dobles enlaces del grupo etilénico y la aparición de la débil pero ancha banda en el intervalo  $\sim 1720-1745\text{ cm}^{-1}$  confirman el bajo nivel de conjugación alcanzado en nuestro  $PPA$ , lo cual tendrá consecuencias negativas en algunos efectos de óptica no-lineal como se discutirá en el siguiente capítulo. Finalmente, dentro del rango de  $2800-4000\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.2/f) las bandas características del  $PPA$  se dan a  $\sim 2855$  y  $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas se deben al *stretching* de los grupos aldehídos C-H [8], este es identificado en la literatura como el doblete típico de los aldehídos debido a la resonancia de Fermi [8,10]. La banda a  $\sim 3060\text{ cm}^{-1}$  no se identifica con el polímero  $PPA$  y podrían deberse a residuos e impurezas originados durante el proceso de la síntesis del compuesto  $Eu(n)$  o bien al  $Eu_2O_3$ . Por

último, la banda de gran intensidad y anchura en la región  $\sim 3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  se origina, como se explico para el espectro del sonogel, por residuos de humedad.

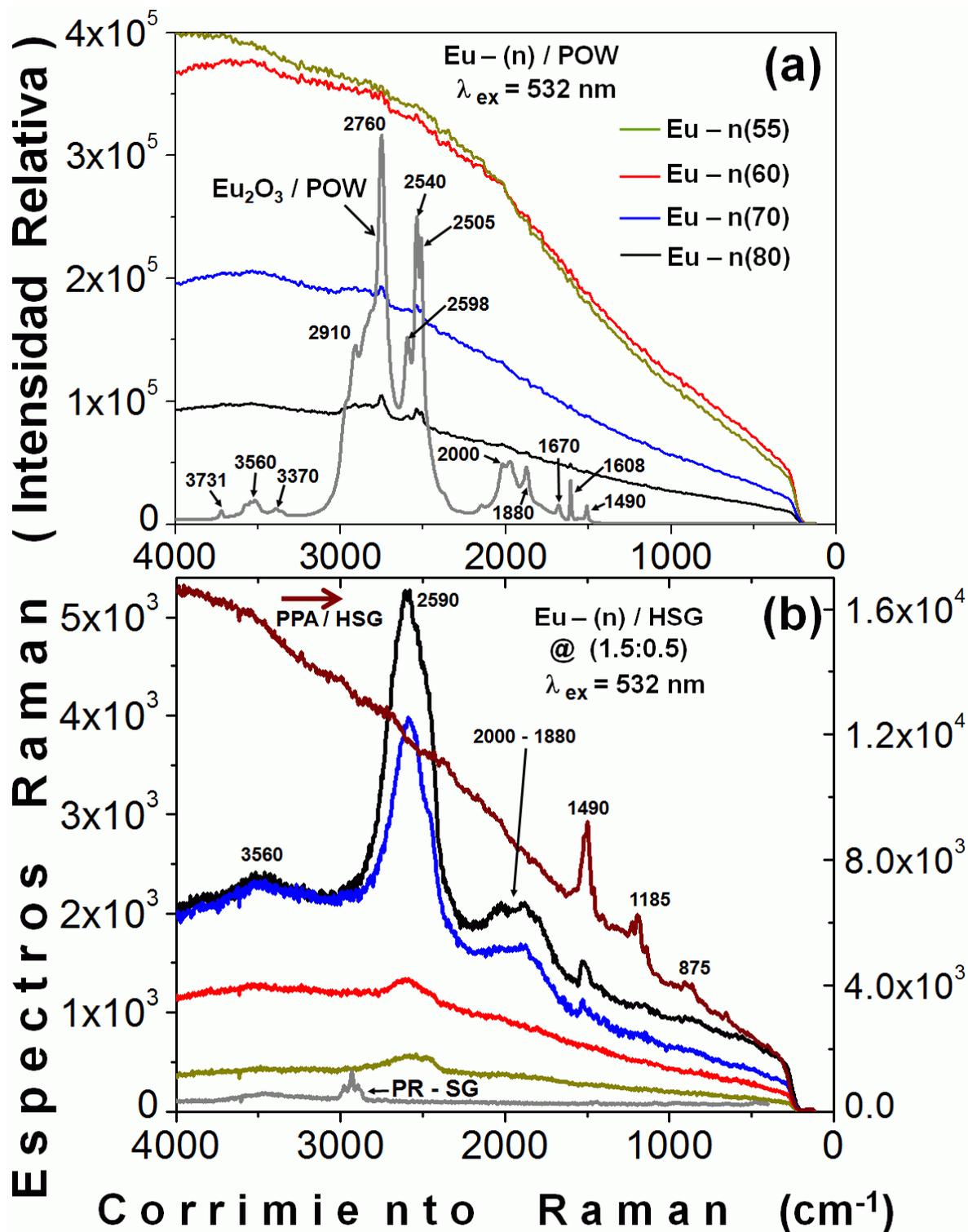
Para el polvo prístino de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , se identifica una banda característica del Europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) a  $\sim 1383\text{ cm}^{-1}$  [11] y otra a  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda coincide en la región de la banda compuesta a  $\sim 1220\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$  del sonogel puro; sin embargo, se puede observar que para los sistemas sonogel hibridados con  $\text{Eu}(n)$  las bandas a  $\sim 1220\text{-}1094\text{ cm}^{-1}$  no subsisten, en cambio, la banda propia del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  a  $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$  es mas prominente a medida que aumenta la concentración de Europio pero sufre un corrimiento hacia  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ , lo que indicaría una relajación en los modos vibratorios del Europio dentro del ambiente sonogel. Lo anterior apunta nuevamente a una posible interacción físico-química entre el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$ .

**(b) Espectroscopia Raman:** Los espectros de emisión Raman fueron tomados con el equipo dispersivo micro-Raman **Nicolet-Almega XR** (Laboratorio de espectroscopia del CCADET-UNAM) con una fuente de excitación láser a 532 nm (frecuencia doblada de un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> a 1064 nm). Este sistema está equipado con un microscopio Olympus (BX51). El área de irradiación es de aproximadamente  $1.5\text{ }\mu\text{m}^2$  (punto focal) con una potencia máxima de  $\sim 8\text{ mW}$ . El objetivo del microscopio usado para irradiar las muestras fue una lente a 50X (N.A. = 0.45) la cual sirve también para colectar la radiación Raman retro-dispersada por la muestra en una configuración a  $180^\circ$ . La detección de la frecuencia Raman dispersada es realizada por un dispositivo de carga acoplada (CCD) enfriado termoeléctricamente a  $-150^\circ\text{C}$ . La abertura del monocromador fue de  $25\text{ }\mu\text{m}$  y la rejilla óptica implementada para resolver el espectro contenía 675 líneas  $\text{mm}^{-1}$  (lográndose una resolución mejor que  $4\text{ cm}^{-1}$ ), usando un filtro **Notch** para eliminar la radiación de esparcimiento **Rayleigh** a la misma frecuencia de excitación del Láser. Los espectros fueron obtenidos con un tiempo de integración de más de 20 s.

La Fig. 4.3/a-b muestra los espectros de emisión Raman para las muestras estudiadas tanto en su estado prístino en polvo (para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}(n)$ ), así como en el ambiente sonogel hibridado (para PPA y  $\text{Eu}(n)$ ). Se observa primeramente de la Fig. 4.3/a que el espectro del polvo prístino de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  exhibe múltiples bandas bien definidas propias de este material dentro de la región  $1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  del espectro, siendo las bandas más intensas las localizadas en  $\sim 2760$  y  $\sim 2540\text{ cm}^{-1}$ . Estas dos bandas muestran además una estructuración compleja dado que ambas están acompañadas de diversos hombros y estructuras en dobletes. Lo anterior refleja la gran variedad de modos vibracionales

existentes en la red cristalina (monoclínica) del  $Eu_2O_3$ . Por otro lado, los sistemas híbridos  $Eu-(n)$  en polvo muestran una emisión de menor intensidad para las bandas correspondientes al  $Eu_2O_3$ ; de hecho, solamente son perceptibles las bandas más intensas propias del óxido de Europio a  $\sim 2760$  y  $\sim 2540\text{ cm}^{-1}$  dentro de los sistemas  $Eu_2O_3:PPA$  para aquellas muestras que contienen una mayor cantidad de Europio, *i.e.* a  $Eu-(70)$  y  $Eu-(80)$ , desapareciendo por completo para los sistemas  $Eu-(60)$  y  $Eu-(55)$ . Lo anterior puede entenderse como un efecto de auto-absorción combinado con un atenuamiento provocado por las transiciones vibratorias del  $PPA$  que opacan la emisión Raman emitida por el  $Eu_2O_3$ , esta auto-absorción en los compuestos  $Eu-(n)$  es claramente provocada por el polímero  $PPA$  a medida que su contenido aumenta dentro de la estructura de los híbridos  $Eu-(n)$ . De hecho se observa que la intensidad de la envolvente de emisión Raman (señal de fondo) es ampliamente dominada por el  $PPA$  contenido en el compuesto  $Eu-(n)$ , esto se ratifica al comparar la forma de las señales Raman obtenidas en los polvos de  $Eu-(n)$  comparada con la señal del  $PPA$  puro dentro de la matriz sonogel ( $PPA/HSG$ , ver Fig. 4.3/b), donde el sonogel dopado únicamente con  $PPA$  muestra análogamente una alta intensidad de señal Raman de fondo con la misma tendencia (monotónicamente decreciente). En esta última curva ( $PPA/HSG$ ), se aprecian tres bandas típicas del  $PPA$  puro a  $\sim 1490$ ,  $\sim 1185$  y  $\sim 875\text{ cm}^{-1}$  que solo se aprecian en el ambiente sol-gel, probablemente debido a la formación de agregados dada la alta concentración molecular propia del estado sólido.

Por otro lado, en la Fig. 4.3/b se observan los siguientes efectos para los sistemas sonogel híbridos: a medida que el contenido de  $Eu_2O_3$  aumenta en las muestras  $Eu-(n)$  dopantes del sonogel, se detecta la aparición de algunas de las señales Raman típicas del polvo prístino de  $Eu_2O_3$ , mientras que las bandas propias del  $PPA$  (a  $\sim 1490$ ,  $\sim 1185$  y  $\sim 875\text{ cm}^{-1}$ ) son apenas perceptibles en los vidrios dopados. En efecto, las bandas del polvo de óxido de Europio prístino entre  $\sim 3731-3370\text{ cm}^{-1}$  (ver Fig. 4.3/a) parecen aglomerarse en el ambiente sonogel para dar origen a una banda centrada en  $3560\text{ cm}^{-1}$ . La banda de gran intensidad detectada en el polvo del  $Eu_2O_3$  a  $\sim 2760\text{ cm}^{-1}$  (junto con su hombro a  $\sim 2910\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece por completo en el ambiente sonogel, mientras que el sistema de bandas (tripleto de gran intensidad entre  $\sim 2598-2505\text{ cm}^{-1}$ ) sobrevive en el sonogel hibridado con apreciable intensidad pero dando origen a una sola banda ensanchada que las envuelve y se centra a  $\sim 2590\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente el doblete detectado entre  $\sim 2000-1880\text{ cm}^{-1}$  sobrevive también en el ambiente sonogel pero con menor definición.



**Figura 4.3:** Espectros comparativos de emisión Raman obtenidos para: **(a)** los polvos prístinos de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Eu}(n)$ :  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{POW}$  y  $\text{Eu}(n)/\text{POW}$ , respectivamente. **(b)** el sonogel puro de referencia (PR-SG) y los sistemas sonogel hibridados con los compuestos  $\text{Eu}(n)$  y PPA:  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  y  $\text{PPA}/\text{HSG}$ , respectivamente. **NOTA:** Las muestras estudiadas para los sistemas sonogel hibridados se tomaron de monolitos dopados a razón de (1.5:0.5).

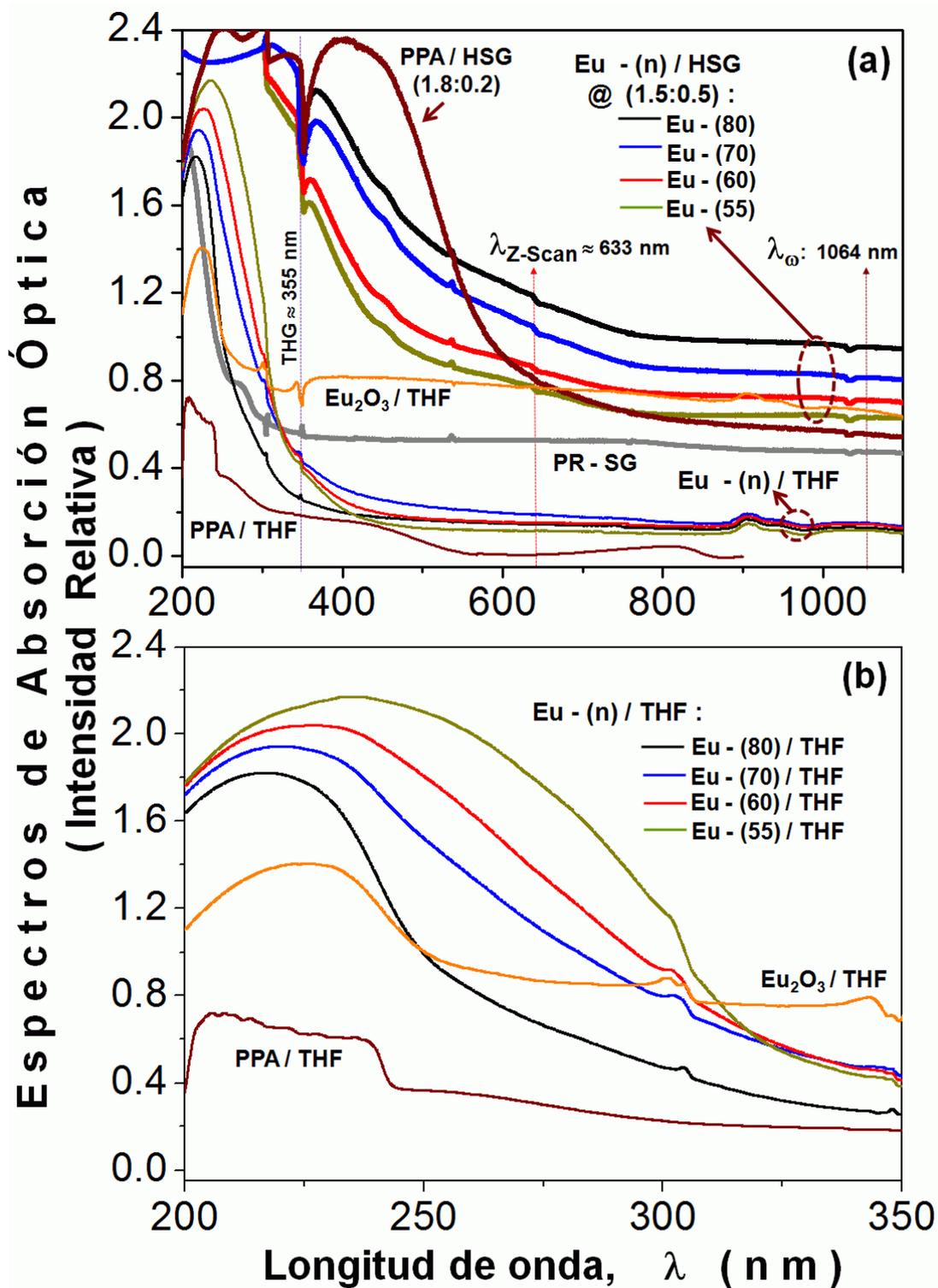
De los resultados anteriores es claro que el las emisiones Raman del  $Eu_2O_3$  son altamente sensibles al ambiente que lo rodea lo que indica, de nueva cuenta interacciones electrónicas del  $Eu_2O_3$  contenido en el híbrido  $Eu-(n)$  con la red de  $SiO_2$  del vidrio sonogel. De hecho la desaparición total de la banda principal del  $Eu_2O_3$  prístino en  $\sim 2760\text{ cm}^{-1}$  (con hombro a  $\sim 2910\text{ cm}^{-1}$ ) sugiere claramente la interacción química inducida por la red vítrea de  $SiO_2$ , lo cual es muy probable dado el largo proceso de gelación en el cual la red de silicio en formación (en fase acuosa) está en interacción directa con las especies dopantes de  $Eu-(n)/THF$  dentro de un medio altamente reactivo dada la gran cantidad de especies químicas que conforman la mezcla precursora del vidrio dopado. Por último, el drástico incremento de las señales Raman de los sonogeles híbridos que se da con el aumento de la concentración de  $Eu_2O_3$  dentro del compuesto  $Eu-(n)$  es también un claro indicador de la preponderancia que presenta el óxido del material lantánido en procesos electrónicos y vibracionales que conllevan a emisiones de fotones y no así con el componente orgánico  $PPA$  o el mismo sonogel puro, ya que como lo indican sus respectivos espectros Raman, muy pocas bandas características de estos materiales son apenas detectables, las cuales no interfieren en absoluto con las bandas del  $Eu_2O_3$  permitiendo así un fácil seguimiento de las propiedades de emisión del  $Eu_2O_3$  en los diversos ambientes. En la siguiente sección se continúa con el análisis espectroscópico referente a las propiedades absorbivas y fotoluminiscentes de los materiales híbridos bajo estudio.

## **4.2 Espectroscopia de absorción UV-Vis y Fotoluminiscencia**

**(a) Espectroscopia de UV-Vis:** La espectroscopia de absorción se llevó a cabo con un espectrofotómetro de doble haz modelo **UV160-U** de **Shimadzu Corp.** (Japón) (Laboratorio de espectroscopia del CCADET-UNAM), el cual permite registrar espectros entre 200 y 1100 nm. Las mediciones se llevaron a cabo tomando el espectro del aire como referencia en el segundo haz del equipo. Para llevar a cabo el estudio preliminar de los compuestos constituyentes de los sonogeles híbridos en su estado prístino (en polvos) se vertieron 3 mL de cada una de las soluciones preparadas de  $Eu-(n)/THF$  (compuestos  $Eu_2O_3:PPA/THF$ , ver [Tabla 3.1](#)) en una cubeta de cuarzo (material altamente transparente al UV, a partir de los 200 nm). Los materiales sonogel hibridados obtenidos en formato de bulto no necesitan preparación especial para este tipo de espectroscopia dada su fácil manipulación. Los espectros registrados se muestran en la [Fig. 4.4/a-b](#), en estas figuras se presentan también, para efectos comparativos, los espectros de absorción de: el sonogel puro (PR-SG), el óxido de Europio en suspensión ( $Eu_2O_3/THF$ , a la misma concentración que los compuestos  $Eu-(n)/THF$ ), la solución del polímero puro ( $PPA/THF$ ) que fue sintetizado con estructura tipo *trans*, así como el espectro de un sonogel hibridado con el

polímero puro *PPA* con dopaje igual a la menor razón de dopaje utilizado para los sonogeles híbridos a base de los compuestos *Eu-(n)*, esto es, a razón de (1.8:0.2). Cabe mencionar que para tomar el espectro de la muestra del óxido de Europio en suspensión de THF fue necesario agitar ultrasónicamente poco antes de tomar la medición evitando así su precipitación, esto debido a la nula solubilidad que este óxido presenta en medios líquidos (se usó THF para ser consistentes con otras medidas espectroscópicas tomadas con los sistemas *Eu-(n)*, pues este último compuesto/complejo sí es altamente soluble en THF gracias a la acción del *PPA*).

Se puede apreciar de la [Fig. 4.4/a](#) que la absorción del polvo de  $Eu_2O_3$ /THF en suspensión es considerablemente mayor a la mostrada por los compuestos híbridos *Eu-(n)* en solución *Eu-(n)*/THF dentro del espectro visible, pero menor hacia el UV. De acuerdo a la literatura, es posible identificar dos de las principales transiciones de absorción del óxido de Europio en la suspensión  $Eu_2O_3$ /THF alrededor de 225 y 380 nm (ver detalle amplificado en la [Fig. 4.4/b](#)) [12], la última transición electrónica está precisamente asociada a la interacción entre el Europio y el oxígeno [12] y es la más prominente dentro del espectro visible. Esta transición es apenas detectable en las soluciones de los materiales híbridos *Eu-(n)*/THF. Un aspecto importante a hacer notar es el hecho de que en las soluciones *Eu-(n)*/THF, la absorbancia en el UV aumenta al aumentar la concentración del polímero, de *Eu-(80)* a *Eu-(55)* (decreciendo respectivamente el porcentaje contenido de  $Eu_2O_3$ , es decir un corrimiento hipocrómico respecto a la concentración del material lantánido), por lo que la fuente de absorción en estas soluciones para la región cercana a 230 nm se atribuye principalmente a los grupos fenileno del *PPA* (ver sección 2.4). Además, las soluciones de *Eu-(n)*/THF muestran una mayor absorción en el UV respecto a la del polímero puro *PPA*/THF, aunque este último exhibe claramente una banda ancha de absorción (en forma de hombro) alrededor de los 400 nm, de la cual solo quedan vestigios en forma de una cola monótonamente decreciente en las curvas de absorción de las soluciones *Eu-(n)*/THF. Lo anterior es indicativo de una disminución en el grado de conjugación de la cadena polimérica en los compuestos *Eu-(n)* disueltos en el solvente polar THF. Otro aspecto igualmente notorio en los espectros de *Eu-(n)*/THF es un corrimiento hipsocrómico (hacia el UV) del máximo de absorción ( $\lambda_{MAX}$ ) de estas soluciones conforme la concentración del polímero disminuye de *Eu-(55)* a *Eu-(80)* (aumentando respectivamente el porcentaje de contenido de  $Eu_2O_3$ ), lo anterior se puede entender como una agrupación molecular del material polimérico con ordenamiento alineado cabeza-cola (también conocidos como agregados tipo J) originado probablemente por el mayor grado de libertad que estos materiales orgánicos experimentan en el medio acuoso al disminuir su concentración.



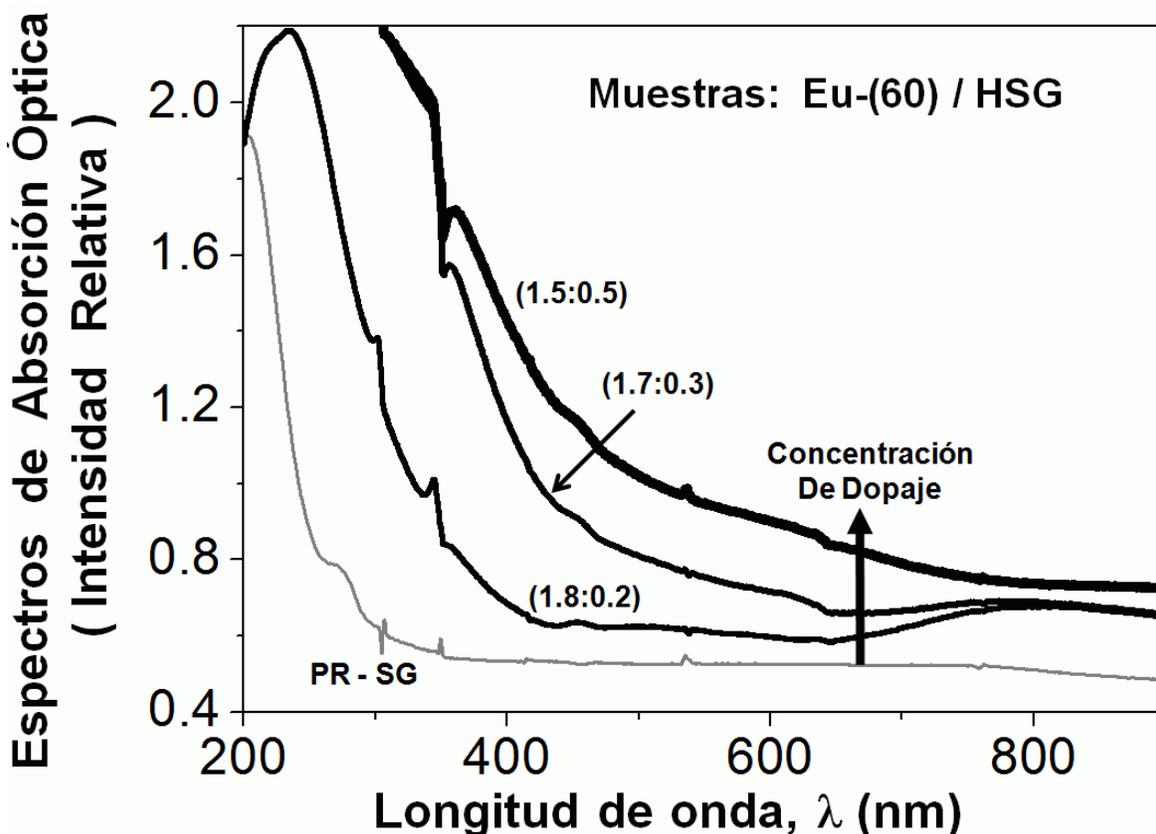
**Figura 4.4:** (a) Espectros comparativos de absorción en soluciones de THF y en sonogel híbridos de los materiales precursores  $Eu(n)$ , PPA,  $Eu_2O_3$  y del sonogel puro (PR-SG). En esta figura se muestran también las líneas de excitación y emisión láser que se usarán en diversos experimentos de óptica no-lineal. (b) Detalle de los espectros de absorción de los materiales precursores y dopantes  $Eu(n)$  en THF en el espectro UV.

En cuanto a los espectros de los sistemas sonogel híbridos  $Eu-(n)/HSG$  y  $PPA/HSG$  se puede claramente apreciar el hecho de que estos monolitos presentan una absorción considerablemente mayor a la de su contraparte respectiva en soluciones de THF. Lo anterior se debe principalmente a que en estado sólido la densidad y empaquetamiento molecular es mucho mayor; consistentemente a lo anterior y a diferencia de las soluciones en THF, se observa un ligero corrimiento batocrómico (hacia el rojo) del máximo de absorción de los vidrios dopados a pesar de que la concentración del polímero disminuye de  $Eu-(55)$  a  $Eu-(80)$  (con el aumento respectivo del contenido de  $Eu_2O_3$ ). Lo anterior se puede entender ahora como una agrupación molecular del material polimérico con ordenamiento paralelo (agregados tipo H) originado por el menor grado de libertad que estas moléculas experimentan bajo la condensación de la matriz sonogel, lo que es usual con moléculas orgánicas inmersas en una fase de estado sólido dada su alta concentración y empaquetamiento molecular. Además, en estado sólido la absorbancia ahora aumenta al disminuir la concentración del polímero de  $Eu-(55)$  a  $Eu-(80)$  (aumentando de nueva cuenta el porcentaje de  $Eu_2O_3$ ) por lo que se muestra un corrimiento hiperocrómico respecto al aumento de la concentración del lantánido. La banda ancha de absorción del polímero puro en solución ( $PPA/THF$ ) alrededor de los 400 nm, que denota la conjugación de este material, coincide casualmente con la tenue banda del  $Eu_2O_3/THF$  localizada a  $\sim 380$  nm, por lo que ambas bandas dan origen a las bandas observables en los sonogel híbridos a base del compuesto  $Eu-(n)$ . De los espectros obtenidos para los sistemas  $Eu-(n)/HSG$  es claro que en esta parte del espectro electromagnético, la banda correspondiente al  $Eu_2O_3$  es la de mayor relevancia dado el corrimiento hiperocrómico detectado con el aumento de la concentración del lantánido. Es claro hasta ahora que varias de las bandas de absorción apenas perceptibles en fase líquida pueden cobrar gran relevancia en estado sólido dada las diferencias en concentración del material y posibles interacciones intra-moleculares.

Particularmente, al observar la curva de absorción del sistema  $PPA/HSG$ , se aprecia que la banda a  $\sim 400$  nm (original del polímero en solución  $PPA/THF$ ) también aparece pero con mayor definición e intensidad debido a la mayor concentración molecular en estado sólido, también se observa que el hombro alrededor de los 440 nm (indicativo de la caída de la absorción propia del  $PPA$ ), aparece para todos los materiales sonogel híbridos a base de los compuestos  $Eu-(n)$  pero con una menor intensidad, definición y relevancia respecto a la banda respectiva del lantánido a  $\sim 380$  nm. Lo anterior confirma la mayor relevancia e influencia de la banda de absorción del  $Eu_2O_3$  en los sistemas  $Eu-(n)/HSG$ ,

pero también plantea, de nueva cuenta, la posibilidad de una interacción química entre el  $Eu_2O_3$  y el  $SiO_2$  (o bien con los precursores o remanentes de la matriz de silicio durante el largo proceso de gelación), efecto que será discutido resolutoriamente más adelante refiriéndose a las propiedades luminiscentes de los sistemas  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  desarrollados.

Todos los sistemas sonogel híbridos muestran colas de absorción intensas en el visible lo que indica que el nivel de conjugación del polímero se conserva en mayor o menor grado, estas colas presentan mayor intensidad para los sonogel dopados con los compuestos  $Eu-(n)$ , lo que indica mayor contribución del  $Eu_2O_3$  a longitudes de onda mayores a 650 nm ya que el óxido metálico muestra una absorción mayor a la del  $PPA$  puro. Un aspecto de suma importancia es el hecho de que la red amorfa de  $SiO_2$  fabricada por la ruta sonogel libre de catalizadores muestra una ventana de alta transparencia en todo el espectro visible (ver curva para el sonogel puro: PR-SG) con una intensidad de absorción apreciablemente menor a la de los vidrios dopados lo que garantiza la observación adecuada de las bandas electrónicas correspondientes a los compuestos dopantes. El sonogel puro muestra solamente una banda de absorción hacia el UV lo cual es común en materiales vítreos a base de  $SiO_2$  y no interfiere con las mediciones de interés en el espectro visible. Este vidrio poroso de alta pureza óptica y química es por tanto un candidato viable en la fabricación de composites y sistemas híbridos tanto con estructuras moleculares del tipo orgánicas, inorgánicas o metal-orgánicas, donde las funciones ópticas del material huésped pueden ser conservadas y explotadas en formato de estado sólido y con la estabilidad mecánica y térmica brindada por la red anfitriona de  $SiO_2$ . Además, como se muestra en la Fig. 4.5, es también factible controlar las propiedades espectroscópicas de los sistemas sonogel híbridos por medio de un manejo preciso en la razón del dopaje implementado para su fabricación. Efectivamente, al aumentar la concentración del dopante (en este caso, como ejemplo el  $Eu-(60)$ ), las propiedades absorbivas del híbrido respectivo pueden ser finamente modificadas, permitiendo así la sintonización de sus propiedades ópticas para una aplicación deseada.



**Figura 4.5:** Espectros comparativos de absorción del sonogel puro (PR-SG) y de algunos sonogeles híbridos a base de *Eu-(60)* a distintas razones de dopaje. **NOTA:** El mismo control en la razón de dopaje produce el entonamiento del espectro de absorción en el visible para los otros sistemas *Eu-(n)/HSG* preparados a los distintos dopajes.

**(b) Espectroscopia de Fluorescencia:** Los espectros de emisión y excitación se obtuvieron usando el fluorímetro **Fluoromax-3** de **Jobin Yvon Horiba Corp.** (Japón), este equipo permite obtener ambos espectros en un rango de 200-900 nm. Para tomar el espectro de las muestras en polvo, al igual que en la absorción, se colocaron 3 ml de la solución *Eu(n)/THF* en las cubetas de cuarzo. Las muestras en estado sólido no requieren preparación especial, se colocaron a un ángulo de incidencia del haz de la lámpara de excitación de  $\sim 65^\circ$ , estando el detector a  $90^\circ$  de este haz. En la [Fig. 4.6/a](#) se muestra el espectro de emisión del óxido de Europio puro (como referencia) y de los compuestos *Eu-(n)* en suspensiones/soluciones de THF excitando a una longitud de  $\lambda_{ex} = 235$  nm; para los híbridos *Eu-(n)/THF* aparece un franja de emisión muy ancha que comienza aproximadamente en 300 nm y se corta cerca de los 650 nm, estas bandas de emisión anchas son usuales en materiales orgánicos, por lo que esta emisión de los híbridos *Eu-(n)* se puede atribuir principalmente al polímero *PPA* en THF [13]. Sin embargo, sobre la

estructura de estas bandas aparecen también pequeños máximos en  $\sim 470$  nm, que de acuerdo con la emisión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  prístino, se atribuyen directamente al óxido lantánido. Es interesante notar que la emisión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{THF}$  se presenta como una banda principal de emisión con otros hombros o picos acoplados, en las longitudes de onda con valores en:  $\sim 560$ ,  $\sim 621$  y  $\sim 650$  nm, las cuales corresponderían respectivamente a las transiciones  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  y  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  del ion  $\text{Eu}^{3+}$  [12]. De este último punto, se puede discernir que la banda de emisión principal con máximo a 470 nm de la molécula de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  está asociada a la transición de un estado electrónico en donde los electrones de la capa 4f del  $\text{Eu(III)}$  participan, pudiéndose relajar desde un orbital molecular formado por el enlace de las moléculas de  $\text{O}$  y  $\text{Eu}$  en el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hasta la capa 4f del  $\text{Eu(III)}$ .

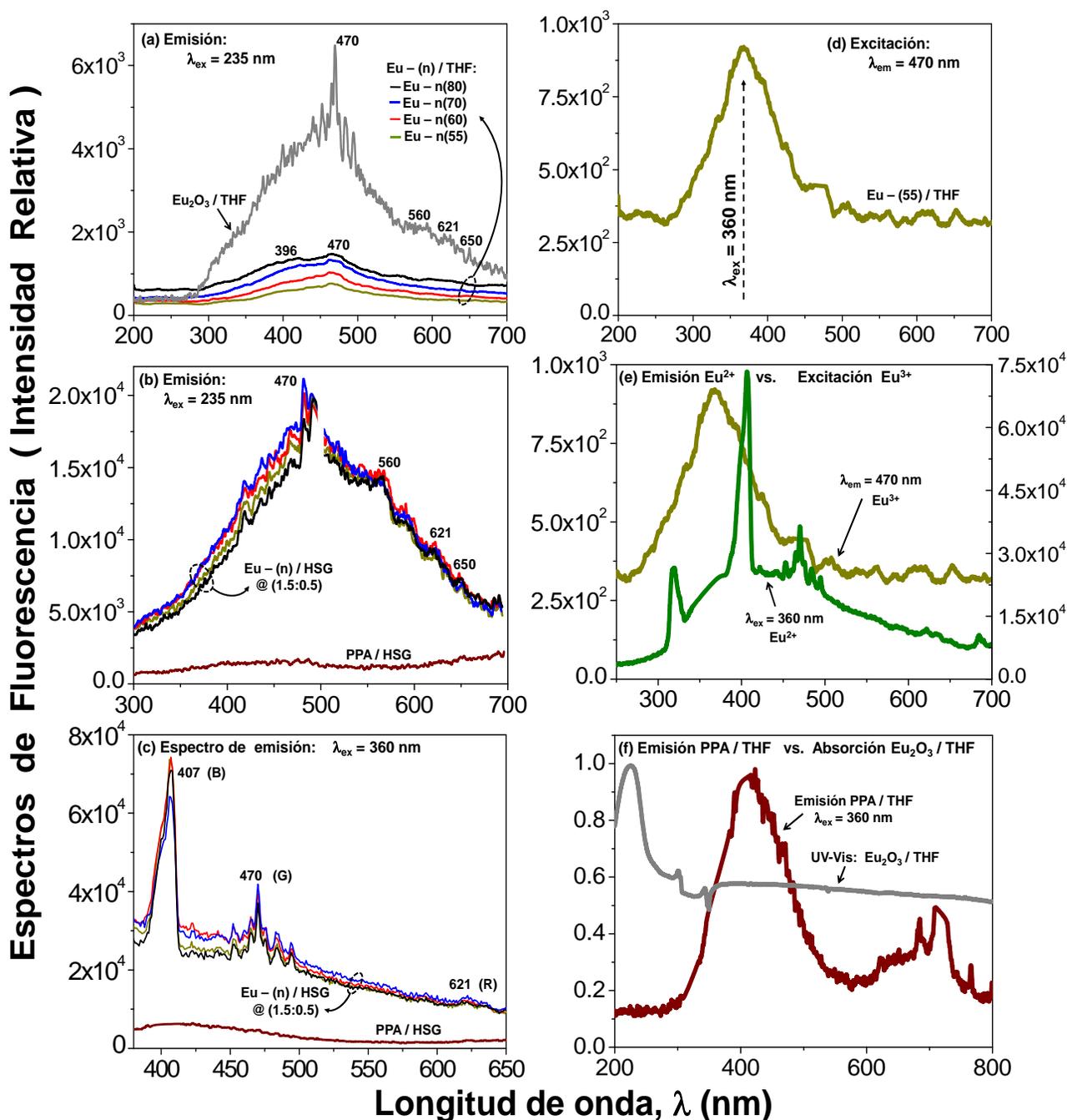
Por otro lado, los espectros de emisión (excitando igualmente a  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  nm) de los sonogeles dopados con los compuestos  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  y  $\text{PPA}/\text{HSG}$  a razón de (1.5:0.5) y (1.8:0.2) respectivamente, se muestran en la Fig. 4.6/b. En estas emisiones es posible observar para los híbridos  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  la preponderancia de la emisión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , dada la forma de estos espectros (su envolvente), además de que para estos sistemas los picos máximos de emisión convergen igualmente a 470 nm; como se explicó anteriormente se observan igualmente sobre la envolvente de los espectros, algunas de las bandas de emisión antes asignadas al ion  $\text{Eu(III)}$ . En estas emisiones, al igual que antes, parecen nuevamente estar acopladas las transiciones electrónicas características del  $\text{Eu(III)}$ . Estas transiciones ( $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_n$ ,  $n = 1, 2, 3$ ) se encuentran más definidas en los espectros de los sistemas  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  lo que indicaría un posible rompimiento en la simetría de la función de onda del  $\text{Eu(III)}$  debido a la posible interacción con elementos de su misma especie o el polímero  $\text{PPA}$ , pues recordemos que el polvo  $\text{Eu}(n)$  al estar insertado en la matriz vítrea aumenta drásticamente su concentración, estimulando así la interacción entre las moléculas del  $\text{Eu}(n)$  debido a una mayor cercanía entre ellas. Esta cercanía podría traer también como consecuencia una transferencia de energía del  $\text{PPA}$  al  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o bien entre las mismas moléculas de este último elemento. En efecto, las bandas de emisión asociadas al  $\text{PPA}$  y al  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ver Fig. 4.6/a) empatan con los remanentes de la franja de absorción de los híbridos  $\text{Eu}(n)/\text{THF}$  a partir de los 300 nm (ver Fig. 4.4). Ahora bien, aunque no se tuvieron disponibles los pesos molares de los híbridos  $\text{Eu}(n)$  (necesarios para calcular la eficiencia cuántica), esta transferencia se puede evidenciar debido a que las soluciones de  $\text{Eu}(n)/\text{THF}$  y  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{THF}$  fueron preparadas con la misma concentración de peso; con esto mencionado, es notoria la transmisión de energía inter-especies, en general, del  $\text{Eu}(n)$  hacia el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  contenido en este (mayoritariamente, como es de esperarse del  $\text{PPA}$  hacia  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), debido al aumento en la intensidad (de un orden de magnitud) de la emisión del  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  en 470 nm, respecto a la del  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{THF}$  en esta misma longitud de onda (ver Figs. 4.6/a-b).

Debido a la aparición de la banda de absorción intensa en los sonogel dopados  $Eu(n)/HSG$  en aproximadamente 360 nm (correspondiente al  $Eu_2O_3$ ), también se decidió obtener el espectro de emisión de los híbridos sonogel excitando a esta longitud de onda, dicho espectro se muestra en la Fig. 4.6/c. En estos espectros se aprecia la aparición de una banda de emisión a 470 nm (verde) característica del compuesto  $Eu_2O_3$ , así como una notable y fina banda de emisión de gran intensidad en  $\sim 407$  nm (azul) con un FWHM de  $\sim 12$  nm. De acuerdo a la literatura no se tiene conocimiento de una emisión tan intensa en el azul por parte del  $Eu_2O_3$  (con el Europio en estado iónico  $Eu^{3+}$ ), ni de la existencia de una franja tan estrecha de emisión en azul por parte de algún polímero conjugado. La aparición de esta banda de emisión quasi-monocromática solamente se puede explicar, de acuerdo a reportes muy recientes, con la presencia de iones  $Eu^{2+}$  dentro del sonogel (ver Sección 2.1). La aparición de estos iones  $Eu^{2+}$  en ambientes sol-gel a base de silicio que han sido preparados a partir de compuestos que contienen iones  $Eu^{3+}$  ha sido demostrada en años recientes, esto se ha atribuido principalmente a la alcalinidad del medio en su fase sol y a la formación natural de huecos ( $h^+$ ) en los átomos de oxígeno que conforman la matriz vítrea induciendo así la ganancia de electrones por parte del ion  $Eu^{3+}$  para reducirse en este ambiente a  $Eu^{2+}$ ; por otro lado, en estas investigaciones la intensidad de emisión de los iones  $Eu^{2+}$  predomina a sobre la de los iones  $Eu^{3+}$  debido a que una gran parte de los iones  $Eu^{3+}$  son convertidos a  $Eu^{2+}$  [14-16]. Este comportamiento coincide totalmente con lo observado en nuestros experimentos (ver Fig. 4.6/c) dada la predominancia de la emisión en azul respecto a las otras bandas observadas. Aunque se mencionó en la sección 2.1 que el  $Eu(II)$  es inestable y tiende a decaer al  $Eu(III)$ , esto solo ocurre en las condiciones de atmosfera normal, pues este ion reacciona inmediatamente con el oxígeno del aire; sin embargo, dentro de un ambiente de encapsulamiento sol-gel (como el sonogel), este brinda la estabilidad necesaria para la subsistencia de ion  $Eu^{2+}$ , sobre todo en medios acuosos de basicidad reducida que promueven eficientemente la formación y conservación de estos iones del Europio [16].

Conforme a lo mencionado anteriormente, surgen las siguientes preguntas dentro de nuestro trabajo de investigación: **1) ¿Dieron los iones trivalentes  $Eu^{+3}$  del  $Eu_2O_3$  lugar a los iones divalentes  $Eu^{+2}$  durante el largo proceso de gelación sonogel?, y si así fue, **2) ¿Cómo es que reaccionaron los elementos del híbrido  $Eu(n)$  y las especies precursoras del sonogel (durante la gelación) para formar los iones  $Eu^{+3}$ ?.** La primera pregunta se puede responder como afirmativa dado que al analizar la región de emisión en 600-650 nm de los sistemas  $Eu(n)/HSG$  (ver Fig. 4.6/c), aparece también en estos espectros la banda característica del ion trivalente a 621 nm (rojo); esta banda es usualmente observada a 612 nm cuando el ion  $Eu^{+3}$  es excitado a una longitud de onda cercana a  $\lambda_{ex} = 390$  nm [12]. La diferencia de esta banda respecto a cómo aparece en el espectro de emisión del  $Eu_2O_3/THF$  (ver Fig. 4.6/a), es que no parece estar acoplada a la transición de 470 nm**

propia del  $Eu_2O_3$ , pues en la Fig. 4.6/c se observa que la cola de esta última emisión decae con una pendiente diferente a la del  $Eu_2O_3$ /THF, además de que la aparición de las emisiones del  $Eu^{+3}$  se dan después de que se corta la emisión con máximo de 470 nm. Ahora bien, la aparición de los iones  $Eu^{+3}$  obviamente tiene que tener como precursor el elemento  $Eu_2O_3$ , el cual es clasificado como un anhídrido básico [17], estos compuestos tienden a formar hidróxidos básicos (en el caso del  $Eu_2O_3$  su hidróxido es  $2Eu(OH)_3$ ) al interactuar con  $H_2O$  y a su vez los hidróxidos básicos tienden a separarse en sus cationes y aniones constituyentes cuando se encuentran en medios acuosos [17]. El  $H_2O$  se encuentra presente (en forma abundante) durante el proceso de gelación sonogel (desde la fase sol inicial en la que se dopo el sistema con los compuestos  $Eu-(n)$ ), por lo que se propone que este proceso influyo determinadamente para la generación de iones  $Eu^{+3}$  dentro del sonogel. Ya que no existen referencias de este último hecho en la preparación de matrices vítreas dopadas con óxido de Europio, este fenómeno al parecer merece la pena estudiarlo con mayor profundidad, al igual que la influencia que el PPA pudo haber tenido en la separación de los cationes y aniones del hidróxido  $2Eu(OH)_3$ .

Por último en las Figs. 4.6/d-f, se muestran espectros de emisión y excitación para demostrar la existencia de transferencia de energía entre los elementos de los compuestos  $Eu-(n)$ : La Fig. 4.6/d muestra el espectro de excitación (monitoreado a  $\lambda_{em} = 470$  nm) del polvo  $Eu-(55)$ /THF, el cual muestra la mayor intensidad de esta emisión, como era de esperarse, cuando se excita en  $\lambda_{ex} = 360$  nm; al graficar este espectro de excitación con el espectro respectivo de emisión en la región en el azul de la Fig. 4.6/c, como se muestra en la Figs. 4.6/e, se evidencia que la transmisión de energía entre los iones  $Eu^{+2}$  y el  $Eu_2O_3$  es altamente factible dado el traslape de las curvas en esta región. Lo anterior indica la simultánea existencia e interacción del  $Eu^{+2}$  y el  $Eu_2O_3$  en los híbridos sonogel, pero con preponderancia del  $Eu^{+2}$  dada la mayor intensidad de emisión en el azul. El proceso de transferencia de energía entre estas especies explicaría también la intensidad de emisión aumentada del  $Eu_2O_3$  (a 470 nm, verde) contenido en los sistemas  $Eu-(n)$ /HSG que aparece en la Fig. 4.6/c, en comparación a la intensidad que se muestra en el espectro de emisión del sistema  $Eu-(n)$ /THF (ver Fig. 4.6/a). Para cerrar con este análisis de fluorescencia se muestran en la Fig. 4.6/e los espectros normalizados de absorción del  $Eu_2O_3$ /THF y el de emisión del PPA/THF en polvo, dado el empatamiento de estas curvas se demuestra también la transferencia de energía en un proceso tipo Föster del polímero PPA hacia el  $Eu_2O_3$ . Los procesos anteriores de transferencia de energía y reducción de los iones del Europio en el ambiente sonogel dan como resultado materiales capaces de emitir los tres colores primarios (RGB), lo cual genera gran interés para seguir estudiando y optimizando este tipo de vidrios dopados con elementos lantánidos.



**Figura 4.6:** Espectros comparativos de fluorescencia óptica en soluciones de THF y en sonogel hibridados con los materiales precursores  $Eu(n)$ , PPA y  $Eu_2O_3$ : **(a)** Espectros comparativos de Emisión en solución/suspensión a  $\lambda_{ex} = 235$  nm de  $Eu(n)/THF$  y  $Eu_2O_3/THF$ . **(b)** Espectros comparativos de Emisión a  $\lambda_{ex} = 235$  nm de los sonogel hibridados  $Eu(n)/HSG$  y  $PPA/HSG$ . **(c)** Espectros comparativos de Emisión a  $\lambda_{ex} = 360$  nm de los sonogel hibridados  $Eu(n)/HSG$  y  $PPA/HSG$ . **(d)** Espectro de Excitación a  $\lambda_{em} = 470$  nm del sonogel hibridado  $Eu(55)/HSG$ . **(e)** Espectro de Emisión a  $\lambda_{ex} = 360$  nm del sonogel hibridado  $Eu(55)/HSG$  comprado contra el espectro de Excitación a  $\lambda_{em} = 470$  nm del mismo sonogel hibridado. **(f)** Espectro de Emisión a  $\lambda_{ex} = 360$  nm del sonogel hibridados  $PPA/THF$  comprado contra el espectro de Absorción óptica del  $Eu_2O_3/THF$ .

# Capítulo 5

## Estudio básico de las propiedades ópticas no-lineales de tercer orden $\chi^{(3)}$ en los sistemas sonogel híbridos a base de $(\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}):\text{SiO}_2$

*Dada la estructura amorfa (isotrópica) de los sonogel de  $\text{SiO}_2$  hibridados con los compuestos  $\text{Eu}(n)$ , se estudian en este capítulo las propiedades de ONL de tercer orden  $\chi^{(3)}$  de estos compositos por medio de las técnicas de Z-Scan y de Generación del Tercer Armónico Óptico (THG) calibrado mediante el método de franjas de Maker. Al no requerir los efectos  $\chi^{(3)}$  condición alguna de simetría cristalina en los materiales bajo estudio, fue posible extraer mediante las técnicas antes mencionadas los valores del índice de refracción no-lineal así como calibrar la señal del THG generado por los sistemas sonogel dopados con el compuesto  $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}$  o sistemas  $\text{Eu}(n): \text{SiO}_2$ . Dada la baja conjugación de polímero PPA implementado en la fabricación de los compuestos  $\text{Eu}(n)$  se obtuvieron valores relativamente bajos en la señal del THG (pues es sabido que los sistemas de alta conjugación generan altos valores  $\chi^{(3)}$ ), además de que la longitud de onda del THG ( $\lambda_{3\omega} \sim 355 \text{ nm}$ ) generado a la frecuencia de excitación del láser disponible ( $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ ) coincidía con las principales bandas de absorción tanto del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  como del PPA, por lo que los efectos de auto-absorción de la señal de THG por el monolito híbrido atenuaron significativamente esta señal. Sin embargo, este mismo efecto de auto-absorción generó también efectos térmicos que tuvieron una influencia importante en la medición del índice de refracción no-lineal que fue monitoreado con la técnica del Z-Scan. En efecto, prominentes valores del parámetro  $n_2$  (con auto-refracción positiva:  $n_2 > 0$ ) fueron registrados para todos los sistemas sonogel híbridos  $(\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{PPA}):\text{SiO}_2$ .*

## 5.1 Introducción

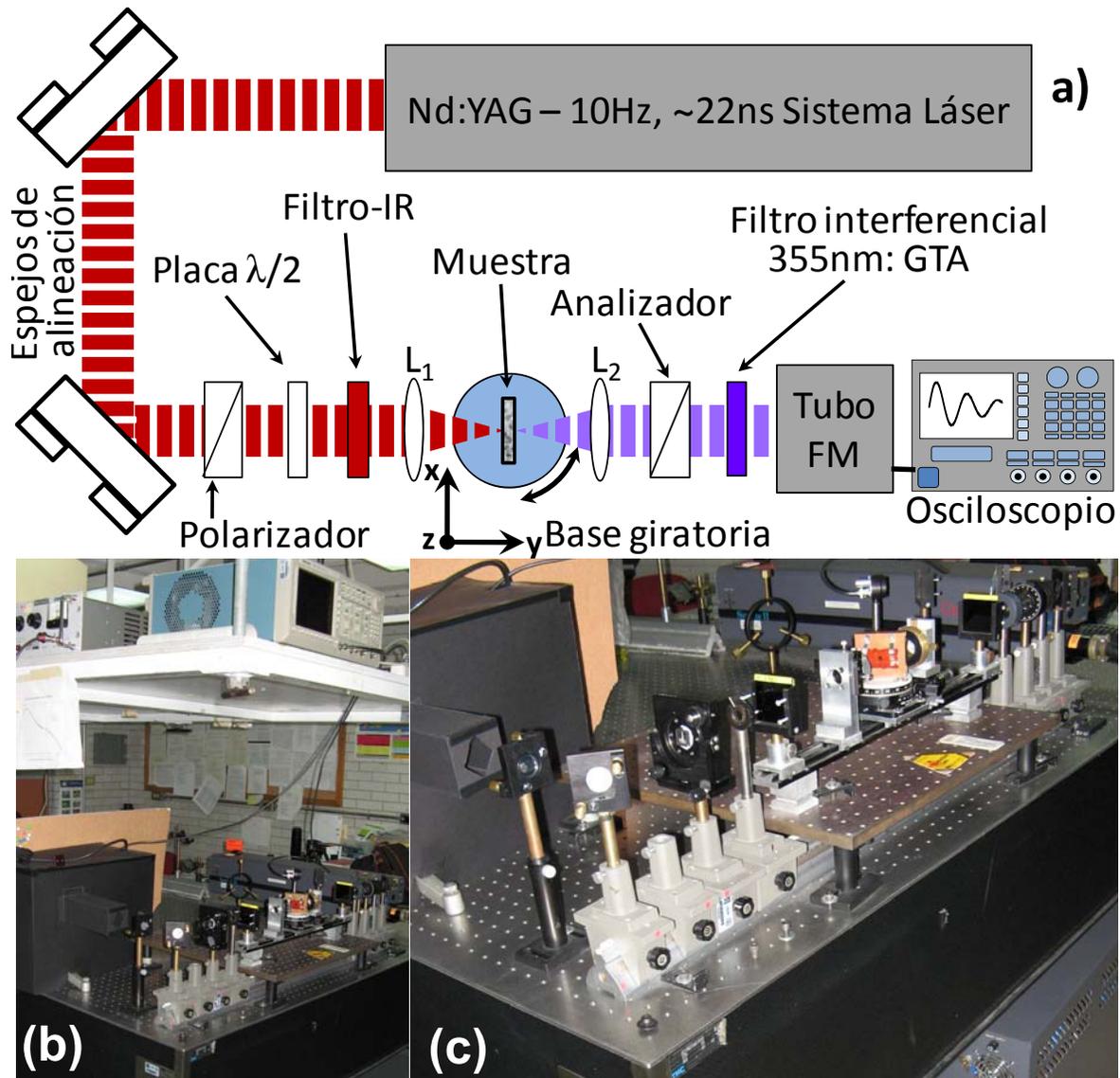
En el **Capítulo 1** se establecieron las bases teóricas para el estudio de la generación del tercer armónico óptico (THG). En particular se explicó el método de las franjas de **Maker**, que es empleado para la medición del coeficiente efectivo de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden  $\chi_{eff}^{(3)}$ , en las muestras híbridas desarrolladas durante esta tesis. Para obtener este efecto no-lineal se requiere de un haz láser enfocado sobre la muestra, en esta configuración, la propagación del haz fundamental y la del haz de THG generado se dan en la misma dirección, por lo que se produce interferencia entre estos dos haces. En consecuencia existe una longitud de coherencia donde el THG es máximo. Además se establecieron las bases teóricas para el cálculo del índice de refracción no-lineal  $n_2$  por medio de la técnica de barrido en Z (Z-Scan). Con esta técnica es posible conocer la parte Real e Imaginaria del coeficiente no-lineal de tercer orden  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  para lo cual es fundamental medir los cambios de fase de la onda que se propaga dentro de la muestra al ser irradiada con un haz láser. Para ello se utiliza un diafragma colocado frente al detector del haz de salida de la muestra bajo estudio. El tamaño de la abertura de este diafragma es de suma importancia para poder medir los cambios de fase a partir del cambio en la transmitancia detectada. Con las caracterizaciones aquí presentadas se tendrá un panorama integral de las propiedades ópticas de los sistemas  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  en estudio. A continuación se presentan detalladamente los experimentos y análisis respectivos de las propiedades ópticas no-lineales de los monolitos sonogel dopados con los compuestos híbridos de  $Eu-(n)$ .

## 5.2 Obtención y calibración del Tercer Armónico Óptico (THG)

Con las mejores muestras híbridas de  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  se procedió a realizar las medidas del tercer armónico por el método de franjas de **Maker** descrito en la **sección 1.2**. Hay que recordar que este método proporciona una medida indirecta del coeficiente de susceptibilidad no-lineal de tercer orden, por lo que es necesario calibrar los valores obtenidos para cada muestra con los valores de algún material de referencia conocido y bien caracterizado (en este caso se utiliza una muestra de sílice fundido para la calibración de la señal THG) [1-2]. Para realizar estas mediciones se utilizó el arreglo experimental mostrado en la **Fig. 5.1/a-c**. En ésta figura se muestra un láser pulsado de Nd:YAG (Surelite-II de Continuum, USA) que emite a una longitud de onda de 1064 nm con pulsos de luz en el régimen de nanosegundos ( $\sim 20$  ns) y con una tasa de repetición ajustable entre 1 - 20 Hz . Para la medición del THG, este haz láser pulsado a 10 Hz se hizo pasar por filtros ópticos de densidad neutra para controlar la intensidad de éste y evitar daño térmico en las muestras irradiadas, así como por un filtro pasa altos (IR) para asegurar que

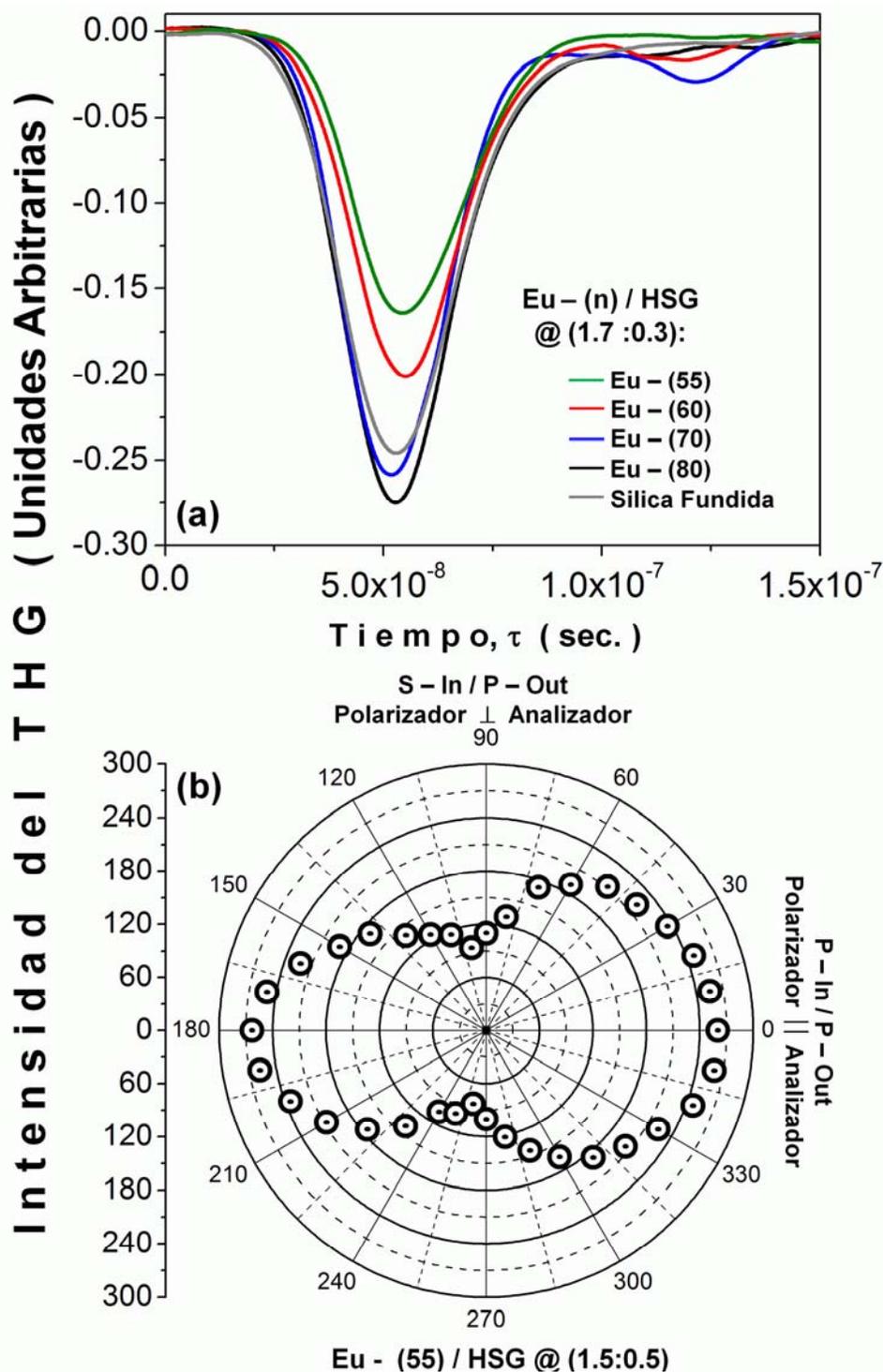
solamente la radiación coherente del láser a  $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$  sea usada durante los experimentos de ONL, dado que luz parásita proveniente de las lámparas de excitación del cristal de Nd:YAG puede llegar al sistema de detección. Un divisor de haz envía parte de la radiación con un haz tenue hacia un foto-detector de silicio (Diodo-PIN) que dispara la señal de un tubo fotomultiplicador que es usado como detector de alta sensibilidad óptica para la detección del THG, mientras que la otra parte del haz (de mayor energía  $\sim 95\%$ ) pasa por un polarizador lineal y un retardador de onda de  $\lambda/2$  que sirven para fijar la orientación del campo eléctrico del haz de excitación sobre la muestra (el haz de excitación puede ser controlado con polarización **S** o **P**). Después del sistema de polarización descrito, el haz se enfoca por medio de una lente de cuarzo ( $f = 5 \text{ cm}$ ) sobre la muestra en estudio que está colocada en una platina con base rotatoria graduada; desde la muestra se transmiten la parte del haz fundamental de frecuencia  $\omega$  ( $\lambda_{\omega}$ ) que no contribuyó al THG (haz sin efecto de conversión no-lineal) y el haz correspondiente al armónico de frecuencia  $3\omega$  ( $\lambda_{3\omega}$ ) a una segunda lente colimadora; un segundo polarizador es utilizado como analizador para el estudio del estado de polarización de la radiación de THG generada por la muestra (el analizador permanece fijo en orientación **P**); estos haces pasan a través de un filtro interferencial (centrado precisamente a  $\lambda_{3\omega} \approx 355 \pm 5 \text{ nm}$ ) que sólo permite el paso de la frecuencia de interés  $3\omega$  hacia el sistema de detección. Este sistema de detección de alta sensibilidad consiste en un tubo fotomultiplicador (Modelo RCA-1P21), que está conectado a un osciloscopio digital (Tektronix TDS-744A, 1 GHz) donde se registra la señal del THG para cada posición angular de la muestra, en un intervalo del ángulo de incidencia de  $-45$  a  $45$  grados. En cada posición angular se realizó un promedio de 40 mediciones (con 40 pulsos del laser de excitación).

Una vez que se tuvo ópticamente alineado el arreglo experimental se procedió a la medición de la señal del tercer armónico de frecuencia óptica o THG. Para esto, primero se polarizó el haz fundamental paralelamente al plano de incidencia (polarización **P**, correspondientes a estudios del tipo **P-In/P-Out**, es decir el haz de excitación del laser polarizado en **P** y el analizador de la señal de THG, en posición **P**), se colocó cada una de las muestras híbridas en la platina rotatoria con la normal de la superficie de la muestra alineada con el eje óptico del arreglo (es decir, a un ángulo de incidencia de cero grados con respecto a la dirección de propagación de los pulsos láser) asegurando que el haz enfocado incidiera sobre la superficie de la muestra. Después, se registró la señal del THG en función del ángulo de incidencia del haz fundamental. Después de realizar las medidas para las diversas muestras *Eu-(n)/HSG*, se realizó la medida del THG (bajo las mismas condiciones experimentales) en la muestra de referencia de silicio fundido para realizar la calibración de las mediciones obtenidas y la subsecuente evaluación de los coeficientes no-lineales  $\chi_{eff}^{(3)}$  propios de los sonogeles híbridos.



**Figura 5.1:** (a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la medición del THG por el método de franjas de Maker; (b-c) Fotografías de este sistema experimental donde se observan todas sus componentes montadas en una mesa holográfica de trabajo (Dispositivo montado en el Lab. de Óptica No-lineal, CCADET-UNAM).

En la [Fig. 5.2/a](#) se muestran únicamente las señales del tercer armónico óptico en su intensidad máxima (registrada en las franjas de Maker a aproximadamente  $0^\circ$ ) para algunas de las muestras  $Eu-(n)$ /HSG desarrolladas y para la placa/substrato de sílice fundida usada como referencia. Se aprecia un pulso a frecuencia  $3\omega$  con aproximadamente las mismas características en ancho temporal que el del pulso a la frecuencia fundamental  $\omega$ . Estas señales fueron directamente grabadas del osciloscopio digital implementado y fueron obtenidas bajo las mismas condiciones experimentales (energía por pulso, ancho temporal y mismo tamaño del punto focal) para todas las muestras.



**Figura 5.2:** (a) Señales de las intensidades máximas del THG obtenidas para distintas muestras  $Eu(n)/HSG$  con razón de dopaje (1.7:0.3) y la placa de referencia de silicio fundido. (b) Intensidades normalizadas del THG en función del ángulo relativo entre el Polarizador-Analizador. Nótese que los máximos de intensidad se encuentran cuando los polarizadores están en la configuración paralela de polarizadores: **P-In/P-Out**, mientras que los mínimos de intensidad ocurren cuando se tienen una configuración ortogonal: **S-In/P-Out**.

Con las medidas obtenidas del THG, se puede obtener el valor del coeficiente de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden para los sistemas sonogel híbridos  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$  por medio de la [ecuación 1.22](#) (ver **sección 1.2**):

$$\left| \chi_{eff_{HSG}}^{(3)} \right| \approx \frac{2 \left| \chi_{Ref}^{(3)} \right| \left( \ell_{C-Ref} \right) \left[ \left( \alpha_0 / 2 \right)^2 + \left( \pi / \ell_{C_{HSG}} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 - e^{-\alpha_0 L / 2}} \left( \frac{I_{3\omega-Muestra}^{Max}}{I_{3\omega-Ref}^{Max}} \right)^{1/2} .$$

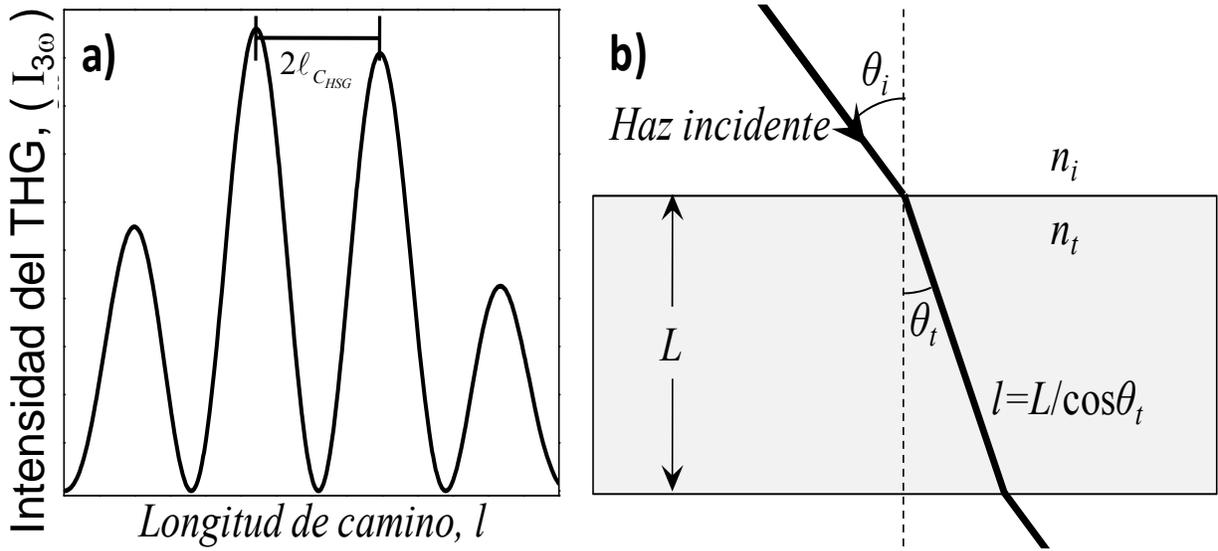
En esta ecuación, la longitud de coherencia del material de referencia (sílice) a la longitud de onda del láser empleado es  $\ell_{C-Ref} = \ell_{C-Silice} \approx 12 \mu\text{m}$  y el valor de la susceptibilidad es  $\chi_{Silice}^{(3)} = 4.342 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$  ( $= 3.11 \times 10^{-14}$  esu). Con estos datos se puede calcular relativamente el valor de  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$  para las muestras sonogel híbridas toda vez que la longitud de coherencia  $\ell_{C_{HSG}}$  de las muestras ha sido estimada; para ello se requiere conocer el índice de refracción de éstas a la frecuencia fundamental  $n_\omega$ . En nuestro caso particular no fue posible medir este valor, pero se logró medir mediante la técnica del ángulo de **Brewster** el valor de  $n_0$  para una longitud de onda de 633 nm (rojo) en las muestras híbridas, este valor oscila entre:  $n_{0_{HSG}} \approx 1.38-1.33$  dependiendo de la concentración de dopaje. El valor del índice de refracción para el vidrio sonogel puro (sin dopar) es de  $n_{0_{SG-Puro}} \approx 1.31$ . Este valor es menor al del vidrio estándar (Flint o Corning) que es de aproximadamente 1.52, esto es debido a la alta porosidad del sonogel desarrollado donde las cavidades están parcialmente vacías o bien llenas de aire, lo que reduce el índice de refracción de esta matriz vítrea. El valor de  $n_{0_{HSG}}$  se puede usar para obtener una estimación del valor de la longitud de coherencia  $\ell_{C_{HSG}}$  para la longitud de onda fundamental a 1064 nm, para lo cual hay que medir el ángulo  $\theta_t$  entre máximos consecutivos en el patrón de franjas de *Maker* y conocer así la longitud efectiva  $l$  que recorrió el haz dentro del medio, y a su vez conocer la longitud de coherencia dada por:

$$2\ell_c = |L - l| = |L(1 - 1 / \cos \theta_t)|, \quad (5.1)$$

donde  $\theta_t$  es el ángulo formado por el haz transmitido dentro del medio (ver [Fig. 5.3](#)). Para conocer este ángulo podemos hacer uso de la ley de *Snell*:

$$n_i(\omega) \sin \theta_i = n_t(\omega) \sin \theta_t, \quad (5.2)$$

donde  $n_i$  y  $n_t$  son los índices de refracción en el medio de incidencia y en el medio de transmisión respectivamente;  $\theta_i$  y  $\theta_t$  son los ángulos de los haces incidente y transmitido, respectivamente. Conociendo el valor de  $n_i$  (en nuestro caso aire con  $n_i \approx 1$ ), de  $n_t$  y del espesor  $L$  de la muestra, es posible conocer la distancia  $l$  que recorrió el haz dentro del medio y obtener así la longitud de coherencia dada por la [ecuación 5.1](#), teniendo en cuenta que a  $\theta_t = 0$  se tenía un valor máximo para todas las muestras.



**Figura 5.3:** a) Esquema de la intensidad  $I_{3\omega}$  del THG en función de la longitud de camino óptico  $l$ , donde se observa que la distancia entre dos máximos consecutivos es dos veces la longitud de coherencia:  $2\ell_{C_{HSG}}$ . b) Geometría implementada para medir la longitud de coherencia en un medio de longitud  $L$  e índice de refracción  $n_t$ , usando la ley básica de refracción de la óptica lineal: Ley de Snell.

En la [Tabla 5.1](#) se muestran los valores estimados para la longitud de coherencia  $\ell_{C_{HSG}}$  y de  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$  medidos a partir de la [ecuación 1.22](#) para las muestras híbridas estudiadas. Debe tenerse especial cuidado en notar que, para calcular la distancia que el haz recorre en el medio (longitud  $l$ ) y la longitud de coherencia  $\ell_{C_{HSG}}$  se utiliza el valor del ángulo del haz transmitido  $\theta_t$ , mientras que en la [Tabla 5.1](#) se muestra el ángulo relativo  $\theta_{Relativo}$  entre dos valores máximos del THG consecutivos, por lo que  $\theta_{Relativo}$  equivale a la diferencia entre ángulos del haz incidente  $\theta_i$  para cada valor máximo de THG encontrado consecutivamente:  $\theta_{Relativo} = \theta_{i_{Max-2}} - \theta_{i_{Max-1}}$ .

**Tabla 5.1:** Valores obtenidos para: el ángulo relativo  $\theta_{Relativo}$  entre máximos consecutivos del THG, el espesor de las muestras  $L$ , la longitud de coherencia  $\ell_{C_{HSG}}$ , los valores de  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$  y de  $n_2$  para los diferentes sistemas híbridos  $Eu-(n)/HSG$  a razón de dopaje (1.7:0.2) y (1.8:0.2), respectivamente.

Muestras Sonogel Híbridas Eu-(n) / HSG	$\theta_{Relativo}$ $\pm 2^\circ$	Espesor $L$ ( $\mu m$ ) $\pm 10$	Índice de Refracción Lineal @ 632 nm $n_0$	$\ell_{C_{HSG}}$ ( $\mu m$ ) $\pm 0.1$	Coefficiente $\alpha_0$ ( $m^{-1}$ ) $\pm 50$	$ \chi_{eff_{HSG}}^{(3)} $ ( $\times 10^{-21} m^2 V^{-2}$ ) / ( $\times 10^{-13} esu$ )	$n_2$ ( $\times 10^{-10} m^2 W^{-1}$ ) / ( $\times 10^{-4} esu$ )
Eu-(55) / HSG	~27	~220	~1.38	~13.0	~3796	1.9 / 1.3	~2.5 / 8.0
Eu-(60) / HSG	~25	~234	~1.37	~12.0	~3482	2.4 / 1.7	~3.4 / 10.9
Eu-(70) / HSG	~21	~218	~1.35	~8.1	~2839	5.0 / 3.5	~3.5 / 11.3
Eu-(80) / HSG	~17	~296	~1.33	~7.4	~1812	6.3 / 4.5	~6.1 / 20.2

Se observa que los valores obtenidos de  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$  para los medios  $Eu-(n)/HSG$  son mayores comparados con el valor reportado para la sílice ( $\chi_{Silice}^{(3)} = 4.342 \times 10^{-22} m^2 V^{-2}$ ) [3], y algunos materiales inorgánicos como lo son el fluoruro de bario, el fosfato titanil potasio, y el coloide oro/acetona, con valores entre  $1.5$  y  $16 \times 10^{-22} m^2 V^{-2}$  [4-5]; aunque cabe mencionar que hay materiales como el fluoruro de calcio y el cloruro de litio que alcanzan valores de  $6$  y  $9 \times 10^{-20} m^2 V^{-2}$  [6-7] y hasta valores de  $\sim 10^{-16} m^2 V^{-2}$  en aleaciones de  $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  [8]. Esto muestra que los materiales sonogel híbridos desarrollados a base de  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  son buenos candidatos para dispositivos fotónicos pues presentan valores de  $\chi^{(3)}$  similares (y a veces mayores) que los cristales inorgánicos convencionales. Además, es notorio el hecho de que la concentración de  $Eu_2O_3$  presente en el compuesto dopante  $Eu-(n)$  determina la intensidad del THG y por ende, la magnitud de  $\chi_{eff_{HSG}}^{(3)}$ .

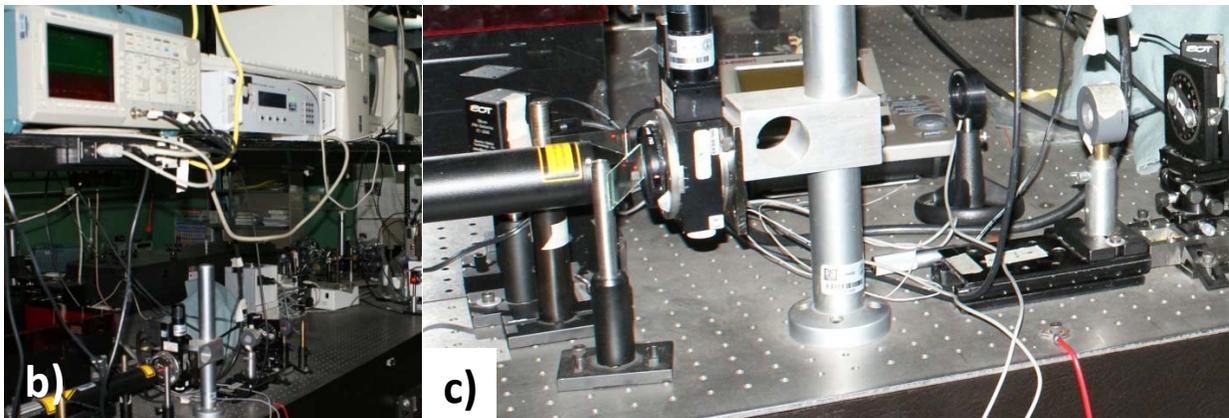
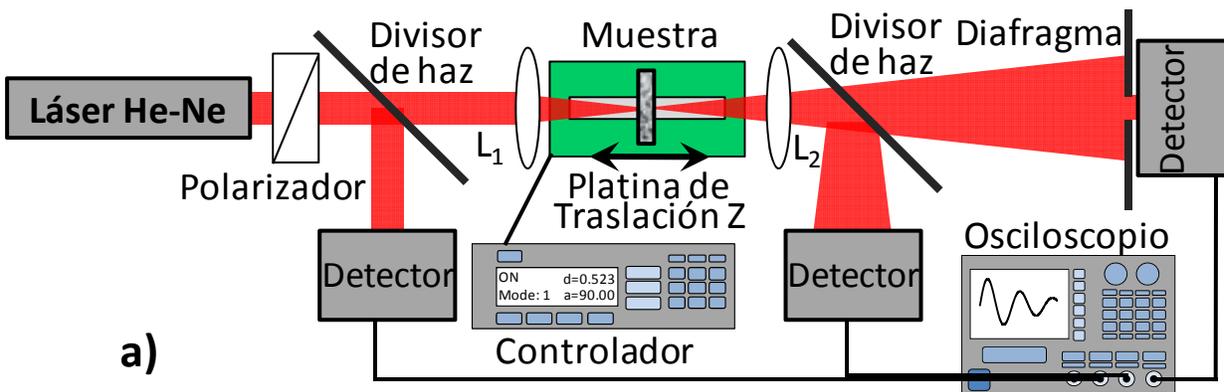
Después de obtener las medidas correspondientes al variar el ángulo de incidencia sobre la muestra (rotación sobre el plano de incidencia) bajo las simetrías de polarización P-In/P-Out y S-In/P-Out, se realizaron también mediciones con variación del plano de polarización del haz incidente, es decir, se rotó gradualmente la placa retardadora  $\lambda/2$  para cambiar la orientación relativa entre los dos polarizadores cada cinco grados (esto equivaldría a rotar el plano de la muestra alrededor de su normal). Estas medidas se llevaron a cabo desde la configuración inicial P-In/P-Out, pasando por la configuración S-In/P-Out, para terminar nuevamente en la configuración P-In/P-Out, es decir, rotando el ángulo relativo de los polarizadores de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . Esto con el fin de observar la dependencia de la polarización de la señal de salida del THG con el estado de polarización del haz fundamental de excitación (ver esquema polar en la Fig. 5.2/b). Debido a que el fenómeno del THG es de carácter puramente electrónico [9-10], es decir, la irradiación de la señal del THG depende exclusivamente de las transferencias de carga electrónica en las componentes moleculares del material y no de la simetría cristalina del medio en estudio, se espera que la intensidad del THG disminuya (se anule) en la configuración ortogonal S-In/P-Out, que es la configuración donde los polarizadores están a un ángulo relativo de  $90^\circ$  uno respecto al otro. En la Fig. 5.2/b se presenta a manera de ejemplo, la medición de la intensidad del THG en función del ángulo relativo entre el sistema polarizador-analizador para una de las muestras híbridas bajo estudio. En esta figura, los máximos se encuentran cuando los polarizadores se encuentran en configuración P-In/P-Out (paralelos entre sí, ángulos de  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ). Se observa cómo la intensidad va disminuyendo conforme disminuye el ángulo relativo de los polarizadores hasta alcanzar una configuración S-In/P-Out (perpendiculares entre sí, ángulos de  $90^\circ$  y  $270^\circ$ ), en donde se obtiene el mínimo de intensidad del THG. Físicamente esto quiere decir que la polarización inicial del haz incidente excita la nube electrónica del material solamente en la dirección en que ella incide, y no cambia dentro del material por razones de simetría cristalina (lo que si sucede en el caso de la generación del segundo armónico óptico o SHG); por esta razón se forma un lóbulo de emisión del THG típico en efectos de radiación puramente dipolar (de carácter electrónico) y la intensidad del THG disminuye a un valor casi nulo cuando los polarizadores son perpendiculares entre sí. Esto demuestra que el fenómeno registrado es efectivamente el THG (efecto  $\chi^{(3)}$ ), que la muestra es amorfa o isotrópica y que se trata de un fenómeno puramente electrónico.

### 5.3 Medición del índice de refracción no-lineal mediante la técnica de Z-Scan

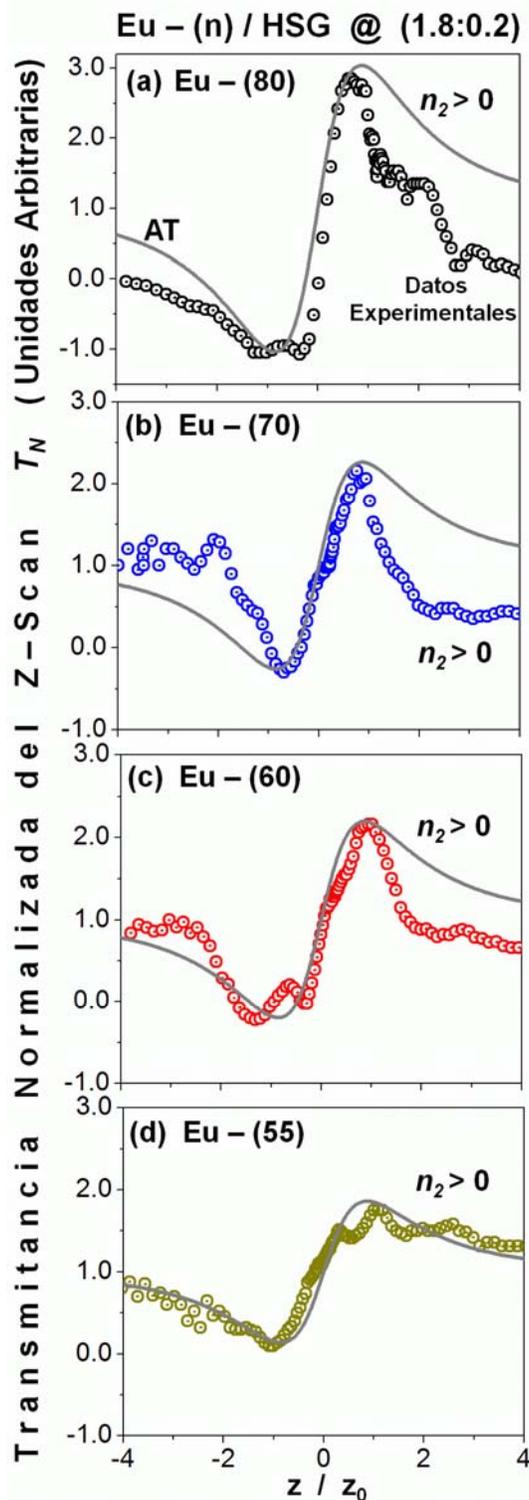
Finalmente, se realizó la medida del índice de refracción no-lineal  $n_2$  (con  $S < 1$ ,  $S \approx 20\%$ ) por la técnica de barrido en Z. Para el dispositivo experimental (Fig. 5.4/a-c) se utilizó un sistema láser de He-Ne sin polarizar (@  $\lambda \approx 632.8$  nm) de 35 mW (Thorlabs, HRR170-1); esta energía se mantuvo constante y fue monitoreada durante las medidas de Z-Scan realizadas. El modo espacial del haz láser fue el modo TEM<sub>00</sub> o modo Gaussiano. El plano de polarización del haz láser utilizado fue ajustado por medio de un polarizador lineal montado en una platina rotatoria. El haz linealmente polarizado se enfocó sobre la muestra por medio de una lente positiva ( $f = 5$ cm) donde  $\sim 10$  mW de luz incidía sobre las muestras bajo estudio. Estas se colocaron sobre una platina de traslación lineal motorizada (25 mm de longitud de traslación en pasos mínimos de 2  $\mu$ m). Para detectar la señal, se colocó un foto-detector (EOT/ET-2040) a  $\sim 0.45$  m de distancia de la lente de enfoque, al cual se antepuso un diafragma que limitaba la cantidad de luz que llegaba al foto-detector. Las señales capturadas en ambos foto-detectores del dispositivo experimental fueron medidas con un osciloscopio digital (Tektronix TDS, 744A). Los sistemas de movimiento de las platinas rotatorias y de traslación, así como la administración de la adquisición de datos experimentales fueron automatizados y controlados por un programa diseñado especialmente para este propósito en LabView.

En la Fig. 5.5/a-d se muestran las medidas de Z-Scan con apertura  $0 < S < 1$  y con transmitancia normalizada (esta se obtiene realizando el cociente de las señales D/D1 registradas en los detectores de señal y de referencia, ver Fig. 1.4). Como se menciona en el **Capítulo 1**, en estas curvas experimentales, dependiendo de la forma de la curva (secuencia valle-pico o pico-valle registrada de izquierda a derecha), es posible discernir precisamente el signo del índice de refracción no-lineal para cada muestra en estudio (las mediciones de la absorción no-lineal con el diafragma completamente abierto  $S = 1$  no pudieron ser realizadas exitosamente dada el alto esparcimiento observado en estas mediciones a la longitud de onda empleada, esto a pesar de implementar muestras con relativa baja razón de dopaje (1.8:0.2)). Se puede reconocer primeramente, a partir de los experimentos realizados, que todos los sistemas híbridos  $Eu-(n)/HSG$  estudiados exhiben una no-linealidad positiva, que queda definida por la secuencia de la curva valle-pico, donde de acuerdo a la Fig. 4.4/a y la Fig. 5.2/a, la tendencia de los compositos híbridos a mostrar una mayor no-linealidad de tercer orden está dada por la concentración de  $Eu_2O_3$  dentro del sistema  $Eu-(n)/PPA$  contenido en la matriz sonogel vítrea. Los ajustes teóricos (líneas continuas) mostrados en la Fig. 5.5/a-d fueron obtenidos de acuerdo a la teoría mostrada en el **Capítulo 1**, de donde se obtuvieron, a partir del cambio de fase y de la diferencia pico-valle (ver ecuaciones 1.25 y 1.26), los valores de  $n_2$  que se muestran en la

**Tabla 5.1.** Mas claramente, el programa implementado para obtener los ajustes teóricos de la transmitancia normalizada  $T_N$  en las mediciones obtenidas de Z-Scan hacen uso de la posición adimensional de la muestra  $x = z/z_0$  (siendo  $z_0$  el rango de Rayleigh de la lente de enfoque, con  $z_0 \approx 3.1 \text{ mm}$  y  $z$  la posición de la muestra en el marco del laboratorio); de esta forma los datos experimentales pueden ajustarse satisfactoriamente mediante la siguiente función semi-empírica:  $T_N \approx 1 + \Delta\Phi_0 \left[ 4x/(1+x^2)(9+x^2) \right]$  [11-14]. El cambio de fase se obtiene, como se ha mencionado, a partir de la diferencia valle-pico  $\Delta T_{p-v}$  directamente medida de las curvas de Z-Scan obtenidas experimentalmente y del tamaño de la abertura  $S$  del diafragma implementada en dichas mediciones, de acuerdo a la ecuaciones 1.26 descrita en el **Capítulo 1**:  $\Delta\Phi_0 = \Delta T_{p-v} / 0.404 (1-S)^{0.25}$ .



**Figura 5.4:** a) Esquema del arreglo experimental utilizado para la técnica de barrido en Z (Z-Scan); b-c) Fotografías (vista general y detalle) de este sistema experimental donde se observan sus componentes (Dispositivo montado en el Lab. de Óptica No-lineal, CCADET-UNAM).



**Figura 5.5: a-d)** Medidas de Transmitancia normalizada de Z-Scan con abertura del diafragma semi-cerrada, donde se aprecian las curvas que registran la acción de la no-linealidad refractiva  $n_2$  de los sistemas híbridos  $Eu-(n)/HSG$  estudiados para muestras sonogel con razón de dopaje de (1.8:0.2). La curva continua representa el mejor ajuste teórico (AT) para los datos experimentales. Nótese que el signo del índice  $n_2$  se obtiene directamente de la forma de la curva y que la concentración de  $Eu_2O_3$  presente en el compuesto dopante  $Eu-(n)$  determina la magnitud de  $n_2$ .

Claramente se observa que los valores obtenidos para  $n_2$  son considerablemente grandes ( $\sim 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  o  $\sim 10^{-4}$  esu) comparados con valores típicos como el de la sílice fundida ( $3 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ ) y otros como el fluoruro de bario, el fluoruro de cerio y el fosfato titanil potasio con valores de 2, 4 y  $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  [4, 15]; y otros materiales como aleaciones de  $\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$  y  $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$  con valores de  $\sim 3000 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  [16]. Como se ha mencionado, los valores tan altos de  $n_2$  obtenidos para los sistemas sonogel híbridos  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  pueden deberse a efectos térmicos: se ha mostrado que, cuando se realiza la medida del índice  $n_2$  con la técnica del Z-Scan implementando láseres continuos (como se hizo en este trabajo) se obtienen contribuciones térmicas al valor del índice  $n_2$ , que predominan sobre las contribuciones de origen electrónico; por ejemplo, el valor para la sílice fundida puede variar desde  $n_2 = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  hasta valores de  $\sim 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$  [17]. Una forma de evitar estas contribuciones de origen térmico es utilizar un láser pulsado (lo cual se propone como continuación del presente trabajo para una futura investigación). Bajo estas condiciones y dependiendo del periodo de los pulsos, es posible llegar a un estado estacionario y medir el valor de  $n_2$  debido únicamente a las contribuciones electrónicas sin modificar sustancialmente la teoría aquí empleada. De acuerdo a la Fig. 4.4/a, las medidas de Z-Scan están bien correlacionadas al coeficiente de absorción  $\alpha_0$  de las muestras y la no-linealidad de tercer orden, al igual que en el caso del THG, aumenta al aumentar la concentración de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en los compuestos  $\text{Eu}(n)$  (ver valores en la Tabla 5.1).

En resumen, en la Tabla 5.1 se muestran los resultados de los valores obtenidos para los coeficientes de susceptibilidad no-lineales de tercer orden medidos tanto por la técnica de THG (magnitud del valor absoluto de  $\left| \chi_{\text{eff,HSG}}^{(3)} \right|$ ), como por la técnica de Z-Scan (parte real de  $\chi_{\text{eff,HSG}}^{(3)}$ , equivalente a  $n_2$ ). En general, se observan buenos valores de  $\chi^{(3)}$  para todos los sistemas híbridos  $\text{Eu}(n)/\text{HSG}$  bajo las técnicas de franjas de Maker de THG y de Z-Scan. Cabe señalar que todas las muestras híbridas presentaron buena estabilidad térmica y mecánica ya que no se presentaron cambios considerables en las señales no-lineales después de tiempos considerablemente largos de exposición a la radiación láser incidente. Una propuesta para mejorar los valores del THG bajo la técnica empleada es utilizar longitudes de onda láser incidentes que no presenten una absorción lineal o no-lineal considerable por los materiales empleados en las longitudes de onda de los armónicos obtenidos, evitando así efectos de auto-absorción en la señal del THG y generando una mejor eficiencia de conversión óptica del haz fundamental al armónico respectivo. Para la técnica de barrido en Z, se recomienda utilizar haces láser pulsados a frecuencias (o longitudes de onda) igualmente lejos de los valores de resonancia de los materiales

estudiados. Para esto sería conveniente implementar un sistema láser sintonizable en un amplio rango espectral, estos láseres son comúnmente conocidos como osciladores ópticos paramétricos (OPOs).

Cabe finalmente resaltar que en la [Tabla 5.1](#) se presentan los valores de los coeficientes de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden tanto en unidades electroestáticas (esu, también conocidas como unidades Gaussianas), como en unidades del Sistema Internacional (SI o MKS). Para cambiar los valores de estos coeficientes se hace uso de la siguiente relación de conversión [[1](#), [18](#)]:

$$\chi_{(\text{MKS})}^{(3)} = \frac{4\pi}{c^2 \times 10^{-8}} \chi_{(\text{esu})}^{(3)}. \quad (5.1)$$

Para cambiar los valores de  $n_2$  se emplea la siguiente relación [[1](#), [14](#)]:

$$n_{2(\text{esu})} = \frac{cn_0}{40\pi} n_{2(\text{MKS})}; \quad (5.2)$$

donde  $c$  [ $\text{m s}^{-1}$ ] es la velocidad de la luz en el vacío. Nótese que para cambiar el valor de  $n_2$  de unidades MKS a unidades esu, es necesario el valor de  $n_0$  de las muestras en estudio. Las unidades esu de  $\chi^{(3)}$  son [ $\text{cm}^2 \text{statvolt}^{-2}$ ] = [ $\text{cm}^3 \text{erg}^{-1}$ ]; las unidades esu de  $n_2$  son [ $\text{cm}^2 \text{seg erg}^{-1}$ ]. Debe recordarse que en la [Tabla 5.1](#) los valores de  $\chi^{(3)}$  fueron obtenidos a  $\lambda_\omega = 1064 \text{ nm}$  por la técnica de THG y el método de franjas de *Maker*, mientras que los valores obtenidos por medio de la técnica de Z-Scan, a partir del valor del índice de refracción no-lineal, se tomaron a  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

# Conclusiones

En este trabajo de tesis se logró la síntesis de monolitos híbridos **(lantánido:orgánico):inorgánico** en formato cilíndrico al lograr dopar a diversas razones matrices amorfas de óxido de silicio ( $SiO_2$ ) altamente transparente en la región visible con el compuesto híbrido en forma de polvo  $Eu_2O_3:PPA$ , dando lugar a un nuevo sistema híbrido  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  en formato de estado sólido apto para caracterizaciones y aplicaciones ópticas. La solución precursora de la matriz vítrea fue preparada por el método sonogel implementado en los laboratorios del CCADET-UNAM desde hace ya cuatro años y la cual prescinde del uso de catalizadores, lo cual es comprobable en esta investigación ya que las espectroscopias FTIR y Raman realizadas a las matrices vítreas (sonogel puros) demuestran la alta pureza del vidrio obtenido al evidenciar solamente la presencia de la estructura  $SiO_2$  y del grupo OH, siendo estos un producto normal de la reacción entre los precursores necesarios ( $H_2O$  y TEOS) para la síntesis de la matriz vítrea. En cuanto al híbrido  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$ , la exitosa incorporación del compuesto  $Eu_2O_3:PPA$  dentro de la matriz vítrea es comprobada por los estudios de difracción de rayos X y de AFM, los cuales permitieron observar claramente el cambio estructural entre el vidrio puro y el dopado, pues para el primero se demostró un corrimiento en la envolvente amorfa del espectro de difracción de rayos X lo cual es indicativo de un cambio estructural de largo alcance sufrido en el bulto de la red vítrea dopada. En cuanto a los estudios de AFM, se observó un cambio notable en la porosidad y morfología topológica de la matriz vítrea al ser dopada con el compuesto  $Eu_2O_3:PPA$ , siendo obviamente el vidrio sin dopar el que presentó una mayor porosidad. Esta efectiva incorporación del óxido lantánido dentro de la matriz sonogel se atribuye totalmente al polímero conjugado PPA y particularmente a los grupos fenileno en este ya que proporcionaron la solubilidad necesaria al sistema híbrido  $Eu-(n)$  en los solventes orgánicos THF, que fue usado para disolver los polvos  $(Eu-(n))/THF$  y poder ser así vertidos en la fase sol de la matriz de  $SiO_2$  en formación durante esta etapa para llevar a cabo el proceso de dopaje. Con una misma concentración para cada una de las soluciones dopantes de  $Eu-(n)/THF$ , se prepararon las matrices vítreas en un volumen cilíndrico de 2 mL, usando las siguientes razones de dopaje: 1.5:0.5, 1.7:0.3 y 1.8:0.2 ml, esta incorporación de dopantes a diversas razones muestra dos cosas: Primero, la estabilidad mecánica de las matrices vítreas para incorporar diversos volúmenes en sus poros, pues a pesar de que la mayoría de los monolitos sufrieron fracturas durante el secado también se lograron obtener algunos monolitos íntegros con el formato cilíndrico deseado; y segundo, la facilidad para sintonizar las propiedades macroscópicas de un híbrido sol-gel, tales como el índice de

refracción lineal ( $n_o$ ) o la misma opacidad/transparencia como lo muestran las medidas por ángulo de Brewster y los espectros de absorción respectivamente.

La estructura de los componentes de los compuestos híbridos en polvo  $Eu-(n)$  se determinó como cristalina monoclinica centrada para el  $Eu_2O_3$ , y para el polifenilacetileno como mayoritariamente transoide, aunque para este último las bandas en el infrarrojo correspondientes a la cadena conjugada mostraron poca intensidad lo que indicó la poca conjugación lograda en la preparación de este compuesto orgánico. Como dopantes dentro de la matriz vítrea, los compuestos  $Eu-(n)$  mostraron cambios evidentes en los espectros Raman e infrarrojo, siendo estos más notorios en su componente de óxido de europio, pues en este los cambios se presentaron como corrimientos o aglomeración de bandas respecto al espectro del polvo prístino, lo que dio como evidencia un cambio en los estados vibracionales o rotacionales del compuesto dopante  $Eu-(n)$  debido a la mayor interacción entre sus aglomerados formados en los poros de la matriz vítrea, o bien entre el  $Eu-(n)$  y las mismas moléculas de  $SiO_2$ .

El espectro de fluorescencia a  $\lambda_{ex} = 235$  nm de los polvos  $Eu-(n)$  está dominado principalmente por el óxido de europio, el cual muestra una emisión en 470 nm asociada a la transición de electrones entre los orbitales de la moléculas  $Eu_2O_3$  y la capa 4f del ion  $Eu(III)$  ya que en la emisión principal (470 nm) se encuentran acoplados otros máximos a 560, ~621 y ~650 nm los cuales corresponden a las transiciones  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  y  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  de este ion lantánido. Estas cuatro emisiones son también visibles a la misma longitud de excitación en los sólidos  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  pero para las últimas tres se presentaron de manera más definida y más intensa debido a la transmisión de energía inter-especie entre el polímero y el óxido de europio al estar en mayor cercanía en los poros del vidrio. En este mismo espectro el PPA solo presentó una débil y muy ancha emisión con un máximo en 396 nm.

El punto importante a ser considerado en el espectro de fluorescencia de los híbridos  $(Eu_2O_3:PPA):SiO_2$  fue la aparición de una emisión muy estrecha (~12 nm, FWHM) en aproximadamente 407 nm correspondiente a la región del azul que se obtuvo al excitar a  $\lambda_{ex} = 360$  nm. Debido a la presencia de varios reportes científicos en los que se demuestra la reducción natural de iones  $Eu^{+3}$  a  $Eu^{+2}$  durante procesos de gelación en ambientes sonogel de  $SiO_2$ , la emisión a 407 nm es atribuida a la aparición de iones  $Eu^{+2}$  dentro de nuestro sistema híbrido que son conservados de forma estable dentro del bulto vítreo generado, esto debido a su aislamiento en condiciones estables dentro de la matriz vítrea. Las reacciones químicas en este proceso de reducción pueden prestarse complejas debido a la gran cantidad de compuestos presentes para la preparación y síntesis del híbrido por

lo que son motivación para un análisis más detallado y profundo en una próxima investigación.

Las medidas de generación del tercer armónico óptico para los híbridos sólidos se llevaron a cabo con una laser pulsado en el régimen de nanosegundos con emisión a 1064 nm y se realizaron sobre aquellos sistemas híbridos con dopaje a razón (1.7:0.3) mL, las señales registradas permitieron establecer al oxido lantánido como aquel elemento con mayor contribución a la señal de tercer armónico puesto que la señal aumentó proporcionalmente con el aumento de europio contenido en la familia de materiales dopantes  $Eu-(n)$ , teniendo como máxima señal la del  $Eu-(80)$ , la cual registró un valor del coeficiente no-lineal de tercer orden de  $\chi^{(3)} = 4.5 \times 10^{-13} \text{ esu}$ , el cual se encuentra en un rango promedio (por arriba de diversos vidrios:  $10^{-14} \text{ esu}$ ) pero por supuesto por debajo de los mejores materiales inorgánicos usados para generar este fenómeno no-lineal, como lo son la aleación  $Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  cuyo valor de esta susceptibilidad óptica alcanza órdenes de magnitud de  $10^{-8} \text{ esu}$ . La falta de contribución por parte del material orgánico PPA a la señal del tercer armónico es consecuencia de su falta de conjugación demostrada por medio del estudio FTIR. Las medidas de Z-Scan realizadas a los monolitos dopados a razón de (1.8:0.2) mL son congruentes con los resultados de THG, pues los índices de refracción no lineal ( $n_2$ ) obtenidos incrementan su valor con el incremento de europio en los compuestos  $Eu-(n)$ , los valores medidos de  $n_2$  están en el orden de  $\sim 20.2^{-4} \text{ esu}$ , dichos valores están muy por encima de los valores regulares de  $n_2$  obtenidos por las mejores aleaciones por lo que dicha magnitud se atribuye a contribuciones térmicas que sobrepasan a las contribuciones eléctricas para el valor de  $n_2$ .

Es así que en este trabajo se han sintetizado sistemas híbridos de clase I ( $Eu_2O_3:PPA$ ): $SiO_2$ , y se ha dado una primera aproximación a sus propiedades estructurales, de óptica lineal y no-lineal, estableciendo a estos sistemas híbridos como materiales de relativa fácil manufactura y sintonizables en sus propiedades ópticas macroscópicas ( $n_o$ ,  $n_2$ ,  $\chi^{(3)}$ ) en función de la cantidad de dopante usado. Lo anterior gracias a que la matriz vítrea de  $SiO_2$  preparada es de elevada pureza (óptica y química) y consecuentemente altamente transparente en la región del visible. Las propiedades luminiscentes de los sistemas híbridos fabricados son de resaltar frente a las propiedades ópticas no-lineales, pues mientras en las primeras se produjo una emisión de longitud de onda muy pura en 407 nm, los valores de  $\chi^{(3)}$  no presentaron mejoras significantes respecto a otros materiales comúnmente usados. Así pues, el material híbrido desarrollado puede ser usado en aquellos dispositivos ópticos que requieran de compuestos fluorescentes con emisión de alta pureza en el azul. Por último, es de mencionar que esta investigación ha dejado algunas puertas abiertas para continuar con estudios más detallados del sistema ( $Eu_2O_3:PPA$ ): $SiO_2$ , como por ejemplo, la asignación detallada a los compuestos  $Eu-(n)$  de

las bandas Raman así como el cambio de estas que fueron observados del estado prístino en polvo al estado sólido en ambiente sonogel, un estudio monitoreado durante el proceso de gelación que permita conocer como se reduce el  $Eu^{+3}$  o bien simplemente la implementación de mejoras en la obtención de los valores de  $n_2$  donde se atenúen los efectos térmicos, como con la implementación de un sistema laser de pulsos ultra-cortos en la técnica de Z-Scan.

## Introducción

- [1] *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 5956-5959; D. Avnir.
- [2] *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984), 593-597; D. Levy.

## Capítulo 1

- [1] *Nonlinear Optics* 2<sup>a</sup> ed. (Academic press 2003); R.W. Boyd.
- [2] *Introduction to modern optics* 2<sup>a</sup> ed. (Dover 1989), Capítulo 6 ; G.R. Fowles.
- [3] *Optics Communications* **198** (2001), 403-406; S.B. Mirov, *et. al.*
- [4] *Optics Communications* **138** (1997), 87-90; D. Wang, *et. al.*
- [5] *Optics Communications* **141** (1997), 157-161; I. T. McKinnie, *et. al.*
- [6] *Optics Communications* **281** (2008), 5415-5419; J. Liu, *et. al.*
- [7] *Optics & Laser Technology* **41** (2009), 972–976; S. K. Garai, *et. al.*
- [8] *Introduction to electrodynamics* 3<sup>a</sup> ed. (Prentice Hall 1999), Sección 9.2.3; D.Griffiths.
- [9] *Hybrid materials: Syhntesis, characterization and applications* (Wiley 2007); Guido Kickelbick.
- [10] *Physics of nonlinear optics* 1<sup>a</sup> ed. (World Scientific Publishing 1999), Capítulo 5; S. H. Liu.
- [11] *Optical Materials* **26** (2004), 11-15; C. Zhan, D. Li, *et al.*
- [12] *Chemical Physics Letters* **470** (2009), 63-66; M. Dussauze, *et. al.*
- [13] *Fundamentals of Photonics* (Wiley 1991), Pags. 832–873; B.A. Saleh, *et al.*
- [14] *Physics of nonlinear optics* 1<sup>a</sup> ed., (World Scientific Publishing 1999), Capítulo 7; S. H. Liu.
- [15] *Nonlinear optics* 2<sup>a</sup> ed., (Academic press 2003), Capítulos 3,6; R.W. Boyd.
- [16] *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* 1<sup>a</sup> ed., (Wiley 1991); P.Prasad.
- [17] *Nonlinear optics* (Wiley 1996) ; E.G. Sauter.

- [18] *J. Luminescence* **128** (2008), 1431–1441; J.A. Díaz-Poncea, *et al.*
- [19] *J. Appl. Phys.* **80** (1996), 3184–3190; Hirohisa Kanbara, *et. al.*
- [20] *J. Appl. Phys.* **69** (1991), 3807–3810; Hideki Kobayashi, *et. al.*
- [21] *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 3683-3687; H. Kobayashi *et al.*
- [22] *Phys. Rev. A.* **32** (1985), 2352-2363; F. Kajzar, *et al.*
- [23] *Optics Letters* **14** (1989), 955-957; M. Sheik-Bahae, *et al.*
- [24] *J. Quantum electronics* **26** (1990), 760-769; M. Sheik-Bahae, *et al.*
- [25] Tesis de maestría (CICESE 1997) “ESTUDIO TEÓRICO-NUMÉRICO DE LA TÉCNICA DE BARRIDO EN Z (Z-SCAN) Y VARIANTES PARA LA MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN NO-LINEAL” ; O. G. Morales Saavedra.
- [26] *Fundamental of photonics* 1<sup>a</sup> ed. (Wiley 1991), Capítulo 3; B. E. A. Saleh.
- [27] *Introduction to modern optics* 2<sup>a</sup> ed. (Dover 1989), Capítulo 5 ; G.R. Fowles.
- [28] *Optical engineering* **30** (1991), 1228-1235; M.Sheik-Bahae, *et. al.*
- [29] *Journal of Chemical Physics* **21** (1953), 836-850; D. Dexter.
- [30] Massachusetts Institute of Technology Department of Chemistry 5.74: *Introductory Quantum Mechanics II* (2005);A.Tokmakoff.
- [31] *Molecular fluorescence: Principles and applications* (Wiley 2002), Pag. 114; Bernard Valeur.
- [32] *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 966; R.A.Marcus.
- [33] *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 979; R.A. Marcus.
- [34] *Naturwissenschaften* **6** (1946), 166-175; T. Förster.
- [35] *Annalen der Physik* **2** (1948), 55-75; T. Förster.
- [36] *Molecular fluorescence: Principles and applications* (Wiley 2002), Sección 4.6.2; Bernard Valeur.
- [37] *Concepts of Modern Physics* 6<sup>a</sup> ed. (McGraw-Hill 2003), Cap. 8 pag. 280; A.Beiser.
- [38] *Modern spectroscopy* 4<sup>a</sup> ed. (Wiley 2004), Sección 2.3; J. Michael Hollas.
- [39] *Electronic Absorption Spectroscopy and Related Techniques* 1<sup>a</sup> ed. ( University press 2001); D.N.Sathyaranayana.
- [40] *Modern spectroscopy* 4<sup>a</sup> ed. (Wiley 2004), Sección 3.4; J. Michael Hollas.

- [41] *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 7<sup>a</sup> ed. (Wiley 2007); R.M. Silverstein.
- [42] *Molecular Diffraction of Light* (University of Calcuta 1922); C.V. Raman.

## Capítulo 2

- [1] *Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas* (Argonne National Laboratory Environmental Science Division 2007); J.Peterson, *et al.*
- [2] *Science New Series* **289** (2000), 2295-2296; D.J. Fray, *et al.*
- [3] *The electronic structure of rare earth metals and alloys :The magnetic heavy rare earths* (Academic press 1977);B. Coqblin.
- [4] *Spectroscopy in inorganic Chemistry Vol.2* (Academic press 1971); A.P.B. Sinha, *et al.*
- [5] *Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfineinteractions* (CRS Press 2007), Cap.17; B.G. Wybourne.
- [6] *J. of chemical education* **87** (2010), 727-729; S. Swavey *et al.*
- [7] *J. of chemical education* **66** (1989), 893-898; J. H. Chen, *et al.*
- [8] *An. De Química* **102** (Real Sociedad Española de Química 2006), 40-45,; A.Briz, *et al.*
- [9] *J. Mol. Spectroscopy* **8** (1962), 315-327; R. E. Whan, *et al.*
- [10] *J. Chem. Phys.* **34** (1961), 743-748; G. A. Crosby, *et al.*
- [11] *J. Phys. Chem.* **66** (1962), 2493-2499; G. A. Crosby, *et al.*
- [12] *American Elements Product Catalog* 2009
- [13] *Chem. Rev.* **109** (2009), 4283–4374; K. Binnemans, *et al.*
- [14] *Chem. Rev.* **102** (2002), 2357-2368,;J. Kido, *et al.*
- [15] *Adv. Mater.* **21** (2009), 509–534; L. D. Carlos, *et al.*
- [16] (a) *Synth. Metals* **126** (2002), 7-10; A. H. M. Nigél, *et al.* (b) *Thin Solid Films* **405** (2002), 224-227; J. B. Peng, *et al.*
- [17] *Prog.Polymer Sci.* **27** (2002), 135-190; A.Pron, *et al.*

- [18] *Polym. Int* **53**(2004):1397–1412; A. Moliton, *et al.*
- [19] *Phys. Rev. Letters* **39** (1977), 1098-1101; H.Shirakawa, *et al.*
- [20] *Polymer* **37** (1996), 5017-5047; W.J. Feast, *et al.*
- [21] *Electronic and Optical properties of conjugated polymers* (Oxford Science Publication 2005), Pag.19; W.Barford.
- [22] *Physical Review Letters* **42** (1979), 1698-1701; W.Su, *et al.*
- [23] *Physical Review B* **22** (1980), 2099-2111; W.Su, *et al.*
- [24] *Journal of Chemical Physics* **21** (1953), 767-776; R. Pariser, *et al.*
- [25] *Transactions of the Faraday Society*, **49** (1953), 1375; J. A. Pople, *et al.*
- [26] *Química Cuántica* 1<sup>a</sup> ed. (Prentice Hall), Pag.509-511; I.Levine.
- [27] *The Physics of Polymers* 3<sup>a</sup> ed. (Springer 2007), Cap. 7; G. Strobl.
- [28] *Physics Reports* **319** (1999), 231-251; W.R. Salaneck, *et al.*
- [29] *Physical Review B* **45** (1992), 9432-9435; S.Abe, *et al.*
- [30] Tesis de licenciatura (Fac de Ciencias, UNAM 2008) “*Síntesis y caracterización óptica de sonogel híbridos a base de azopolímeros*”; F. Ontiveros.
- [31] *Journal of Materials Chemistry* **15** (2005), 3821-3831; P. Innocenzi, *et al.*
- [32] *Optical Materials* **9** (1998), 329-333; A. Driessen, *et al.*
- [33] *Organic optical non linear materials* ( Gordon and Breach 1995); Ch. Boshard, *et al.*
- [34] *Radiation Physics and Chemistry* **78** (2009), 244–250; F. Cataldo, *et al.*
- [35] *Macromolecules* **7** (1974), 728-731; T. Masuda, *et al.*
- [36] *Polymer International* **39** (1996), 91-99; F. Cataldo, *et al.*
- [37] *Polymer Degradation and Stability* **81** (2003), 249–260; F. Cataldo, *et al.*
- [38] *Photoresponsive polymers I* (Springer 2008) ; S. Marder, *et al.*
- [39] *Macromolecules* **13** (1980), 1647-1650; J.MacCallum, *et al.*
- [40] *Polymer Degradation and Stability* **60** (1998), 233-231; F. Cataldo, *et al.*
- [41] *Polym. International* **49** (2000), 1343-1347; F. Cataldo, *et al.*
- [42] *J. Phys. D: Applied Physics* **24** (1991), 1193-1202; D. Nehert, *et al.*
- [43] *Organic solid state reactions* (Springer 2005); F.Toda, *et al.*

- [44] Tesis de licenciatura (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango 2010) “*Materiales Híbridos para aplicación en optoelectrónica*”; Aldo Rafael Vazquez Arce.

### Capítulo 3

- [1] *Hybrid Materials* (Wiley 2007) ; G. Kickelbick.
- [2] *Sol-gel materials: chemistry and applications* (Gordon and Breach 2001) ; John D Wright .
- [3] *Sol-gel silica: properties, processing, and technology transfer* (Noyes 1998); L.L. Hench.
- [4] *J. of Sol-Gel Science and Technology* **19** (2000), 759-763; H. Shiomi, *et al.*
- [5] *Materials Science Forum* **475-479** (2005), 1227-1230 ; Z.Y. Zhong, *et al.*
- [6] *Is Glass a Polymer?*; <http://pslc.ws/macrog/glass.htm>.
- [7] *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes* (Noyes 1988) ; L.C. Klein.
- [8] *Journal of materials chemistry* **15** (2005), 3821-3831; P. Innocenzi, *et al.*
- [9] *Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sol-gels* (Universidad de Cádiz 2002); N. De laRosa, *et al.*
- [10] *Science* **247** ,(1990), 1439-1445; K. Suslick, *et al.*
- [11] *Fluid dynamics of cavitation and cavitating turbo-pumps* (2007); L.D. Agostino, *et al.*
- [12] *American Ceramic Society. Bulletin.* **63** (1984), 500; M. Tarasevich, *et al.*
- [13] *J. Glasses and Composites.in Ultrastructure Processing of Ceramics* (Wiley 1988), pag. 255; L. Esquivias.
- [14] *Diffusion and Defect Data* **363** (1987), 53-54; N. de la Rosa, *et al.*
- [15] Ph. D. Tesis. Universidad de Cádiz. 1993; E. Blanco.
- [16] *Better Ceramics Through Chemistry V* (Material Research Society Press 1994) pag. 673; D. Hummel, *et al.*
- [17] *J of Sol-Gel Science and Technology* **41** (2007), 277–289; Omar G. M.-Saavedra, *et al.*
- [18] *J. of Sol-Gel Science and. Technology.* **39** (2006), 235–240; J. Ocotlan-Flores, *et al.*
- [19] Tesis de Maestría en ingeniería eléctrica (CCADET, UNAM 2007) “*Desarrollo de películas delgadas sol-gel híbridas con efectos de óptica no-lineal*”; Vicente Torres Zuñiga.

- [20] Tesis de licenciatura (Facultad de Ciencias, UNAM 2008) “*Síntesis y caracterización óptica de sonogel híbridos a base de Azopolímeros*”; F. Ontiveros.
- [21] Tesis de licenciatura (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango 2010) “*Materiales Híbridos para aplicación en optoelectrónica*”; Aldo Rafael Vázquez Arce.
- [22] *Zeitschrift für anorganische und allgemeine chemie*. **323** (1963), 44-56; H. Schwarz, *et al.*

## Capítulo 4

- [1] *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing* (Academic Press, 1991); C.J. Brinker, G.W. Scherer.
- [2] *J. of Sol–Gel Science and Technology* **41** (2007) 277-289; O.G. Morales-Saavedra, *et al.*
- [3] *J. of Sol–Gel Science Technology* **39** (2006), 235-240; J.O. Flores-Flores, *et al.*
- [4] *J. Chemical Physics*. **109** (1998), 7511-7514; J.R. Martínez, *et al.*
- [5] *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts* (Wiley 2004); G. Socrates.
- [6] *Macromolecules* **6** (1975), 717-721; T. Masuda, *et al.*
- [7] *Macromolecules* **12** (1979), 9-12; T. Masuda, *et al.*
- [8] *Polymer Int.* **39** (1996), 91-99; F. Cataldo, *et al.*
- [9] *Polymer Int.* **49** (2000), 1343-1347; F. Cataldo, *et al.*
- [10] *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 4<sup>a</sup> ed. (Wiley 1981); R. M. Silverstein.
- [11] *Chemical Journal on Internet* **7** (2005), 38 ; X Yingwen, *et al.*
- [12] *J. of Colloid and Interface Science* **215** (1999), 179-182; G. Wakefield, *et al.*
- [13] *Macromolecules* **13** (1980), 1647-1650; J. MacCallum, *et al.*
- [14] *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 1122-1125; M. A. Zaitoun, *et al.*
- [15] *J. of non-crystalline solids* **261** (2000), 9 -14; A. Biswas, *et al.*
- [16] *J. of non crystalline solids* **293-295** (2001), 595-599; N. Kamata, *et. al.*
- [17] *Química* 7<sup>a</sup> ed. (Prentice-Hall 1996); G. W. Daub, W. S. Seese.

## Capítulo 5

- [1] *Handbook of nonlinear optics* (Marcel Dekker 1996); R. Sutherland.
- [2] *Introduction to Nonlinear optical effects in molecules and polymers* (Wiley 1991); P. Prasad, D. Williams.

- [3] *Phys. Rev. A* **32** (1985), 2352-2363; F. Kajzar, *et al.*
- [4] *Opt. Lett.* **18** (1993), 194-196; R. DeSalvo, *et al.*
- [5] *Opt. Lett.* **20** (1995), 1613-1614; K. Puech, *et al.*
- [6] *Phys. Rev. B* **10** (1974), 4447-4463; M. D. Levenson, *et al.*
- [7] *Appl. Phys. B* **29** (1982), 37-42; A. Penzkofer, *et al.*
- [8] *J. Opt. Soc. Am. B* **16** (1999), 1904-1908; N. Sugimoto, *et al.*
- [9] *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (CRS Press 1997); H.S. Nalwa, *et al.*
- [10] *Organic thin films for waveguiding nonlinear optics* (Gordon and Breach 1996); F. Kajzar.
- [11] *Opt. Lett.* **14** (1989), 955-957; M. Sheik-Bahae, A.A. Said, *et al.*
- [12] *Opt. Eng.* **30** (1991), 1228-1235; M. Sheik-Bahae, A.A. Said, *et al.*
- [13] *Optical Materials* **31** (2008), 350-360; A.A. Rodríguez-Rosales, *et al.*
- [14] *J. of Quantum Electronics* **26** (1990), 760-769; M. Sheik-Bahae, *et al.*
- [15] *Appl. Phys. Lett.* **31** (1977), 822-825; D. Milam, *et al.*
- [16] *Opt. Lett.* **27** (2002), 119-121; J. M. Harbold, *et al.*
- [17] *Nonlinear Optics*. 2<sup>a</sup> ed. (Academic Press 2003); R. Boyd.
- [18] *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 3683-3687; H. Kobayashi, *et al.*