UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

"ESPECTROSCOPIA LASER OPTOGALVANICA, FOTOACUSTICA y de FLUORESCENCIA.

Aplicaciones en Gases y Materia Condensada"

Tesis Doctoral

Miguel G. Murphy González

1997.

Agradecimientos

Al inicio de esta tesis es oportuno testimoniar los agradecimientos a personas e instituciones que, con su participación, la han hecho posible.

En especial debo agradecer al Dr. Jorge O.Tocho por su constante ayuda, guía y colaboración en la ejecución de esta tesis. Además al grupo de espectroscopia láser del Centro de Investigaciones Opticas (CIOp) Drs. G. Bilmes, R. Duchowicz, L. Scaffardi, D. Schinca, y a mis compañeros R. Di Paolo, D. Orzi.

También debo agradecer a todas las personas que integran el CIOp representadas por su Director Dr. M. Gallardo, por la acogida, amistad y solidaridad que me brindaron durante mi estadía allí. Extiendo, además, mi publico reconocimiento al Dr. Mario Garavaglia (ex-director del CIOp) por su oportuno apoyo, gestión e incentivarme a proseguir mis estudios en la UNLP y el CIOp.

A las familias Moroni, Rodríguez y Sampedro, con quienes tuve oportunidad de iniciar una profunda y fraterna amistad.

Al CONICET de Argentina, a los Drs. P. Aramendia y E. San Roman de la Facultad de Ciencias Exactas de la UBA, vayan también mis más sinceros agradecimientos.

A mis compañeros del Departamento de Física de la Universidad Católica del Norte, que por varios años soportaron mi carga docente. Además a

la dirección de esta universidad por haber confiado en mí.

A mi familia, en especial a mi esposa y mis hijos Gabriel y Francisca, quienes por muchos años han debido soportar en silencio mi ausencia y poca dedicación que les he brindado. Los cuales son razón de esta tesis.

> Esta tesis la dedico a la memoria de mi padre y a mi familia. Antofagasta, Septiembre de 1997.

Este trabajo fue realizado bajo la dirección del Prof. Dr. Jorge O. Tocho en el Centro de Investigaciones Opticas (CIOp) y se pone

a consideración de la Facultad de Ciencias

Exactas de la UNLP a fin de optar al título

de Doctor en Física.

INDICE

I	INTRODUCCION GENERAL	1
I.1	Introducción.	2
I.2	Los métodos ópticos de análisis.	4
I.3	Errores en el método de absorción.	5
I.4	Métodos de alta sensibilidad.	7
I.5	Propósito de esta tesis.	9
I.6	Referencias.	11
II	FOTOFISICA DEL DOTCI	12
II.1	Introducción.	13
II.2	Cianinas.	14
II.2.1	Estructura Molecular.	14
II.2.2	Fotoisomerización de Cianinas.	17
II.2.3	Modelos de fotoisomerización.	19
II.2.4	Ioduro de 3-3' dietiloxatricarbocianina (DOTCI).	25
II.3	Resultados experimentales.	27
II.3.1	Absorción y Fluorescencia.	27

II.3.2	Fotólisis Flash.	
II.3.2.1	Aspectos teóricos.	31
II.3.2.2	Montaje experimental.	34
II.3.2.3	Resultados.	35
II.3.3	Dimerización.	41
II.4	Conclusiones.	45
II.5	Referencias.	46

III	ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA DEL DOTCI	49
III.1	Introducción.	50
III.2	Fotoacústica.	51
III.2.1	Introducción.	51
III.2.2	Métodos Fotoacústicos.	52
III.2.3	Fotoacústica modulada o pulsada.	54
III.2.4	Modelos de generación para expansión térmica.	57
III.2.5	Transductores Piezoeléctricos.	68
III.2.6	Referencias Calorimétricas.	74
III.3	Fotoacústica del DOTCI.	77
III.3.1	Descripción del experimento.	77
III.3.2	Resultados experimentales.	83
III.4	Análisis de los resultados experimentales.	96
III.5	Conclusiones.	116
III.6	Referencias.	118
IV	ESTUDIO FOTOACUSTICO DE MATERIALES LUMINESCENTES	
	SOLIDOS	120

IV.1 Introducción.

122

128

- IV.2 Iones en sólidos.
- IV.3 Método SIMPLE (Simultaneous Multiple Wavelenghts Photacustic and Luminiscent Experiment). 125
- IV.4 Resultados experimentales.
- IV.5 Conclusiones. 132
- IV.6 Referencias. 132

V	ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA	134
V.1	Introducción.	135
V.2	Espectroscopía optogalvánica.	137
V.3	Resultados experimentales en Ne y Xe.	139
V.3.1	Espectro optogalvánico en Ne.	139
V.3.2	Espectro optogalvánico en Xe.	147
V.4	Comportamiento temporal de señal optogalvánica.	149
V.5	Espectro de fluorescencia en neón.	155
V.6	Interpretación.	157
V.7	Conclusiones.	160
V.8	Referencias.	161
VI	CONCLUSIONES GENERALES	163
	APENDICE A	167

CAPITULO I

INTRODUCCION GENERAL

I INTRODUCCION GENERAL

I.1 Introducción

En los últimos años se ha producido una fuerte revitalización de la espectroscopía óptica, atómica y molecular, basada en el desarrollo de láseres sintonizables de manera continua y que operan de manera confiable.

Propiedades específicas de los láseres como, direccionalidad, monocromaticidad, densidad de energía y brillo espectral, han permitido el desarrollo de nuevas técnicas de espectroscopía óptica con las que se pueden lograr medidas muy precisas de longitudes de onda, penetrar dentro del perfil Doppler de las líneas espectrales y obtener información de sistemas formados por un número pequeño de partículas^[1].

La espectroscopía "clásica", dónde el espectrógrafo es la pieza clave que define la calidad del experimento, ha perdido su dominio en los estudios básicos de la física atómica y molecular. Hoy día, la mayoría de los experimentos en espectroscopía óptica, atómica y molecular, se realizan con láseres. En la mayoría de los problemas actuales, la espectroscopía clásica no puede competir más

con la espectroscopía láser.

Sin embargo, a pesar de las ventajas y del éxito del empleo de láseres en los estudios básicos, algunos campos de aplicación, como la espectroscopía analítica o espectroquímica, no han reemplazado los instrumentos espectroscópicos clásicos. Los métodos de la espectroscopía láser se utilizan sólo en algunos laboratorios de investigación, mientras que la industria, la medicina y el control ambiental utilizan todavía masivamente herramientas espectroscópicas clásicas bien establecidas.

Esta asimetría en cuanto al empleo de la espectroscopía láser en la investigación básica y la aplicación practica puede verse desde otro punto de vista. El mayor énfasis en el desarrollo de técnicas láser se ha puesto en el campo de la espectroscopía de alta resolución y aquí los resultados son espectaculares⁽²⁾. A modo de ejemplo, la figura I.1 muestra la estructura de la línea roja de Balmer en el Hidrógeno obtenida mediante una técnica de espectroscopía láser^[3].





Figura I.1: Registro espectral de la línea H. del hidrógeno.

De esta manera la constante de Rydberg se determina con una precisión enorme,

$$R_{H} = 109737.31573(3) \text{ cm}^{1}.$$

No es el propósito de este trabajo mostrar las posibilidades de la espectroscopía láser en la obtención de una alta resolución espectral. El lector interesado puede consultar algunas de las muchas obras dedicadas a tal fin^[3].

Las aplicaciones de la espectroscopía láser con el fin de obtener alta sensibilidad son menos numerosas y no siempre exitosas. Sin embargo existe una demanda creciente de la industria, de las tecnologías y aún de la investigación básica para disponer de técnicas analíticas capaces de medir cantidades absolutas en rangos cada vez menores. Esta demanda crecerá en el futuro.

I.2 Los métodos ópticos de análisis.

Los principios básicos de los métodos ópticos que utilizan láseres y que son aplicados en el análisis, están esquematizados en la figura I.2. El haz de un láser se sintoniza para coincidir con

una transición de la especie buscada en la muestra. La presencia de esta especie puede determinarse de dos maneras diferentes, puede medirse directamente la absorción o bien puede medirse algún efecto secundario desencadenado por la absorción. La fluorescencia, la generación de electrones o iones o de procesos termoelásticos, son algunos ejemplos.



Figura I.2: Algunos procesos que pueden producirse en un medio el cual interactua con radiación láser.

Puede mostrarse que la medición directa de la absorción no permite medidas de alta sensibilidad.

I.3 Errores en el método de absorción.

Consideremos un haz monocromático de potencia P_o que incide sobre una muestra de espesor l, con una concentración N de la especie a determinar y con una sección transversal de absorción σ para la

longitud de onda de interés. La potencia transmitida P_t , resulta de acuerdo a la ley de Lambert-Beer,

$$P_t = P_o e^{-\sigma Nl} , \qquad (I.1)$$

por lo que la concentración puede calcularse luego de las medidas de P_o y P_t , según,

$$N = \frac{1}{\sigma l} \ln\left(\frac{P_o}{P_t}\right)$$
 (I.2)

La precisión de esta determinación estará dada por la capacidad de medir P_o y P_t ,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta P_o/P_o + \Delta P_t/P_t}{\ln (P_o/P_t)}$$
(1.3)

Si el medidor es digital con un rango de n bits, tendremos $\Delta P_o = \Delta P_t = 1$ y $P_o = 2^n$, de manera que el error relativo de la determinación es,

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{P_t + 2^n}{2^n P_r \ln(2^n/P_r)}$$
(I.4)

Esta expresión está representada en la figura I.3. Es claro que el

error en la determinación depende de la precisión del instrumento medidor de la potencia luminosa. Pero también resulta evidente la dificultad esencial del método para medir, muestras muy diluidas $(P_t \sim P_o)$ o muestras muy concentradas $(P_t \sim 0)$. En el caso de muestras diluidas es necesario que se absorba por lo menos un 5% de la radiación incidente para que el error en la determinación no supere el 1% (en el caso favorable de n = 12).



I.4 Métodos de alta sensibilidad.

La necesidad de discriminar una pequeña variación de potencia sobre un fondo brillante impone límites a la sensibilidad del método de absorción. Las señales desencadenadas como consecuencia de la absorción no tienen en general esta limitación básica y es en esta dirección que se desarrollan los métodos de alta sensibilidad. Analicemos el caso en que se mide una transición fluorescente, excitada

por una absorción resonante.

A diferencia de las medidas de absorción donde se deben medir diferencias pequeñas entre dos señales muy grandes, en el caso de la fluorescencia de muestras diluidas se debe medir directamente una señal pequeña. La medición de fotones aislados (photon counting) es la más adecuada en cuanto al manejo del ruido. Sea ϕ el rendimiento cuántico de fluorescencia, esto es el número de fotones emitidos por cada fotón absorbido, F la eficiencia del sistema óptico de captación de la fluorescencia y η el rendimiento cuántico del fotodetector que registrará la fluorescencia. Entonces el número de cuentas por segundo del fotodetector será,

$$R = \frac{F \eta \phi P_o N \sigma l}{h \nu} , \qquad (I.5)$$

con un ruido dado por la corriente oscura del fotodetector (~ 100 cuentas/seg) o por la estadística de la emisión (/R). Si tomamos $\Delta R = 100 \text{ c/s}, F = 0.1, \eta = 0.2 \text{ y} \phi = 0.1, resulta que para medir con$ $una incerteza <math>\Delta N/N < 1$ % la potencia absorbida (en fotones por segundo) debe ser superior a 5 * 10⁶. Para una iluminación modesta de 1 mW (lámpara de Hg de baja presión) en 2537 Å que corresponde a una potencia incidente de ~2 * 10¹⁸ fotones/s, solamente es necesario que se absorba 2.5 * 10⁻¹² de la radiación incidente. Esto es 10 ordenes de magnitud menos que en el ejemplo descrito para el método de absorción. Con un láser sintonizable puede obtenerse con facilidad una iluminación de 100 mW en la banda de absorción deseada, con lo que los límites de detección alcanzan valores aún más bajos.

En gases a presiones relativamente elevadas, en líquidos y en sólidos, parte de la energía absorbida relaja de manera no radiativa antes que tenga lugar la emisión espontanea de radiación. Con iluminación modulada o pulsada esta energía liberada se traduce en una onda de presión, detectable mediante micrófonos. Esta técnica se denomina "espectroscopía fotoacústica u optoacústica". Para potencias absorbidas pequeñas o sea lejos de la saturación, la señal acústica medida es proporcional a la densidad de la especie absorbente, con lo cual esta técnica comparte con la espectroscopía de fluorescencia el hecho de estar limitada por el ruido de los detectores. En ambos casos se ha reportado la detección de concentraciones de 0.1 ppb en gases.

En fases gaseosas, en descargas a bajas presión o en llamas a presión atmosférica, se pueden detectar los electrones o iones que se producen cuando una absorción resonante altera el equilibrio dinámico del plasma. Esta técnica se denomina "espectroscopía de ionización o espectroscopía optogalvánica". Con esta técnica se ha llegado a detectar átomos aislados de metales alcalinos.

I.5 Propósito de esta tesis.

Este trabajo de tesis se desarrolla en el campo de la espectroscopía láser de alta sensibilidad. No lo hace persiguiendo los aspectos analíticos (límites de detección, interferencias, rango dinámico, etc.) sino que se ocupa de mostrar ejemplos de distintas técnicas espectroscópicas de alta sensibilidad capaces de caracterizar especies de corta vida o de presencia minoritaria en gases, líquidos y sólidos.

Mediante la espectroscopía fotoacústica se ha estudiado la fotoisomerización del ioduro de 3-3' dietiloxatricarbocianina (DOTCI) en solución. La combinación de la espectroscopía de fluorescencia y la espectroscopía fotoacústica se ha utilizado para estudiar iones en materiales sólidos. La espectroscopía optogalvánica se instrumentó experimentalmente en descargas de gases nobles. La tesis está estructurada en cinco capítulos además de esta introducción. Los capítulos II y III se refieren al estudio de la molécula Ioduro de 3-3' Dietiloxatricarbocianina (DOTCI), describiendo sus características principales y las técnicas y métodos con los que se han determinado los parámetros principales que describen el comportamiento fotofísico de esta molécula.

En particular, el capítulo III está dedicado a la Espectroscopía Fotoacústica. En el mismo, se realiza un análisis de la técnica, sus métodos de generación y la teoría que la gobierna. Se muestran resultados de la aplicación de esta técnica en la determinación del espectro fotoacústico del DOTCI con diferentes energías de excitación. Con estos resultados se calculan diversos parámetros de la molécula en cuestión y se genera un modelado que simula su comportamiento en función de la energía de excitación.

En el capítulo IV se determina la eficiencia cuántica de fluorescencia, $\phi_{\rm f}$, de materiales luminiscentes sólidos y en solución y se desarrolla un método que elimina la comparación con un material estándar cuya eficiencia cuántica es conocida. Se presentan resultados obtenidos en materiales sólidos con Cr'³ y con Eu'² y en solución del Ioduro de 3-3' Dietiloxadicarbocianina (DODCI).

El capítulo V se refiere a la Espectroscopía Optogalvánica

(OG). Se presenta la teoría general y el desarrollo experimental de la técnica en descargas gaseosas de Ne y Xe. Se compara la señal OG y la de fluorescencia en descargas gaseosas en Ne y en lámparas comerciales de cátodo hueco. Así mismo se presenta una discusión y las conclusiones obtenidas.

Finalmente, en el capítulo VI se exponen las conclusiones generales obtenidas de las diversas técnicas y métodos desarrollados para la obtención de diversos parámetros de los sistemas estudiados.

I.6 Referencias.

- [1] W. Demtröder, Laser Spectroscopy Basic Concepts and Instrumentation, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin (1982).
- [2] S. Svanberg, Atomic and Molecular Spectroscopy Basic aspec and practical applications, 2nd ed., Springer Verlag, Berlin (1992).
- [3] T. Hänsch, I.S. Shahin y A.L. Schallow, Nature 235, 56 (1972).

CAPITULO II

FOTOFISICA DEL DOTCI

FOTOFISICA DEL DOTCI

II.1 Introducción

Los colorantes orgánicos juegan un rol de significativa importancia en la física del láser. Sus características y propiedades físico-químicas han permitido el desarrollo de fuentes coherentes de alta eficiencia y óptimas posibilidades de sintonía. No son éstas las únicas ventajas que presentan, además de ser adecuados medios activos para la emisión láser, en las últimas décadas han jugado un rol decisivo en algunos de los métodos de generación de pulsos ultracortos de luz de pico y femtosegundos, actuando en calidad de absorbentes saturables en técnicas de "mode-locking" pasivo. Como medio activo los láseres, generalmente, utilizan colorantes de la familia de las rodaminas, y como absorbentes saturables usan cianinas. Las rodaminas poseen altas ganancias como medio amplificador y los emisión necesarios para producir pulsos anchos de bandas de ultracortos.

Buena parte de los problemas a resolver que genera estas técnicas están relacionadas con las propiedades del absorbente

saturable. Las cianinas tienen la propiedad de fotoisomerizarse reversiblemente. El rol de la especie isomérica y su mecanismo de excitación y desexcitación son decisivos en el funcionamiento de láseres de picosegundos y femtosegundos por "mode-locking" pasivo. Sin embargo, en muchos casos la dinámica de fotoisomerización no está aún lo suficientemente esclarecida, sobre todo, porque las propiedades fotofísicas de los fotoisómeros no son bien conocidas.

algunos casos como el Ioduro de 3,3'-Dietiloxa-En dicarbocianina (DODCI), el Ioduro de 3,3'-Dietiltiatricarbocianina (DTTCI), el Ioduro de 3,3'-Dietiltiacarbocianina (DTCI), la Merocianina, etc., se han realizado estudios bastante completos, sin embargo no existe hasta el momento un modelo teórico que explique en forma general los procesos que ocurren en estas moléculas. Los resultados alcanzados se refieren, en la mayoría de los casos a la parámetros cinéticos, espectroscópicos y determinación de a interpretaciones por medio de modelos limitados. De la mayoría de las cianinas se conoce muy poco, entre otras razones porque hay muy pocos datos experimentales.

En esta tesis se ha estudiado especialmente la molécula de Ioduro de 3-3' Dietiloxatricarbocianina. Los resultados obtenidos se presentan en este capitulo y en el próximo. La interpretación del proceso de fotoisomerización se ha podido completar utilizando resultados obtenidos de la aplicación de la espectroscopía fotoacústica al estudio de estas moléculas.

Este capítulo comienza con una descripción, general de la estructura de las cianinas y se discute el proceso de fotoisomerización

cuando tiene lugar. Se presentan resultados relacionados con la estabilidad de las moléculas en solución, con la absorción de la especie isómera y con la posible dimerización de las moléculas.

- II.2 Cianinas
- II.2.1 Estructura molecular.

Las cianinas tienen la estructura general mostrada en la figura II.1,



Figura II.1: Cianinas.

donde j es el número de enlaces dobles conjugados, R_1 es un grupo simple alquilo, generalmente C_2H_5 ó CH_3 y R indica que los nitrógenos terminales son parte de un grupo, como por ejemplo en las tiacianinas, mostrada en la figura II.2.



Figura II.2: Serie homóloga de tiacianinas.

La doble flecha indica que las dos representaciones corresponden a estructuras límites resonates. Los electrones π en el anillo fenilo pueden ser despreciados en primera aproximación,

o tratados como una nube de carga polarizable que da lugar a un aparente alargamiento de la cadena. En el caso de las tiacianinas, fue establecida una buena concordancia entre la longitud de onda de absorción medida y la calculada, cuando la longitud de la cadena L se extiende un 30% más allá de los átomos terminales (la longitud de los enlaces es 1.40 Å). Similarmente se ha establecido una buena correlación para todas las otras series homólogas de cianinas simétricas. El valor de la longitud final extendida sobre los átomos de nitrógeno terminales, se encuentra por comparación con la absorción experimentalmente observada para los miembros de la serie.

La siguiente nomenclatura es usual para las cianinas. Si j=2, entonces el colorante es una cianina o monometino, ya que contiene un grupo metino, -CH=, en esta cadena; si j=3 el colorante es una carbocianina o trimetina; si j=4,...,7, el colorante es una di-, tri-, tetra-, o pentacarbocianina, o penta-, hepta-, nona- o undecametino. Los grupos terminales heterocíclicos son indicados con una notación abreviada, así "tia" es el estándar para el grupo benzotiazol (figura II.3) y "oxa" para el grupo benzoxazol. En estos grupos los átomos son numerados en sentido horario, partiendo desde el átomo de azufre u oxígeno. Así, para j=4 y conteniendo un grupo terminal benzotiazol el nombre del colorante es 3,3'-Dietiltiadicarbocianina. Si el terminal es quinólico, la palabra "quinol" es indicativa de este grupo terminal, la cual es frecuentemente omitida en el nombre. La figura II.4 muestra ejemplos de diversas cianinas.





b)

Figura II.3: Grupo terminal heterocíclico



Figura II.4.a: 1,1 -dietil-2,2 -carbocianina (pinacianol).



Figura II.4.b: 1,1'-dietil-2,4 -carbocianina (dicianina).



Figura II.4.c: 1,1 -dietil-4,4 -carbocianina (criptocianina).



Figura II.4.d: 3,3 -dietil-oxa-tiacarbocianina.

II.2.2 Fotoisomerización de Cianinas.

Las cianinas han sido usadas extensamente en la tecnología láser, como medio activo, con emisiones sintonizables en el intervalo de 540 - 1175 nm⁽¹⁾. Pero más importante es el uso que se le ha dado como absorbentes saturables en la técnica de mode-locking para la generación de pulsos ultra cortos⁽²⁴⁾. Diversos autores⁽⁵⁻⁶⁾ han demostrado que el foto-equilibrio entre isómeros conformacionales está vinculado con la obtención del "mode-locking" pasivo. La cianina usada en tecnología láser más estudiada es el Ioduro de 3-3'Dietiloxadicarbocianina (DODCI) (figura II.5). Diferentes estructuras han sido propuestos para los isómeros (estable y transiente) de esta molécula. Por análisis de difusión rotacional resuelta en el tiempo, Fleming⁽⁷⁾



Figura II.5: DODCI todo-trans.

sugirió una forma de doble-cis como isómero estable, mientras que las formas todo-trans fueron propuestas para las menos estables. Este resultado estaba en contradicción con la regla aceptada que afirmaba que la forma más estable de los colorantes polimetinos de cianinas (PCD) tenía estructura todo-trans^[8]. Trabajos efectuados en el CIOp desde 1980 permiten afirmar que la estructura todo-trans es la que corresponde a la especie estable del DODCI^[9-14]. Para otras cianinas, la estructura isomérica es completamente desconocida. Una gran parte de los trabajos actuales está dirigida a clarificar como la estabilidad termodinámica relativa de los confórmeros depende de la naturaleza de los sustituyentes y de las propiedades hidrodinámicas y dieléctricas del medio.

La primera evidencia de isomerización de cianinas fue aportada por Zechmeister y Pinckard^[15], con la observación de tres isómeros estables en el Cloruro de 3-3'Dietiltiacarbocianina separado cromatográficamente a temperatura ambiente.

La producción fotoquímica de isómeros fue informada por primera vez por Baumgartner^[16]. Los colorantes fueron irradiados a temperatura ambiente con una longitud de onda resonante con la banda de absorción principal. La conversión térmica de la forma estable, fue también informada por Scheibe^[17].

Rápidamente se reconoció que las especies transientes fueron formadas por foto conversiones cis-trans. La isomerización cis-trans, ha sido estudiada en otros compuestos, estilbenos, colorantes indigo, azo compuestos, nitrilos conjugados y otras moléculas.

II.2.3 Modelos de fotoisomerización

Es bién sabido que la irradiación con luz resonante con el primer estado excitado o superiores desde el singlete fundamental de muchas cianinas, produce normalmente una especie inestable, un fotoisómero, P y esta especie transiente relaja posteriormente a la forma normal, N. La vida media de P (estado fundamental) se extiende desde los nanosegundos hasta los milisegundos (Tabla II.1). Para cada compuesto, la vida media y otros parámetros cinéticos y espectroscópicos dependen fuertemente de la temperatura y las propiedades dieléctricas del solvente.

La formación de la especie P ha sido demostrada a través de amplios estudios experimentales mediante flash fotólisis^[18 20], fluorescencia^[21], absorción de transientes^[22], espectroscopía de picosegundos

resuelta en el tiempo^[73] y fotoacústica^[9,11,24-26].

Pese a esta gran cantidad de trabajos, la información disponible se reduce a los canales de isomerización $N \Rightarrow P$ desde el primer estado excitado singlete de la forma normal y a la retroisomerización $P \Rightarrow N$ que parte del estado fundamental de la especie transiente. Poca información es aún asequible sobre eficiencia cuántica de retro-fotoisomerización para muchos colorantes.

Colorante	Solvente	τ_0^{P} [ms]	$\tau_1^{N}[ns]$
DODCI	etanol	1.2	1.2
HITC(n)	DMSO	0.3	1.2
$diIC_2(3)$ (b)	etanol	9.3 10 ³	0.2
pinacianol _(c)	metanol	16 10 ₋₆	7.6 10 ⁻³
BMC(d)	etanol	10 10 6	36 10 ⁻³
1,3,3-1',3',3'hexametilindo 1,1'-dietil-2,2'carbocianii abla TT 1• Vida m	otricarbocianina, na cloruro, nedia de nivel	(b) 1,1'-dietil- (d) bisdimetilai	-3,3'-tetra-metilindocarbocianina, minoheptametina perclorato.

fotoisómeros τ_0^r a temperatura ambiente.

Las propiedades de S¹^P, el primer estado excitado de P, y su participación en el proceso de isomerización es aun menos conocido. Por irradiación de altas fluencias usando láseres pulsados o CW, puede ser obtenida una población relativamente alta de P y sus propiedades ópticas pueden ser inferidas.

Como fue puesto de manifiesto por Momicchioli^[27], los modelos teóricos de fotoisomerización están poco desarrollados. Rulliere^[28], siguiendo el esquema propuesto por Orlandi y Siebrand^[29] para la isomerización de estilbenos, fue el primero en sugerir una curva de

energía potencial que describe la isomerización del DODCI (figura II.6a). Directamente desde el estado excitado S_1^N la molécula cae al estado "twisted" S_1^T , desde el cual la molécula decae muy rápidamente al estado fundamental de cualquiera de los dos isómeros, S_0^N o S_0^P . El estado "twisted" no espectroscópico tiene una vida media muy corta para ser detectado directamente. Las formas normal e isómera son planas. Una curva con tres valles con un mínimo en la posición perpendicular al estado S_0 (figura II.6b) ha sido sugerida por Dietz^[30]

para explicar la isomerización de los colorantes tri y pentametinos.



0 (coordenada torcionada ó "twisted")

Figura II.6: Curvas de energía potencial propuesta por: a) Rulliere^[78], b) Diezt et al.^[30]

La figura II.7 muestra un diagrama de niveles simplificado con conexiones entre isómeros. Cuando la luz es absorbida por la forma P, la reacción hacia atrás desde P a N parte desde el nivel S_1^P y este canal de relajación puede competir con mecanismos del estado fundamental antes mencionados. Este modelo fue usado por varios autores^[9-14] para el tratamiento cinético de la fotoisomerización. El modelo es bastante general e independiente de la estructura real de los isómeros.



Figura II.7: Esquema simplificado de niveles con sus conexiones interisoméricas; transiciones radiativas (flechas negras), transiciones noradiativas (flechas blancas). Si todas las constantes de rapidez involucradas son conocidas, el sistema puede modelarse fácilmente. Con la notación de la figura II.7 la población de los cuatro niveles relevantes involucrados puede ser calculado de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_0}{dt} = -(a+w)N_0 + (1-\phi_{NP})\tau_N^{-1}N_1 + \phi_{PN}\tau_P^{-1}P_1 + kP_0 - k'N_0 + wN , \quad (II.1a)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = a \cdot N_0 - (\tau_N^1 + w) \cdot N_1 , \qquad (II.1b)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = B \cdot a \cdot P_0 - (\tau_P^{-1} + w) \cdot P_1 , \qquad (II.1c)$$

$$\frac{dP_0}{dt} = \phi_{NP} \tau_N^{-1} N_1 + (1 - \phi_{PN}) \tau_P^{-1} P_1 - (B \cdot a + k + w) P_0 + k' N_0 , \quad (II.1d)$$

donde N_0 , N_1 y P_0 , P_1 son las poblaciones de los estados fundamental y excitado de la especie normal y fotoisómera, respectivamente. La notación es la siguiente:

- $N = N_0 + N_1 + P_0 + P_1$, número de moléculas total de la muestra,

- $B = \sigma_P / \sigma_N$, con σ_P , σ_N las secciones transversales de absorción de las especies P y N a una longitud de onda dada, expresda en cm²,
- $a = I_{L} \cdot \sigma_{N} / hv$, número de fotones absorbidos por unidad de tiempo, en s⁻¹, donde I/hv es la fluencia fotonica (fotones/s cm²)
- w es la rapidez de renovación de la muestra en el volumen irradiado por circulación de la solución, expresada en s⁻¹,
- k, k'son las constantes de rapidez de los procesos activados

termicamente, $P_o \Rightarrow N_o \gamma N_o \Rightarrow P_o$, en s⁻¹,

- τ_{N} , τ_{P} son las vidas medias de los estados excitados para las especies normal y fotoisómera, expresadas en s y
- ϕ_{NP} , ϕ_{PN} son las eficiencias cuánticas de los procesos de isomerización $S_1^N \Rightarrow S_0^P Y S_1^P \Rightarrow S_0^N$.

Bajo excitación continua (cw), la población de todos los niveles puede ser obtenida exactamente. Para excitación pulsada con diferentes forma de pulso, las poblaciones pueden ser seguidas por medio de las ecuaciones de cambio (II.1), con métodos numéricos. Normalmente son usados métodos de Runge-Kutta de cuarto orden. La figura II.8 muestra algunos resultados de la solución de las ecuaciones de rapidez típicos, para Ioduro de 3,3' Dietiltiacarbocianina (DTDCI) en etanol, excitado por un pulso de 1 μ s con un láser de colorante bombeado por una lámpara de flash, con 100 μ J de energía, a una longitud de onda de 590 nm, enfocado sobre un diámetro de 1 mm. Las constantes de rapidez del DTDCI usadas fueron determinadas



Figura II.8: Evolución temporal de los niveles poblacionales de DTDCI, cuando es excitado por un pulso láser de μ s.

por Dempster^[70] y B=0.8 fue tomada de Bilmes^[11]. La población de S₀^P, en términos de la fluencia de excitación para excitación cw, es dada en la figura II.9 para el mismo colorante.

La relajación térmica de S_0^P fue ignorada (k'=0). Esta aproximación necesita ser justificada en términos de la diferencia de energía entre los estados fundamentales de ambos isómeros (contenido energético).

Los resultados numéricos de la ecuación (II.1), han sido usados para ajustar resultados de mediciones experimentales de fluorescencia, absorción y fotoacústica. La fotoacústica, así como otros métodos fototérmicos, han sido usados no solo para determinar parámetros cinéticos sino también para obtener el contenido energético del fotoisómero. Este último valor no es disponible por mediciones puramente ópticas y es muy importante en orden a definir la estructura de diferentes isómeros.



Figura II.9: Poblacionales de estados fundamentales de DTDCI (normal e isomero) bajo excitación continua.

II.2.4 Ioduro de 3,3'-dietiloxatricarbocianina (DOTCI)

La molécula estudiada especialmente en esta tesis fue el ioduro de 3,3'-dietiloxatricarbocianina (DOTCI). Esta molécula es usada como medio activo láser, con un intervalo de emisión de 825 a 880 nm, y como absorbente saturable. Este colorante ha sido poco estudiado y es escasa la literatura que lo reporta.

El DOTCI, es un colorante orgánico con forma de cadena abierta perteneciente a la familia de las cianinas, su representación más usual puede verse en la figura II.10.

El máximo de absorción, se centra alrededor de los 690 nm, mientras que el máximo de emisión aparece en los 725 nm. En general, la longitud de onda en la que se ubican estos máximos depende del solvente y varía ligeramente alrededor de los valores señalados. La emisión láser de esta molécula, a temperatura ambiente, produce su máxima intensidad a 850 nm, para un bombeo con láser de N₂ y Excímero de Xe-Cl, mientras que para un bombeo con lámpara de flash se ha reportado que su máximo está en alrededor de los 890 nm, esto ocurre intensidad baja de fluorescencia. Estas zonas de en muy características, en otras moléculas de la misma especie, fueron

relacionadas con la idea de la existencia de un fotoisómero de vida

corta, que se produciría cuando la molécula es excitada.



Figura II.10: Estructura del ioduro de 3,3 dietiloxatricarbocianina (DOTCI). La constitución molecular del DOTCI es C₂₅H₂₅N₂O₂I, una vez que se encuentra en solución (etanol, metanol, DMSO, etc.), el ioduro se desprende y la molécula se convierte en un catión de 54 átomos. Su peso molecular es 385.485 y su color de apariencia es azul sólido. El máximo de absorción de la forma estable, en etanol p.a. 96%, está en 690 nm, su absorptividad molar máxima es 20*10⁴ mol⁻¹cm⁻¹. El máximo de fluorescencia de la especie estable es 725 nm.

Fouassier y col.^[31] reportan que λ_{max} absorción del normal = 700 nm, λ_{max} emisión del normal = 750 nm, λ_{max} absorción del fotoisómero = 730 nm, generación, relativa al HITCI, de la eficiencia de fotoisomerización = 1.2, fluorescencia máxima del fotoisómero = 800 nm, sección eficaz de emisión de láser σ_c =4*10⁻¹⁶ cm², no reporta tiempo de relajación del medio amplificador, solvente DMSO. Carre y col.^[37] reportan que la eficiencia cuántica del triplete ϕ_r =15*10⁻³, la constante de quenching con oxígeno singlete, k₂=9*10ⁿ s⁻¹, la constante de reacción química entre las dos especies (DOTCI y O reacción irreversible) k_x=3.2*10ⁿ s⁻¹.

Speiser y col.^[33] reportan que λ_{cm} =725 nm, el tiempo de relajación del primer estado excitado τ_{10} = 1.2 ns, la sección eficaz

de absorción del estado fundamental al primer estado excitado del normal es σ_{n1} = 1.91, 0.56, 0.15 * 10⁻¹⁷cm² a 266, 355, 532 nm respectivamente y la sección eficaz de absorción del primer estado excitado al estado excitado superior del normal es σ_{1n} = 6.2, 25.6, 6.19 *10⁻¹⁷cm², siempre a 266, 355, 532 nm respectivamente. Zhu y col.^[34] reportan que $\sigma_{01}(532nm)$ =1.5*10⁻¹⁸cm², $\sigma_{1n}(532nm)$ =6.19*10⁻¹⁷cm², τ_{10} =1.2 ns, ϕ_{t} =0.255 (derivada de la vida media radiativa τ_{rad} =4.7 ns, medida por ellos mismos y la vida media del primer estado excitado, dado por [33]), $\lambda_r = 712$ nm.

La eficiencia cuántica de fluorescencia del estado normal ha sido derivada del tiempo de vida del primer estado excitado, medido por Speiser^[33] y el tiempo de vida radiativo de este mismo medido por Zhu y col.^[34], obteniéndose un valor de ϕ_r [#]=0.255. Para el caso del fotoisómero el único valor conocido es dado por la referencia [31] y es la eficiencia cuántica de fotoisomerización ϕ_{ur} = 0.27 ± 0.03, la cual fue obtenida usando redes térmicas anarmónicas. Del fotoisómero en si no hay información salvo la que menciona Fouassier⁽³¹⁾ donde muestra el espectro de fotoisomerización, absorción del normal y del triplete, el reporte en si es muy sucinto en lo que se refiere a DOTCI, usando como solvente DMSO.

II.3 Resultados experimentales

II.3.1 Absorción y Fluorescencia

Los espectros de absorción fueron medidos en nuestro

laboratorio con un espectrofotómetro DU-65 Beckman. En experimentos

de fotoacústica (ver III.2) las absorbancias de las soluciones de

los compuestos y de los patrones de referencia, fueron controladas

y ajustadas dentro de ± 0.01 unidades de absorbancia.

Para el DOTCI, se estudió el proceso de descomposición de

la solución para concentraciones por debajo de 10⁻⁵ M en etanol p.a.,

midiendo la absorbancia de la muestra en función del tiempo. Durante

un periodo de 24 hrs se controló el espectro de absorción en la región

espectral de 350 - 800 nm. La figura II.11 muestran los cambios producidos en la solución.



Figura II.11: Absorbancia en función de la longitud de onda para diferentes instantes en un período de 23 hrs.

La absorbancia en el máximo del espectro de absorción (λ = 685 nm) y en otras longitudes de onda de interés, se grafican en función del tiempo en la figura II.12.



Figura II.12: Variación de la absorbancia, en su máximo y otras longitudes de onda en función del tiempo, para una solución de DOTCI en etanol p.a. La degradación de la muestra es más rápida que para otros colorantes de la misma familia, tal como DODCI^[15]. En el DOTCI se observó que durante las primeras 3 hrs la degradacion fue menor que el 10%. En los trabajos realizados en esta tesis fueron empleadas soluciones frescas, y el tiempo de duración de cada experimento fue menor que 3 hrs. Así se desprecia la influencia del proceso de degradación en los estudios realizados.

La figura II.13 muestra los espectros de absorción de algunos compuestos que serán utilizados como patrones de referencia fotoacústica en el capitulo siguiente.

También se realizó un estudio del espectro de emisión (fluorescencia) de la muestra (figura II.14). Esto se logró excitando la muestra con una mediana intensidad, con un láser de colorante el cual a su vez fue bombeado con un láser de N_2 , en la zona de máxima absorción (λ = 685 nm). Se observa que el máximo de fluorescencia está alrededor de los 720 nm, lo cual coincide con lo reportado en la literatura^[36,37].



29

Figura II.13: Espectros de absorción de los patrones de referencia utilizados, Iodo y CuCl₂.



Figura II.14: Espectros de absorción y emisión de DOTCI, medidos en nuestro laboratorio.

II.3.2 Fotólisis Flash

La técnica denominada fotólisis flash fue desarrollada por R. G. W. Morrish y G. Porter, para el estudio de procesos fotoquímicos rápidos. Permite estudiar los mecanismos de estas reacciones y la naturaleza de los estados intermediarios o transitorios involucrados.

El método de fotólisis flash, básicamente, consiste en someter el material en estudio a un corto e intenso flash de luz, el cual permite formar una concentración relativamente alta de productos. Las especies transitorias formadas son detectadas, generalmente, por espectroscopía de absorción. Resultando así una técnica efectiva para estudiar comportamientos transitorios. El reemplazo de las lámparas de flash por láseres pulsados es una modificación obligada para trabajar en una escala de tiempos
menores (ns, ps, fs). Aún en la región temporal de μ s, las ventajas inherentes al láser en cuanto a su direccionalidad y monocromaticidad, han impuesto el uso de estas fuentes dando origen a la técnica conocida como "laser flash photolysis".

Las condiciones que deben observarse en el uso de esta técnica son:

Primero: que el pulso fotolizante sea más corto que el tiempo total de la reacción.

Segundo: que el proceso estudiado este asociado a un cambio de un parámetro físico mensurable, permitiendo así obtener información cinética del proceso.

Tercero: que las especies transitorias estudiadas sufran una transformación química y/o física permanente o que vuelvan al estado fundamental por vías radiativas y no radiativas mas lentas que el flash.

II.3.2.1 Aspectos Teóricos

Consideremos el caso simple, en que una especie (N) se transforma en otra (P), mediante una reacción fotoinducida y desa-

rrollaremos un método para calcular el espectro de absorción de ésta última.

Una señal de luz continua (señal analizadora), que atraviesa una muestra de baja concentración de la especie N, tiene una transmitancia, de acuerdo a la ley de Lambert - Beer

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A} = 10^{-\epsilon_n c_0 I} , \qquad (II.2)$$

donde ϵ_n es el coeficiente de extinción molar de absorción de la especie inicial, c_n es la concentración molar del soluto y l es el camino óptico recorrido.

Cuando una señal pulsada de corta duración (señal de bombeo), se suma a la de análisis, la transmitancia de la muestra se ve afectada, debido a la formación de otra especie (P),

$$T' = \frac{I'}{I_0} = 10^{-A'} = 10^{-(\epsilon_n c_n + \epsilon_p c_p) I} , \qquad (II.3)$$

donde ϵ_{p} es el coeficiente de extinción molar de absorción de la nueva especie formada, y donde c_{n} y c_{p} son las concentraciones molares de las dos especies.

Dado que las moléculas están bajo una u otra forma se verifica que,

$$C_0 = C_n + C_p \qquad (II.4)$$

Haciendo el cociente entre las ecuaciones (II.2) y (II.3) y asumiendo que l= 1 cm, se tiene

$$\frac{T'}{T} = 10^{-A'_{1}+A} = 10^{-\Delta A} , \qquad (II.5)$$

con

$$\Delta A = A' - A = \epsilon_n c_n + \epsilon_p c_p - \epsilon_n c_0 \qquad (II.6)$$

siendo ΔA la diferencia de absorbancia por unidad de camino óptico recorrido.

Excitando la muestra con una longitud de onda, $\lambda_{\rm b}$,

correspondiente a una región del espectro donde la especie P no absorbe $(\epsilon_p=0)$, la ecuación (II.6), se puede reescribir como

$$\Delta A^{b} = \epsilon_{n}^{b} (c_{n} - c_{0}) , \qquad (II.7)$$

donde ΔA^{h} y ϵ_{n}^{h} son la diferencia de absorbancia y el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda λ_{n} . Combinando con la ecuación (II.4) se tiene que

$$\Delta A^{b} = -\epsilon_{n}^{b} c_{p} \quad , \qquad (II.8)$$

entonces

$$C_{p} = -\frac{\Delta A^{b}}{\epsilon_{n}^{b}} , \qquad (II.9)$$

expresión valida para cualquier $\lambda_{_{P}}$ en la que P no absorba.

En cualquier región debe cumplirse la ecuación (II.6), la cual puede ser reescrita como

$$\epsilon_{p}(\lambda) = \frac{\Delta A(\lambda) + C_{p} \epsilon_{n}(\lambda)}{C_{p}}$$
(II.10)

Si reemplazamos c_r por la cantidad obtenida en la ecuación (II.9), se tiene

$$\epsilon_p(\lambda) = \epsilon_n(\lambda) - \frac{\Delta A(\lambda) \epsilon_n^b}{\Delta A^b}$$
 (II.11)

 ϵ_r queda determinado por dos cantidades facilmente medibles:

 ϵ_n , obtenido del espectro de absorción de la especie inicial mediante

una medida realizada con un espectrofotómetro convencional y $\Delta A(\lambda)$, la diferencia de absorbancia para cada longitud de onda del análisis.

Si los coeficientes de extinción molar de ambas especies son iguales ($\epsilon_r = \epsilon_n$), la diferencia de absorbancia, ΔA , es nula. Este punto se conoce como "punto isosbéstico".

II.3.2.2 Montaje experimental

La figura II.15 muestra el montaje de láser flash fotólisis utilizado (FCEN, Universidad de Buenos Aires). El bombeo se obtiene con un láser de Nd-YAG Q-Switch (λ = 1.06 µm, 532 nm, 355 nm o 265 nm) o con un láser de colorante bombeado por el láser de Nd (λ sintonizable de acuerdo al colorante). En todos los casos, el bombeo dura aproximadamente 10 ns con una frecuencia de repetición de hasta 10 pulsos por segundo. El haz de bombeo se expande hasta cubrir un área de aproximadamente 1 cm² sobre la celda con la muestra a estudiar.



Figura II.15: Montaje experimental de láser flash fotólisis.

La lámpara de xenón produce el haz de análisis que, enfocado

y diafragmado convenientemente atraviesa la muestra perpendicularmente

al haz de bombeo. La intensidad transmitida por el haz de análisis, es conducida por una fibra óptica a un conjunto monocromador fotomultiplicador. La señal detectada en el tiempo es enviada a un adquisidor de datos, para su posterior análisis. El registro de la señal de análisis comienza antes que el bombeo.

La señal detectada antes del pulso de excitación es usada como señal de referencia. Como se mostró en el análisis teórico (ver ecuación II.5), el logaritmo del cociente entre la señal transmitida antes y después del pulso de bombeo es la diferencia de absorbancia de la muestra (figura II.16).



Figura II.16: Decaimiento monoexponencial de la absorbancia

diferencial en una región donde el isómero absorbe.

II.3.2.3 Resultados

Las diferencias de absorbancia, en el intervalo espectral de 600 nm hasta 740 nm, fueron obtenidas para una solución de DOTCI etanol, con una concentración molar de 2.3*10⁻⁶ M, para una longitud de onda de bombeo igual a 690 nm (medidas realizadas por Dr. P. Aramendia, INQUIMAE, FCEN, UBA). El colorante utilizado para bombear a 690 nm fue Piridina 1, con una energía por pulso de 4 mJ. Sobre una celda de cuarzo de 1*1*4 cm que contiene la muestra, la zona de bombeo es de 10*9 mm, perpendicular al haz de análisis de 2 mm de diámetro y 10 mm de longitud proveniente de la lámpara de Xenón.

El haz analizador es gatillado 98 μ s antes que el haz de bombeo. En ese tiempo se mide la señal de transmitancia T, que es usada como referencia. Disparado el láser, 24 μ s después de se mide la transmitancia T'

Las figuras II.17 y II.18 muestran las curvas de decaimiento temporal a longitudes de onda de análisis de 680 nm y 720 nm respectivamente. Sobre los datos graficados se han hecho ajustes de decaimiento cinético de primer orden, observándose una buena correlación. La línea gruesa denota este ajuste monoexponencial. La diferencia residual es mostrada en la parte superior del gráfico de decaimiento, donde el error no supera el 10%.

De los ajustes cinéticos de primer orden realizados en las diferencias de absorbancia, a distintas longitudes de onda, se observa que el tiempo de decaimiento es $\tau_{_{PN}}$ =146 ± 9 µs y por tanto la constante

de velocidad de decaimiento es k=6.8 ± 0.4 *10³ s⁻¹. Además se obtienen los valores de las diferencias de absorbancia a tiempo cero, los cuales permiten construir el espectro de la diferencia de absorbancia. La figura II.19 muestra el espectro de la diferencia de absorbancia obtenido en una solución saturada en oxígeno y otra en argón. Esta última se hizo con el objeto de eliminar la presencia de oxígeno, el cual inhibe la formación de tripletes.



Figura II.17: Absorbancia diferencial, analizada a 680 nm y bombeada a 690 nm, en la parte superior se muestra la diferencia residual.



Figura II.18: Absorbancia diferencial, analizada a 720 nm y bombeada a 690 nm, en la parte superior se muestra la diferencia residual. La región espectral de 600 a 705 nm corresponde a una zona de absorción de la especie normal (N), produciendose un "blanqueo". En esta zona el fotoisómero no absorbe ó su absorción es pequeña.



Figura II.19: Espectro de la diferencia de absorción obtenido en solución saturada en 0, (○) y burbujeada en Ar, (●).

En 705 nm, la diferencia de absorción observada es nula, lo cual indica que ambas especies tienen el mismo coeficiente de

extinción molar ($\epsilon_n = \epsilon_p$), este es un punto isosbéstico.

La región de 705 - 740 nm corresponde a la zona donde la

especie isómera absorbe mucho más que la normal; dando así, confirmación a su existencia.

Por debajo de los 600 nm y por encima de 740 nm no se observó cambio en la señal (absorción diferencial cero). Esto indica que los coeficientes de extinción molar son nulos o lo suficientemente pequeños para no producir señales medibles. La concentración de c_p puede ser calculada usando la ecuación (II.9) en la región espectral de 600 a 705 nm, en donde $\epsilon_p=0$ o despreciable en comparación con ϵ_n . Los valores de c_p obtenidos a 670 y 680 nm son $1.38*10^{-7}$ y $1.44*10^{-7}$ M respectivamente, dando un valor promedio de $c_p=1.4\pm0.1*10^{-7}$ M. A 690 nm y sobre esta región el valor aparente de c_p disminuye. Esta disminución es debido a que ϵ_p comienza a absorber y se solapa con ϵ_n . Por debajo de 660 nm también se observa una disminución de c_p , la cual es atribuible a que ϵ_n es pequeño y el error en el uso de la ecuación (II.9) es grande.

La figura II.20 muestra el coeficiente de extinción molar del isómero, ϵ_p , calculado usando los valores de $\epsilon_n(\lambda)$ y los de $\Delta A(\lambda)$ dados en la figura II.18, asumiendo que $c_p = 1.4 \pm 0.1 \times 10^{-7}$ M. Las cotas de error han sido calculadas de la ecuación (II.11) como,

$$\delta \epsilon_{p}(\lambda) = \delta \epsilon_{n}(\lambda) + \frac{\delta \Delta A(\lambda)}{C_{p}} + \Delta A(\lambda) \frac{\delta C_{p}}{C_{p}^{2}} , \qquad (II.12)$$

donde se ha supuesto que $\delta \epsilon_n < \delta \epsilon_p$, $\delta \Delta A(\lambda) = 0.002$ y $\delta c_p = 0.1 \times 10^{-7}$ M. La figura II.20, muestra el coeficiente de extinción molar

de la especie normal, el cual tiene su máximo alrededor de los 685

nm. Se observa que a 705 nm ambos coeficientes de extinción son iguales

y el máximo de absorción de P está en 720 nm.

Finalmente la figura II.21 muestra el cociente entre los

coeficientes de molar, $B = \epsilon_P / \epsilon_N$.

El resultado experimental confirma la existencia de un fotoproducto transitorio (fotoisómero) y muestra que no hay generación de tripletes.



Figura II.20: Coeficiente de extinción molar de DOTCI: normal (-0-) e isomero calculado (-).



Figura II.21: Cociente B = ϵ_P/ϵ_N v/s λ del DOTCI.

. .

II.3.3 Dimerización

Debido a que en algunos experimentos, como los de fotoacústica, se utilizan concentraciones grandes para longitudes de onda mayor que 700 nm, se estudio el proceso de dimerización en estas moléculas para determinar si podrían tener alguna influencia en los resultados obtenidos.

Las moléculas de colorante tienden a asociarse en aquellas soluciones en las que el solvente está formado por moléculas pequeñas respecto del soluto, más aún si son polarizables. Las moléculas de colorante son inducidas a una posición con sus planos paralelos, donde la energía de interacción usualmente es grande. Esto es, contrarrestado por las fuerzas Columbianas, si las moléculas están cargadas. En solventes de constante dieléctrica alta, esta repulsión es menor y la formación de dímeros es posible. El espectro diferencial entre monómeros y dímeros de colorantes, puede ser explicado al menos cualitativamente. La figura II.22 muestra esquemáticamente los dos principales niveles de energía de dos moléculas distantes y el desdoblamiento en niveles degenerados, en el caso que estén lo suficientemente próximas para experimentar una energía de interacción

y generar la formación de un agregado.

El espectro de absorción del agregado, sufre una modificación

respecto de la molécula original al aparecer una nueva banda de

absorción a menor longitud de onda respecto de la banda principal

existente en soluciones diluidas. La intensidad de la banda en la

región de mayor longitud de onda decrece con el aumento de la concentración, mientras que aumenta en la región de menor longitud de onda.

La espectrofotometría diferencial es una técnica útil para determinar cambios en las características espectrales, debido a efecto de concentración. El método consiste en mantener el mismo número de moléculas absorbentes en las celdas de muestra y referencia de distinta longitud. Se emplea la solución de mayor concentración como muestra y la diluida como referencia.



Figura II.22: a) Niveles de energía de dos monómeros y la molécula dímero formada por ellos. b) espectro resultante.

El espectro diferencial en absorción dará valores positivos, cuando hay una mayor absorción del dímero y valores negativos cuando la mayor absorción es del monómero.

La figura II.23, muestra los espectros de absorción convencionales superpuestos y tomados con la misma relación camino óptico * concentración para la Rodamina B^[38]. El espectro diferencial registrando es mostrado también en la figura II.23. Los espectros de absorción de DOTCI fueron registrados en un espectrofotómetro Shimadzu UV-240 y se emplearon celdas de cuarzo de 10.00 mm y 1.03 mm, de paso óptico nominal. El espectro diferencial fue obtenido con la celda de 1.03 mm en el compartimiento de la muestra y una celda de 10.00 mm en el compartimiento de la referencia, manteniéndose en ambas celdas el mismo producto camino óptico * concentración. Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Analítica de la Fac. de Ciencias Exactas, UNLP, con la Dra. L. Bruzzone. Los espectros fueron obtenidos con un ancho de banda de 2 nm.



Figura II.23: Espectro convencional y diferencial de la Rodamina B en solución acuosa. 1: 10.00 mm, 2: 1.00 mm; 3: 2 vs. 1.

La figura II.24, muestra los espectros de absorción del DOTCI para concentraciones de 8.58*10⁻⁵ M y 8.84*10⁻¹ M, en pasos ópticos de 1.03 mm y 10.00 mm, respectivamente. La figura II.25 muestra el espectro diferencial. La diferencia positiva observada es debido a

que las concentraciones utilizadas no compensan exactamente las longitudes de las celdas. Sin embargo, esto no afecta mayormente a la interrogante si existen o no agregados (dímeros), puesto que el espectro diferencial es una reproducción del espectro de absorción del monómero y no hay evidencia de un cambio de signo en el espectro diferencial o un punto isosbéstico. Esto nos lleva a concluir que no hay formación de agregados a estas concentraciones.



Figura II.24: Espectro convencional de DOTCI. Línea punteada: camino óptico 10.00 mm; línea continua: camino óptico 1.03 mm.



II.4 Conclusiones

Las cianinas fotoisomerizables juegan un papel muy importante en la generación de pulsos ultracortos de luz mediante "mode-locking" pasivo. La fotofísica del DOTCI no está bien caracterizada.

La degradación del DOTCI es más rapida en relación a otros colorantes de la misma familia; deben realizarse los experimentos dentro de las 3 horas de preparadas las soluciones.

Se determinaron los espectros de absorción y emisión en una solución de etanol p.a. Los máximos de absorción y emisión fueron detectados en 685 y 720 nm, respectivamente.

El uso de la técnica Fotólisis Flash confirmó la existencia de un fotoproducto (fotoisómero) en la molécula DOTCI. De los resultados experimentales, podemos afirmar que no hay generación de tripletes, puesto que el espectro de la diferencia de absorción obtenido en soluciones saturadas en oxígeno y argón son idénticos. Además se determinó el coeficiente de extinción del fotoproducto en función de la longitud de onda, encontrándose que un máximo alrededor de los 720 nm y un punto isosbéstico alrededor de 705 nm.

La rapidez de retroisomerización ($\mathbf{P}_o \rightarrow \mathbf{N}_o$) se determinó como

 $6.8 \pm 0.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

En el rango de concentraciones de interes, no se observó

la formación de agregados (dímeros).

II.5 Referencias

- [1] Drexhage, K. H., "Dye Laser" (Ed Schafer, F. P.) Springer Verlag, Heidelberg, Chapter 6 (1977).
- [2] Bradley, D. J., Topics Appl. Phys. <u>18</u>, 17, 1977.
- [3] Ippen, E. P., Shank, C. V., and Dienes, A., Appl. Phys. Letters, <u>21</u>, 348 (1972).
- [4] Shank, C. V., and Ippen, E. P., Appl. Phys. Letters, <u>26</u>, 62 (1988).
- [5] Rentsch, S., Dopel, E., and Perov, V., Appl. Phys. B, <u>46</u>, 357 (1988).
- [6] Chilla, J. L. A., Pernas, P. L., Masrtinez. O. E., and Tocho, J. O., Opt. Commun., <u>72</u>, 313 (1989).
- [7] Fleming, G. R., Knight, A. E. W., Morris, J. M., Robbins, R. J., and Robinson, G. W., Chem. Phys. Letters, <u>49</u>, 1 (1977).
- [8] Kolesnikov, A. M., and Mikhailenko, F. A., Russian Chem. Rev., <u>56</u>, 275 (1987).
- [9] Bilmes, G. M., Tocho, J. O., and Braslavsky, S. E., Chem Phys. Lett., <u>134</u>, 335 (1987).
- [10] Scaffardi, L., Bilmes, G. M., Schinca, D., Tocho, J. O., Chem.

Phys. Lett., <u>140</u>, 163 (1987).

[11] Bilmes, G. M., Tocho, J. O., and Braslavsky, S. E., J. of Phys.

Chem., <u>93</u>, 6696 (1989).

[12] Duchowicz, R., Scaffardi, L., and Tocho, J. O., Chem. Phys. Lett., <u>170</u>, 497 (1990).

[13] Aramendia, P. F., Duchowicz, R., Scaffardi, L., and Tocho, J.

O., J. Phys. Chem., <u>94</u>, 1389 (1990).

- [14] Duchowicz, R., Scaffardi, L., Di Paolo, R. E., and Tocho, J. O., J. Phys. Chem., (1992).
- [15] Zechmeister, L., and Pinckard, J. H., Experientia, <u>9</u>, 16 (1953).
- [16] Baumgartner, F., Gunther, I., and Scheibe, G., Z. Elektrochem., 60, 570 (1956).
- [17] Scheibe, G., Heiss, J., and Feldman, K., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., <u>70</u>, 52 (1965).
- [18] Dörr, F., Kotschy, J., and Kausen, H., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., <u>69</u>, 11 (1965).
- [19] McCartin, R. J., J. Chem. Phys., <u>42</u>, 2480 (1965).
- [20] Dempster, D. N., Morrow, T., Rankin, R., and Thompson, G. F., J. Chem. Soc. Faraday Trans., <u>11</u>, 1479 (1972).
- [21] Arthurs, E. G., Bradley, D. J., and Roddie, A. G., Chem. Phys. Letters, <u>22</u>, 230 (1973).
- [22] Knudtson, J., and Eyring, E., J. Phys. Chem., <u>78</u>, 2355 (1974).
- [23] Sundstrom, V., and Gilbro, T., J. Phys. Chem., <u>86</u>, 1788 (1982).
- [24] Tocho, J.O., Duchowicz, R., Scaffardi, L., Bilmes, G., Di Paolo,

R. and Murphy, M., Tends in Physical Chemistry, <u>3</u>, 31-47 (1992). [25] Bilmes, G., Tocho, J.O. and Braslavky, S.E., J. Phys. Chem.,

<u>92</u>, 5958 (1988).

[26] Di Paolo, R., Scaffardi, L., Duchowicz, R., and Bilmes, G., J.

Phy. Chem., <u>99</u>, 13796 (1995).

[27] Momicchioli A. et al., Chem. Phys., <u>123</u>, 103 (1988).

[28] Rulliere, C., Chem. Phys. Lett., <u>46</u>, 303 (1976).

[29] Orlandi, G., and Siebrand, W., Chem. Phys. Letters, <u>30</u>, 352 (1975).

- [30] Dietz, F., Foster, W., Weiss, C., Tadju, A., and Tyutyulkov, N., J. Signalufz. Mater., <u>9</u>, 177 (1981).
- [31] J.P. Fouassier, Lougnot D. J. and Faure J., Optics Comm., <u>8</u>, 3 (1976).
- [32] C. Carre, Reicharnt C. et Lougnot D. J., J. Chimie Physique, <u>84</u>, 4 (1987).
- [33] S. Speiser, Appl. Phys. B, <u>38</u>, 191 (1985).
- [34] X. R. Zhu and Harris J. M., Chem. Phys., <u>142</u>, 301 (1990).
- [35] Bilmes, G. M., Fotoacústica con Laseres Pulsados. Aplicación al Estudio de Procesos Fotofísicos en Cininas Empleadas en Láseres de Pulsos Ultracortos, Ph.D thesis, University of La Plata, Argentina (1987).
- [36] Brackman V., Lambdachrome Laser-grade Dyes, Data Sheet, pag. III-175, Lambda Physik Gmbh., Göttingen, Alemania (1986).
- [37] Exiton Laser Dyes, Data Sheet, Exiton Inc., Ohio, USA (1990).
- [38] Bruzzone L. and Roselli M.E., Appl. Spectrosc., <u>40</u>, 1066 (1986).

ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA DEL DOTCI

CAPITULO III

III ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA DEL DOTCI

III.1 Introducción.

En el capítulo anterior se han presentado todos los parámetros fotofísicos de la molécula de DOTCI en solución, registrados en la literatura, o que se han obtenido en el presente trabajo utilizando técnicas experimentales convencionales. En este capítulo se completa la descripción fotofísica de la molécula, agregando los resultados que se obtienen mediante el empleo de la técnica fotoacústica. Estos resultados son de particular importancia para la comprensión del mecanismo de isomerización que experimentan los polimetinos. Se discute también la participación de la absorción del estado excitado en la generación de la señal fotoacústica y se determina el espectro de este estado. Los resultados obtenidos pueden explicarse si se supone la participación de un tercer isómero en la dinámica de fotoisomerización.

El capítulo comienza con una descripción de los mecanismos de generación de las señales fotoacústicas con láseres pulsados. A continuación se presentan los resultados obtenidos en DOTCI utilizando

un espectro muy ancho de excitación (532 - 720 nm) lo que implicó el uso de un láser sintonizable construido en el laboratorio funcionando con una gran variedad de colorantes. Se excitó la muestra con un rango de energía por pulso que puso de manifiesto la no linealidad de los procesos de absorción del estado excitado o de los fotoisómeros generados. Finalmente se interpretan los resultados con un modelo numérico que permite calcular una serie de parámetros fotofísicos de la molécula desconocidos hasta el momento.

III.2 Fotoacústica.

III.2.1 Introducción.

La fotoacústica u optoacústica, estudia la generación de ondas acústicas en un medio que interactúa con radiación electromagnética modulada o pulsada. Ambos términos se usan indistintamente, aunque algunos autores se refieren a fotoacústica cuando se trabaja con una excitación continua modulada o "chopeada" y usan optoacústica cuando la excitación es pulsada.

Más ampliamente, la fotoacústica es un ejemplo de generación de efectos termoelásticos debido a algún tipo de interacción energética, esto incluye radiación electromagnética desde ondas de radio a rayos X, electrones, protones, iones y otras partículas. En general, luego de la interacción la energía liberada se manifiesta como variación ondulatoria de algun parámetro físico, por ejemplo la presión o el índice de refracción.

El efecto fotoacústico fue descubierto por A. G. Bell en 1880, quién observó que se producía un sonido audible cuando la luz solar modulada mecanicamente incidía sobre un material absorbente. Pero es recién en 1971 que se produce un resurgimiento del interés

por este fenómeno a partir del trabajo de Kreuzer^[1], quién reportó la detección de trazas de átomos en gases (< ppb) en mezclas con varios componentes, a través de la generación de señal optoacústica inducida por láser (LIOAS).

La alta sensibilidad de la técnica fotoacústica ha permitido medir coeficientes de absorción en gases^[2] del orden de $\alpha_{min} = 10^{-11}/P_o$ cm⁻¹, donde P_o es la potencia incidente en watts, mientras que en fase líquida se han medido $\alpha_{min} = 10^{-9}/E$ cm⁻¹, donde E es la energía del pulso de excitación en joules.

Los micrófonos usados para espectroscopia fotoacústica son relativamente sensibles, típicamente proveen señales de l V/torr. Con pre-amplificadores FET acoplados directamente al micrófono y con amplificadores modernos (lock-in o boxcar), han sido detectadas señales por debajo de 0.2 μ V. Estas señales corresponden a variaciones de presión de solo 2*10⁻⁷ torr ó a absorciones tan pequeñas como 10⁻⁹cm⁻¹ para un láser pulsado. En fase gaseosa⁽³⁾ han sido reportadas absorbancias menores a 10⁻⁹. Para fase gaseosa medida en infrarojo, estas absorbancias corresponden a 1 - 10 ppt. Mediciones en muestras líquidas han sido hechas para análisis de β -caroteno⁽⁴⁾, análisis de trazas de Cd⁽⁵⁾ y una variedad de otras importantes soluciones⁽⁶⁾. Han sido obtenidas detecciones limites de 10 a 20 pg/ml, a absorciones de 10⁻⁷ cm⁻¹.⁽⁷⁾

En fase sólida, debido a que el background de la muestra es grande comparado con las otras fases, las medidas de baja concentración han sido mas difíciles^[8].

El límite superior, para medidas de absorbancia por espectroscopía optoacústica, ocurre cuando la intensidad absorbida es una parte apreciable (10%) de la intensidad de excitación y la

respuesta comienza a saturar. Entonces se está limitado en la medición

de alta absorbancia^[3] a no más de 10⁻¹. Para muestras en fase gaseosa esta técnica posee una impresionante linealidad dinámica de 8 ordenes de magnitud.

III.2.2 Metodos Fotoacústicos.

Las aplicaciones del efécto fotoacústico puede agruparse

en 4 áreas generales:

- Espectroscopía fotoacústica: La amplitud de la señal fotoacústica es registrada en función de la de longitud de onda de la excitación, produciendo un espectro fotoacústico; otros factores son usualmente considerados o supuestos fijos cuando el espectro fotoacústico es obtenido, tales como: eficiencia de desexcitación térmica y generación de ondas acústicas. Esto es, fundamentalmente, un espectro de excitación basado en detección acústica.
 Monitoreo fotoacústico de procesos de desexcitación: Cuando se estudia temporalmente el decaimiento térmico se obtiene información sobre el comportamiento de la relajación no radiativa del material. Después de la excitación óptica son posible cuatro procesos: luminescencia, fotoquímica, fotoelectroestricción y calor.
- 3 <u>Caracterización fotoacústica de propiedades termoelásticas y</u> otros parámetros físicos en materiales: Se puede obtener información variada de parametros físicos de materiales, con ayuda de la generación óptica de ondas térmicas o acústicas. Esta información incluye, rapidez del sonido, elasticidad, temperatura, flujo, calor especifico, difusión térmica, espesor

de películas delgadas, etc.

4 <u>Generación fotoacústica de movimientos mecánicos</u>: Por ahora esta es una pequeña área de aplicación. El efecto fotoacústico produce movimientos tales como ejección de gotas o vibraciones superficiales.

En este trabajo toda la generación fotoacústica es debida al llamado "efecto fototérmico". Este es causado por el calentamiento de una muestra después de la absorción de energía óptica o, en general, la absorción de un haz energético. Pero durante la absorción óptica otros canales de generación pueden estar presentes. La figura III.1 da un ejemplo de ellos. Estos otros procesos se complementan con el proceso fototérmico, es decir, todos los procesos se suman en uno solo. El calentamiento fototérmico de una muestra es usualmente producido usando láseres, lámparas de arco u otras fuentes de luz intensa.

En lo que sigue de este capitulo se hará un desarrollo de la teoría de la técnica pulsada.



Figura III.1: Posibles procesos a consecuencias de la absorción óptica.

III.2.3 Fotoacústica modulada o pulsada.

La generación de señal fotoacústica puede ser clasificada como directa o indirecta. En la generación de señal fotoacústica directa, la onda acústica que se detecta es producida en la muestra donde es absorbido el haz de excitación. En la generación de señal fotoacústica indirecta, la onda acústica es producida en un medio adyacente a la muestra, usualmente debida a la pérdida de calor y a la transmisión acústica de la muestra; el medio de acoplamiento puede ser un gas o un líquido y la muestra puede ser un sólido o un líquido.

La generación de señal fotoacústica también puede ser clasificada de acuerdo a su forma de excitación. <u>Modo continuo</u> (cw), es aquel en el cual el haz de excitación es modulado a un 50 % del ciclo de excitación y <u>modo pulsado</u>, donde el haz de excitación es un pulso corto y de alta potencia.

En el caso cw, la señal es analizada en el dominio de frecuencia; la amplitud y la fase de uno o varios componentes de Fourier son medidos y se utilizan filtros pasabanda para suprimir el ruido espureo. En el modo pulsado, la señal es adquirida y analizada en el dominio del tiempo y haciendo uso de técnicas de promediación o eligiendo ventanas de análisis adecuadas se elimina el ruido. Estas formas de excitación y detección son mostradas en la figura III.2 y comparadas en la tabla III.1.

En mediciones fotoacústicas con excitación pulsada, el pulso de excitación es corto (< μ s) y la distancia de propagación acústica

durante el pulso de excitación es mucho mas pequeño que las dimensiones de la muestra; en la mayoría de los casos la forma del pulso es independiente del entorno de reflexiones y la muestra puede, a menudo, ser tratada como de extensión infinita. En mediciones fotoacústicas cw, la frecuencia de modulación varia entre 1 y 10³ Hz y la distancia de propagación acústica durante un período es mucho mayor que la celda.



Figura III.2: Comparación de métodos fotoacústicos: a) continuo y b) pulsado.

	cw modulada	pulsada
eficiencia detección	baja, trasductores de baja frecuencia, detección lock-in habitual	alta, transductores de alta frecuencia, boxcar o registra- dores transientes
ciclo efectivo de excitación	alto	bajo
efectos de di- fusión térmica	importantes	despreciables
condiciones de contorno acústico	importantes	despreciables
calentamiento de muestras por otros defectos	importante	despreciable
fuente de excitación	lámpara de arco láseres cw	láseres pulsados

Tabla III.1: Comparación de técnicas fotoacústicas por excitación continua modulada y pulsada.

En tal caso se deben determinar los automodos acústicos de la celda y el haz excitará un automodo a una amplitud dependiente de la convolución de la fuente térmica con el automodo. A continuación se desarrollará la base teórica⁽⁹⁾ de la generación fotoacústica directa pulsada, ya que se ha utilizado esta técnica en la etapa experimental de este trabajo. A tal efecto será desarrollada una teoría semi-cuantitativa apta para tratar absorciones débiles con radios de excitación menores y mayores que la distancia de propagación acústica.

III.2.4 Modelos de generación para expansión térmica.

Consideraremos en todos los casos un pulso de excitación lo suficientemente corto y procesos de relajación no radiativos rápidos como para despreciar la difusión térmica. En la mayoría de los materiales esto se cumple para pulsos de hasta ms de duración. Distinguiremos dos casos. En el caso 1, el pulso es lo suficientemente largo o el enfoque del haz de excitación es lo suficientemente angosto, como para que la zona excitada se expanda durante el tiempo de duración del pulso. En el caso 2, el pulso es lo suficientemente corto como para que no ocurra expansión del medio durante el pulso, produciendose

directamente un aumento de presión en la zona iluminada. Los dos casos se distinguen comparando el tiempo de duración del láser ($\tau_{\rm L}$) con el tiempo que tarda el sonido en viajar a lo largo de la zona excitada ($R_{\rm s}/v$, $R_{\rm s}$: radio de la zona excitada y v: rapidez del sonido en el medio).

Caso 1 <u>Radio de excitación menor que el radio efectivo de</u> <u>propagación acústica</u>.

La región de excitación es un cilindro largo, con un radio

58

 $(R_n < v\tau_L)$ menor que la distancia de propagación acústica (figura III.3a), donde v es la rapidez del sonido en el medio y $\tau_{\rm L}$ es el ancho temporal del pulso excitador. La expansión del volumen inmediatamente después del pulso láser como función de un incremento de la temperatura es,

$$\Delta V = \beta V \Delta T , \qquad (III.1)$$

donde **AT** es el incremento de la temperatura en la región de excitación inmediatamente después del pulso láser, dado por,

$$\Delta T = \frac{E\alpha l}{\rho V C_p} , \qquad (III.2)$$

donde l es la longitud de la fuente fotoacústica (supuestamente grande), B es el coeficiente de expansión volumétrico, V el volumen de la zona excitada, E la energía del pulso láser, α es el coeficiente de absorción (con α l << 1), ρ es la densidad y C_p es el calor específico a presión constante.

Tam^[9] ha mostrado que al final del pulso láser la fuente tiene un radio igual a $v\tau_{1}$, entonces la amplitud de la onda de

desplazamiento acústico $U_{s}(r)$ en un punto a una distancia r de la fuente fotoacústica (r<<1) varia con $r^{-1/2}$, es,

$$U_{s}(r) \approx \Delta R(\frac{R}{r})^{1/2} = \frac{\beta E \alpha}{2\pi \rho C_{p} (v \tau_{L} r)^{1/2}}$$
 (III.3)

La amplitud de presión acústica $P_n(r)$ en el mismo punto r se relaciona con $U_{s}(r)$ por,

$$P_{s}(r) = \frac{\rho V U_{s}(r)}{\tau_{L}}$$
 (III.4)

Sustituyendo la ecuación (III.3) en (III.4) se obtiene la amplitud de la presión acústica,

$$P_s(r) \approx \frac{\beta E \alpha v^2}{2 \pi C_p (v \tau_L)^{3/2} r^{1/2}}$$
 (III.5)

Parece clara la ventaja de utilizar pulsos lo más cortos posible. Sin embargo, cuando $\tau_L \leq R_n/v$, ya no es válida la expresión III.5.



Figura III.3: Generación fotoacústica pulsada para absorción debil; a) radio del haz láser R, menor que $v\tau_i$; b) radio del haz R, mayor que $v\tau_i$.

Caso 2 <u>Radio de excitación mayor que el radio efectivo de</u> propagación acústica.

Si R, es mayor que la distancia de propagación acústica $v\tau_L$, como se muestra en la figura III.3b, el cilindro no tiene tiempo de expandirse isobáricamente durante el pulso de excitación, entonces se producirá un incremento de presión, ΔP_0 , en la superficie cilíndrica inmediatamente después del pulso excitador,

$$\Delta P_0 = \rho v^2 \beta \Delta T = \frac{\rho v^2 \beta E \alpha}{\pi R_f^2 \rho C_p}$$
(III.6)

La amplitud de la onda de presión acústica, $P_r(r)$, para una onda cilíndrica cae con $r^{-1/2}$,

$$P_{f}(r) = P_{0}\left(\frac{R_{f}}{r}\right)^{1/2} = \frac{\beta v^{2} E \alpha}{\pi R_{f}^{3/2} C_{p} r^{1/2}}$$
(III.7)

En las expresiones III.5 y III.7 se hace explícito que la amplitud de presión acústica P es linealmente dependiente de la energía del pulso láser E, lo cual significa que la energía acústica E_{ac} varía

con E^2 , por tanto la eficiencia de generación acústica, η , es proporcional a la energía de excitación, esto es,

$$\eta = \frac{E_{ac}}{E} \propto E \qquad (III.8)$$

Esto es válido para todos los casos de generación fotoacústica por mecanismos de expansión térmica.

Este tratamiento tiene en cuenta los parámetros más

importantes que entran en juego en un proceso de esta naturaleza; la amplitud de la señal acústica es proporcional a la energía absorbida y al coeficiente de expansión volumétrico e inversamente proporcional al calor específico. El desarrollo no provee información acerca de la forma temporal del pulso fotoacústico generado y por lo tanto no puede estudiarse la dependencia con el radio de enfoque ni con la duración del pulso de excitación.

Modelo temporal

Un análisis más riguroso de la generación fotoacústica, muestra que el pulso de excitación juega un rol importante en la forma de la señal acústica generada. Solo ahondaremos en el proceso de generación de una onda acústica por efecto de la expansión térmica debida a la absorción de radiación. En un principio consideraremos también generación acústica electrostricción. por la La electrostricción es el movimiento que experimentan las moléculas polares o polarizables por efecto de un gradiente de campo eléctrico. Este fenómeno actúa como limitador de la sensibilidad que la fotoacústica puede alcanzar cuando se trata de medir absorciones

El caso de absorción débil ha sido desarrollado por varios autores^(10 17). Las ecuaciones básicas que gobiernan la generación fotoacústica están dadas por la ecuación de movimiento y por la ecuación de expansión, que para la geometría cilíndrica que estamos considerando son,

$$\rho \ddot{u} = -\nabla p , \qquad (III.9)$$

$$\nabla \cdot u = -\frac{p}{\rho v^2} + \beta T - \frac{\gamma T}{2nc_L \rho v^2} , \qquad (III.10)$$

donde u(r,t) es el desplazamiento acústico en la dirección radial a la distancia r del eje de la fuente cilíndrica generadora, p(r,t)es la presión acústica, T es la elevación de la temperatura debido a la absorción de la intensidad del pulso láser I(r,t), γ es el coeficiente de electrostricción, n el índice de refracción de la luz y c_{L} la rapidez de la luz en el vacío. Derivando temporalmente dos veces la ecuación (III.10), sustituyéndola en la ecuación (III.9) y usando,

$$\ddot{T} = \frac{\alpha \dot{I}}{\rho C_p} , \qquad (III.11)$$

se tiene una ecuación de onda inhomogenea para la presión acústica

$$\left(\frac{1}{v^2} \frac{\partial}{\partial t^2} - \nabla^2\right) p = \left(\frac{\alpha\beta}{C_p} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\gamma}{2nc_t v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) I \quad \text{(III.12)}$$

Recordemos que la difusión térmica no es un efecto relevante, ya que el tiempo de duración del pulso láser es mucho menor que el tiempo de difusión.

La ecuación (III.12), implica que la presión acústica p,

puede ser escrita como la suma de dos expresiones, una de las cuales depende de la expansión térmica y la otra de la electroestricción, es decir,

$$p = p_{th} + p_{el}$$
 (III.13)

Donde,

$$p_{th} = \frac{\alpha \beta}{C_p} \frac{\partial}{\partial t} , \qquad (III.14)$$

$$p_{\theta 1} = -\frac{\gamma}{2nc_L v^2} \frac{C_p}{\alpha \beta} \frac{\partial p_{th}}{\partial t} \qquad (III.15)$$

Estos dos términos que expresan la presión acústica tienen una doble implicancia. Primero están en contra fase, esto es que $p_{n1} \propto dp_{tn}/dt$ como es mostrado en la figura III.4, por tanto el efecto de p_{n1} puede ser minimizado usando técnicas de integración con ventanas convenientemente ajustadas para la detección de la señal fotoacústica.



Figura III.4: Perfil típico para onda acústica debido a expansión térmica (P_{ter}) y electrostricción $(P_{c1})[13]$.

Lo segundo es que, las magnitudes de ambos términos están

relacionados por,

$$\frac{p_{ol}}{p_{th}} \approx \frac{\gamma C_p}{2nC_L v^2 \alpha \beta} \frac{1}{\tau_a} , \qquad (III.16)$$

donde τ_{\star} es el ancho del pulso acústico. Por lo general para muestras liquidas a temperatura ambiente la razón de la ecuación (III.16) es pequeña, lo cual indica que la presión de electroestricción es mucho menor que la termoelástica. Una estimación de la relación anterior para una muestra líquida con un solvente como agua o etanol, a temperatura ambiente, con $\tau_{a} \approx 1 \ \mu s$ es,

$$\frac{p_{el}}{p_{th}} < \frac{10^{-5}}{\alpha}$$
, (III.17)

donde α es el coeficiente de absorción en cm⁻¹. La presión generada debida a electroestricción es pequeña comparada con la presión generada por expansión térmica, para valores de α mayores que 10⁻⁵ cm⁻¹. Aún en estos casos donde la absorción es baja, siempre es posible emplear una detección resuelta en el tiempo y así reducir el efecto de la electrostricción.

Tam y Patel^[13] resolvieron las ecuaciones para el perfil

de presión debido a expansión térmica. Para ello consideraron un caso

simple donde la zona excitada generadora de ondas fuese larga y fina,

producida por un pulso láser de intensidad gaussiana I(t),

$$I(t) = \frac{E_0}{\pi^{1/2}\tau_L} \exp(-t/\tau_L)^2 , \qquad (III.18)$$

donde E $_{o}$ es la energía total del pulso. La solución para la presión termoelástica fue,

$$P_{PT}(r,t) = -\frac{v\beta\alpha E_0}{\pi^{3/2}C_p\tau_L} \int_{-\infty}^{t-r/v} \frac{t'\exp(-(t'/\tau_L)^2 dt'}{(v^2(t-t')^2 - r^2)^{1/2}} . (III.19)$$

Lai y Young^[14] obtuvieron una solución mas general para la presión debida a la expansión térmica, usando un pulso de excitación láser con una distribución de intensidad gaussiana, donde la fuente tiene un radio R no necesariamente pequeño,

$$P_{LY} = K \tau_{e}^{-3/2} \frac{d\Phi_{0}}{d\xi} , \qquad (III.20)$$

con

$$K = \frac{\alpha \beta E_0}{8\pi^{1/2} C_p} \left(\frac{V}{r}\right)^{1/2}$$

$$\tau_{\varphi} = [\tau_{L}^{2} + (R/v)^{2}]^{1/2}$$

$$\Phi_0 = \xi^{1/2} \exp\{(-\xi^2/4) \cdot [\frac{\sqrt{2}}{\pi} K_{1/4}(\xi^2/4) + 2\theta(\xi) I_{1/4}(\frac{\xi^2}{4})$$

La solución III.20 da el perfil del pulso de presión acústica

dependiente del tiempo a través del tiempo de retardo adimensional $\xi=t'/\tau_{e}$.

Independientemente, Heritier^[12] también resolvió la misma

ecuación de onda termoelástica para un haz láser de excitación con una intensidad de distribución gaussiana.

Una evaluación numérica de ésta es mostrada en la figura III.5 junto a la solución de Heritier.



Figura III.5: Perfil de la señal fotoacústica para las teorias mostradas.

Es claro que la forma temporal del pulso acústico generado recuerda a la derivada temporal del pulso de excitación con una escala de tiempos dada por la combinación de la duración del láser y el tiempo de tránsito en la zona iluminada, $\tau_{\rm L}$.

Hasta ahora se ha supuesto que los mecanismos de relajación no radiativos son sumamente rápidos. Si esto no ocurre y dichos tiempos son comparativos en la generación de los pulsos acústicos, se modifica la onda de presión. Kuo₍₁₅₎ y Heritier⁽¹⁷⁾ han calculado la forma del

pulso de presión para diversos τ_{NR} . Los resultados pueden verse en la figura III.6. Es evidente que un relajamiento lento disminuye la amplitud del pulso acústico y extiende su duración. De una manera simplificada puede decirse que la influencia

de la velocidad de la relajación se reduce a una modificación del factor de escala temporal,

$$\tau_e = (\tau_L^2 + \tau_a^2 + \tau_{NR}^2)^{1/2} , \qquad (III.21)$$
donde τ_{L} es la duración del láser, τ_{a} es el tiempo de tránsito del sonido en la zona iluminada ($\tau_{a} = R/v$) y τ_{NR} es la vida media de los procesos no radiativos.

Estamos ahora en condiciones de analizar algunas situaciones prácticas. Supongamos un diámetro de enfoque de 1 mm y un medio líquido donde la rapidez del sonido sea 1000 m/s; el tiempo de tránsito es entonces 0.5 μ s. Con un láser de 10 ns (láser de neodimio Q-siwtch, o láser de colorante bombeado por el láser de Nd), la señal correspondiente a la desexcitación de singletes de moléculas típicas de colorantes tendrá una duración de aproximadamente 1 μ s. En cambio, la señal proveniente de la desexcitación de estados tripletes, o de cualquier estado con una vida media de 1 ms, tendrá esta duración y una amplitud varios ordenes de magnitud menor.



Tiempo (ns) Figura III.6: Curvas teóricas para varios tiempos de decaimiento según [15].

En forma general, puede decirse que la onda de presión que llega al transductor responde a la siguiente expresión,

$$p(r,t) = k\phi \alpha E_0 \tau_e^{3/2} \frac{f(t)}{\sqrt{r}}$$
, (III.22)

donde k reune a todas las constantes termoelásticas del solvente (B, v, C_p , etc.), ϕ es la fracción de la energía absorbida que relaja de manera no radiativa y f(t) es la forma temporal del pulso acústico. Los otros símbolos han sido definidos anteriormente.

Volviendo al ejemplo numérico que corresponde al uso del láser de Nd con $\tau_{\rm L} = 10$ ns, es evidente que una mayor amplitud se logrará cuanto mayor sea el enfoque. No todos los detectores responden a las frecuencias generadas en estas condiciones y por lo tanto se filtra o atenua buena parte de la señal. Con un detector que responde hasta 400 kHz (PZT, \approx 4 mm de longitud), el tiempo de respuesta es alrededor de 1 μ s y no servirá de nada enfocar menos de 1 mm.

La presión que puede generarse en una muestra líquida con un coeficiente de absorción $\alpha = 10^{-3}$ cm⁻¹ es tipicamente de 10⁻⁵ Atm ó 1 N/m² para una excitación de 1 mJ. Estas son magnitudes pequeñas

que exigen detectores muy sensibles.

III.2.5 Transductores Piezoeléctricos.

En materia condensada, los micrófonos no pueden usarse en espectroscopía optoacústica inducida por láser (LIOAS), debido a su lento "risetime" y pobre acoplamiento acústico con sólidos y líquidos. En este caso se utilizan materiales piezoeléctricos.

El efecto piezoeléctrico, es decir la formación de

polarización eléctrica debida a deformación mecánica, y el efecto piezoeléctrico inverso, o sea, la deformación de un cristal al aplicarle una diferencia de potencial, son fenómenos inherentes a una gran clase de dieléctricos y semiconductores, con la particularidad de que el efecto piezoeléctrico inverso es un caso particular del fenómeno de electrostricción, es decir, la variación de las dimensiones de un sólido bajo el efecto del campo eléctrico externo, propio de todas las sustancias cristalinas.

A diferencia de la electrostricción, el efecto piezoeléctrico sólo se observa en los cristales exentos de centro de simetría. Los valores más altos de piezoeléctricidad los tienen las sustancias ferroeléctricas. Incluso en ausencia del campo eléctrico externo los materiales ferroeléctricos poseen dominios, regiones microscópicas de polarización espontánea, que posee momento eléctrico. Durante la polarización en un campo externo los dominios se orientan a lo largo de la dirección de éste, con lo que se condiciona el alto valor de la permitividad. En este sentido la polarización de los materiales ferroeléctricos es análoga a la imanación de los materiales ferromagnéticos. Los materiales ferroeléctricos tienen polarización

eléctrica remanente e histérisis eléctrica. A la temperatura de Curie

el movimiento térmico destruye los dominios y las propiedades ferroeléctricas desaparecen.

Se distinguen dos tipos de ferroeléctricos: monocristales y policristales polarizados (piezocerámica). En los aparatos ultrasónicos han obtenido la máxima difusión los transductores basados en cerámicas piezoeléctricas o simplemente piezocerámica. La mayoría de las composiciones de piezocerámica se basa en los compuestos químicos con la formula ABO, (por ejemplo, $BaTiO_{3}$) con estructura cristalina del tipo de la perovskita y las soluciones sólidas sobre su base. También tienen interes práctico los compuestos del tipo AB_2O_6 (por ejemplo PbNb₂O₆) que poseen alto punto de Curie (~ 570 °C). La piezocerámica como la cerámica habitual, se fabrica mediante el prensado en caliente o bien la colada a presión. La polarización se efectuará en campos de una intensidad de 0.5 - 3 kV/mm con el simultaneo calentamiento a fin de aumentar la movilidad de los dominios. A la piezocerámica le es propio el envejecimiento, es decir, la variación de sus parámetros con el tiempo. Los materiales ferroeléctricos presentan notorias propiedades no lineales, es decir, sus parámetros dependen de las solicitaciones externas, ellos, en comparación con otros grupos de dieléctricos, poseen mayores pérdidas eléctricas y mecánicas.



Figura III.7: Transductor piezoeléctrico.

La diferencia de potencial que se genera entre los extremos

de un transductor (figura III.7) en circuito abierto es,

$$V = d_{13} d \Delta p / \epsilon , \qquad (III.23)$$

donde d_{33} es el coeficiente piezoeléctrico longitudinal en C/N y ϵ la constante dieléctrica. La sensibilidad está determinada por el coeficiente $g_{33} = d_{33}/\epsilon$ (tabla III.2). La frecuencia de resonancia del transductor se calcula suponiendo ondas estacionarias dentro de este (d = $\lambda_{\text{souldo}}/2$),

$$v_{IOS} = \frac{V}{2 d} , \qquad (III.24)$$

y el tiempo de crecida se puede estimar como 1/4 del período, $t_r = d/2v$.

El transductor usado en este trabajo fue zirconato de titanio y plomo (PZT), de 4 mm de diámetro y 4 mm de longitud, montado en un encapsulado de acero inoxidable. El elemento transductor de este tipo pueden ser obtenido de fabricantes tales como, Siemens (Munich), Vernitron Piezoelectric Division (Bedford, OH), Edo Western Corp. (Salt Lake City), Transducer Products Corporation (Gohen, CT), Quartz et Silice (París), Minhorst Kristallchemie GmbH (Meudt, Alemania), Panametrics (Waltham, MA), Channel Industries (Santa Barbara), etc. La tabla III.2 muestra los principales parámetros de algunos materiales piezoeléctricos⁽¹⁶⁾.

Utilizando los valores de la tabla III.2 se puede estimar la sensibilidad del transductor, su frecuencia de resonancia y el tiempo de crecida que resultan,

Sensibilidad ($\mu V N^{-1} m^{2}$) = 20 - 50,

$$v_{resonancia}$$
 (kHz) = 412,

$$t_r (\mu s) = 0.6.$$

Material	d ₃₃ 10 ¹² C/N	E,	9 ₃₃ 10 ³ V m/N	ρ 10³Kg/m ³	v 10 ³ m/s
PZT	150 - 600	400 - 4000	20 - 50	773	3.33
PVF,	20	13	174	1.80	1.3 - 1.9
LinbO ₃	6	30	23	4.64	7.32
Cuarzo	2 - 3	4.5	60	2.60	5.57

Tabla III.2: Comparación de materiales detectores piezoeléctricos.

El diseño detallado del cilindro metálico en el que se monta el PZT se encuentra en la referencia [17]. Las señales típicas que se obtienen del elemento PZT antes de la amplificación están en el rango de los μ V. Son necesarios por lo tanto amplificadores que, dadas las características eléctricas de los PZT, deben tener alta impedancia

y una banda de frecuencia elevada. Algunos circuitos amplificadores de alta impedancia son descritos en forma detallada por Patel y Tam^[17] y por Voigtman et al^[18].

Se utilizó un circuito simple para elementos PZT como el descrito por Bilmes^[19]. La ganancia es 800, la impedancia de entrada es alta y el ancho de banda es 600 KHz. La señal puede suministrarse así a un osciloscopio común con una impedancia de entrada de 50 Ω y 1 mV de sensibilidad.

Los detectores PZT tienen frecuencias de resonancia relativamente bajas (centena de kilohertz) y comienzan a "oscilar" al recibir el primer pulso de presión. Esta oscilación domina la señal y hace muy difícil el seguimiento del curso verdadero de la evolución del calor generado en la muestra. La resolución en el tiempo es así una tarea compleja con estos detectores PZT^[20].

Se han obtenido mejores resoluciones temporales con filmes piezoeléctricos "no oscilantes". Estos son polímeros dieléctricos hechos piezoeléctricos sometiendolos a fuertes campos eléctricos y estirandolos a altas temperaturas. Existen varios tipos de estos filmes (β -polivinildeno difluorado (PVF₂), Teflon, etc). Siendo el PVF₂ el más popular debido al bajo costo, su flexibilidad y rápido "risetime"^[21](\leq 1 ns). Ambas caras de la hoja del polímero se cubren con una delgada capa metálica (p. ej., aluminio u oro) que actúan como electrodos. Para una misma amplificación electrónica y condiciones experimentales la sensibilidad del film es 2 a 5 veces menor que el PZT (dependiendo de τ_a). Por lo tanto, el uso de PZT o PVF₂ se adecúa a los requerimientos del experimento. Cuando se necesita alta sensibilidad y las especies son de vida relativamente larga, un

elemento PZT es la mejor elección. Para una mejor resolución en el

tiempo, es necesario utilizar un transductor PVF₂.

Láminas comerciales de films piezoeléctricos, con y sin revestimiento, son provistas por: Pennwalt (Pensilvania), Solvay Technologies (Bruselas), Kureha Chemical Industries (Japón), etc. se encuentran disponibles entre 9 y 50 μ de espesor. Un film de 20 μ m parece ser un buen compromiso, ya que uno delgado es difícil de manipular, de capacidad grande y se hace difícil un acoplamiento eléctrico. Por el contrario, uno más grueso puede mostrar irregularidades. Estos films, como en cada material piezoeléctrico, son a la vez piroeléctricos. Sin embargo, cuando es usado como sensor piezoeléctrico a una cierta distancia de la fuente, solamente las ondas de sonido se detectan, ya que las ondas térmicas se atenúan rápidamente en función de la distancia.

III.2.6 Referencias Calorimétricas.

La amplitud de la señal LIOAS, S, obtenida con PZT o con filmes de PVF_2 , está relacionada con la presión mediante una constante. Si durante el experimento no se modifican las características del haz de excitación, entonces la amplitud de la señal LIOAS (S) se puede escribir como,

$$S = k \alpha E_0 (1 - 10^{-A})$$
 , (III.25)

donde k contiene los parámetros termoelásticos de la ecuación (III.22) y la constante instrumental, α es la fracción de calor y lo restante

es la energía absorbida en la muestra. Si S es usado, por ejemplo para determinar la fracción de calor almacenado por las especies que absorben, entonces será necesario emplear una referencia calorimétrica. A fin de obtener información cuantitativa, la mayoría de los métodos fototérmicos requieren el uso de un estándar calorimétrico. Una buena referencia es, idealmente, una sustancia que tiene un espectro de absorción que se sobrepone al de la muestra y entrega toda la energía absorbida como calor, es decir, no exhibe fluorescencia y ningún cambio fotoquímico. Para eliminar la constante instrumental k. Dicha referencia tiene que tener un α bien determinado, normalmente unitario. El valor de α de la muestra es la razón entre los S/E_o para la muestra y la referencia. De hecho, la relación se calcula desde las pendientes lineales de las graficas de S vs E_o para la muestra y referencia para una misma absorbancia. Para cada sistema, la dependencia de S con E_o debe ser cuidadosamente analizada. Las no linealidades pueden ser debidas a la instrumentacion así como también a razones físicas tales como procesos multifotónicos, saturación de transiciones ópticas o fotoexcitación de especies de corta vida, fotoproducidas en el sistema, etc.

La señal producida por el estándar deberá ser medida bajo condiciones idénticas a las que se emplearon para la muestra, incluyéndose la geometría, ya que la intensidad del efecto producido por las ondas térmicas depende de parámetros geométricos del experimento además de los termoelásticos. El solvente debe también ser el mismo y la referencia debe diluirse en éste por las razones antes mencionadas. Así, el estándar seleccionado debe tener un coeficiente de absorción relativamente grande en la región de interés.

Un requerimiento adicional del estándar es que los procesos no radiativos deben tener una vida media más corta que el tiempo de resolución del método de medición empleado. Este requerimiento tiene que ser especialmente controlado para el caso de excitación pulsada^[22]. Las sales de cobre (II), cobalto (II) (en cloruro, sulfato, perclorato) y el yodo se usan como estándar en la región del espectro visible. Colorantes no-fluorescentes (p. ej., cristal violeta) o colorantes con rendimientos de fluorescencia bien conocidos son también buenas referencias, siempre que ellos no muestren reacciónes fotoquímicas y las vidas medias de los estados excitados sean lo suficientemente cortas. Debido al aumento de la energía fotónica (con el incremento del canal de reacción fotoquímica), el moverse en las regiones del azul y UV, hace que no sea una tarea trivial encontrar apropiados estándares calorimétricos en estas regiones. La 4-Hidroxi-Benzofenona ($C_{1,2}H_{1,0}O_2$) combinada con KI, se ha usado en esta región del espectro^[23].

En el capítulo IV de esta tesis se discute otro tipo de referencia válida en sistemas vibrónicos donde un estado relativamente alto se conecta de manera no radiativa eficiente con estados mas bajos. La excitación de estos sistemas con dos longitudes de onda brindan la referencia adecuada.

- III.3 Fotoacústica en DOTCI
- III.3.1 Descripción del experimento.

Para estudiar aspectos de la fotofísica del DOTCI, especialmente el mecanismo de retroisomerización y las propiedades espectroscopicas del isómero se realizó un experimento mediante LIOAS. Con el propósito fundamental de medir la señal fotoacústica como función de la energía de excitación a diferentes longitudes de onda, se montó la siguiente configuración experimental (figura III.8)



Figura III.8: Montaje experimental para el estudio de moléculas en solución por LIOAS.

Un láser de Nd-YAG pulsado, marca Continuum, modelo Surelite II (λ =1064 nm, energia máxima 750 mJ, 10 ns y 8 pps), fue usado con un doblador de frecuencia (Continuum modelo Surelite 4G-2W), lo cual hace que la longitud de onda de salida sea de λ =532 nm. El haz se hace incidir sobre una lente cilíndrica (LCi) de 10 cm de distancia

focal, la cual transforma la sección del haz del láser de circular a rectangular y la enfoca sobre la ventana de cuarzo de la celda de colorante (CQ1) (ver figura III.9). Se produce así una zona de excitación que genera la emisión del colorante.

El resonador óptico está compuesto por una cuña de cuarzo y una red holográfica (RD) de 1800 l/mm de 2"*1/2". La cuña y la red, estan montadas en dispostivos que tienen 2 grados de libertad.



Figura III.9: Celda de láser de colorante, CQ1, vista general y lateral.

Con este montaje se obtiene emisión estimulada de luz, sintonizada en una frecuencia del espectro de emisión del colorante utilizado, dando origen a un láser sintonizable pulsado, con la misma

frecuencia de repetición que el Nd-YAG. Dado que la energía por pulso

del láser de Nd-YAG es grande, el colorante debe renovarse continuamente, usando una bomba de circulación de acero inoxidable de acople magnético y un reservorio.

El láser es sintonizado usando un brazo seno conectado a la red de difracción (RD). La longitud de onda es medida con un monocromador, marca Metrolab modelo 250AA, por medio de una fibra óptica a la entrada y un foto detector a la salida de éste.

Para estudiar el comportamiento de la muestra en función de la energía absorbida, se instaló un atenuador neutro de doble cuña de dos decadas (1 - 1/100), de 10 cm de longitud, que se traslada perpendicularmente al eje del haz de excitación.

El haz que llega a la muestra, es un haz cilíndrico delgado y esto se logra mediante una lente biconvexa de 40 cm de distancia focal. Para obtener una depuración espacial y la certeza de que el haz tenga un diámetro predeterminado, éste pasa a través de un diafragma (PH), de 1.2 mm de diámetro.

Entre el haz que sale del diafragma y la celda (CQ2), que contiene la muestra, se instala un divisor de haz (BS), cuya función es desviar una fracción (<10%) de la energía del pulso de excitación para medirla con un medidor de radiación marca Laser Precision modelo Rm-6600 con una cabeza detectora piroeléctrica modelo RJP-735. Esta fracción de energía que recibe la muestra es proporcional a la energía incidente sobre ella. La proporción ó fracción es determinada colocando el solvente puro en el porta-muestra y midiendo sucesivamente en la parte posterior y lateral, como se muestra en la figura III.8 con lineas punteadas. Este proceso, se realiza para diferentes energías.

La figura III.10 muestra la calibración obtenida.

El resto de la energía del pulso láser incide directamente en la celda (CQ2) que contiene la muestra o la referencia. Se utiliza una cubeta normal de espectrofotometro de 1 * 1 * 4 cm de cuarzo con tapa, con un transductor acústico pegado a una pared de la cubeta, al mismo nivel que el haz de excitación. Todo el instrumento se dispuso sobre un elemento que puede desplazarse en la dirección perpendicular al haz excitador, para la eventual variación de la distancia entre



Energía en parte lateral $[\mu J]$

Figura III.10: Energía medida en la parte lateral (desviada por BS) y en la parte posterior de la celda. El factor de calibración que resulta de esta figura se supone constante en todo el rango espectral ensayado (532 - 720 nm).

El pulso láser que excita la muestra, es en parte absorbido y transformado en luminiscencia y calor, debido a los procesos radiativos y no radiativos respectivamente. Como se ha mencionado, los procesos no radiativos generan un pulso de presión el cual se detecta con el transductor, transformándolo en una señal eléctrica

80

1998 - S

que es amplificada (factor de amplificación ≈ 800). El valor pico a pico de la primera oscilación es proporcional al calor generado por los procesos no radiativos. La llamaremos <u>señal fotoacústica</u> (S) (figura III.11).

La señal fotoacústica y la señal proveniente del detector de energía, que es una fracción de la energía incidente, es analizada en un osciloscopio digital con "storage", marca Tektronix modelo 2430A, operado en el modo "average" (promediador). Promediando 16 muestreos con detención automática. El promedio de ambas señales (fotoacústica y energía) mejora la relacion señal ruido en un factor 4 y el error en la lectura es menor que el 10%. Los valores promediados máximos son mostrados para ambas señales en la figura III.11. La señal fotoacústica detectada, es restringida con una ventana temporal, para así medir sólo la amplitud del primer pulso.

La variación de la energía de excitación se logra cambiando el atenuador de posición. Este procedimiento se realizó para diez energías de excitación diferentes, manteniendo constante la longitud de onda.



Figura III.11: Señales fotoacústica y energía registradas en osciloscopio.

El procedimiento se ejecuta tanto para la muestra estudiada

(DOTCI) como para la referencia calorimétrica elegida (Tabla III.3).
Para evitar fluctuaciones, tanto geométricas como químicas, el método
de trabajo utilizado se describe a continuación:
Inicialmente, se lava la celda con solvente (etanol) y se seca.
Con la celda limpia en el portacelda, se conecta el elemento

detector, cerámico piezo-eléctrico (PZT), asegurándose un buen acoplamiento acústico, usando grasa o gel apropiado, en este caso se usó vaselina.

Fijada una longitud de onda se prepara la muestra y se mide la absorción, usando un espectrofotómetro Beckman DU-65. Se coloca la muestra en la celda y se efectua la medición de la señal fotoacústica y de energía promediadas, para diferentes energías de excitación. De este modo para cada absorbancia se tiene una dependencia de S (señal) versus energía.

Al finalizar estas mediciones, se vuelve a medir la absorbancia. El procedimiento descrito se repite para diferentes absorbancias de la muestra en estudio, realizando mediciones para distintas absorbancias, comenzando con las absorbancias más bajas de la muestra, para luego ir en aumento hasta llegar a las más altas, minimizando los errores por contaminación de la muestra. A continuación, igual procedimiento se efectua para la referencia

calorimétrica, partiendo con la medición correspondiente a la absorbancia más baja y cercana a la utilizada para la muestra, teniendo el cuidado de lavar la celda varias veces sólo con

solvente.

El lavado de la celda con solvente y el secado debe ser reali-zado de modo tal que no se produzcan cambios físicos sobre la celda y el resto del montaje, de lo contrario se producirán variaciones en los factores instrumentales y ópticos. Una vez finalizado este proceso para cada longitud de onda, es decir, haber medido las respuesta fotoacústicas para diferentes

energías de excitación y a diferentes absorbancias, tanto para

la muestra en estudio, como para la referencia calorimétrica, se varía de longitud de onda de excitación, lo cual requiere en algunos casos, cambiar el colorante del láser, con el proposito de barrer el espectro optico desde 560 nm hasta 720 nm.

Los colorantes usados en el láser y su solvente de dilución, además de las referencias calorimétricas usadas para cubrir el rango espectral de excitacion (532 - 720 nm) se detallan en la tabla III.3 adjunta. En 532 nm, se utilizó directamente el láser de Nd:YAG.

Rango					660-720
espectral	532	560-580	590-610	630-650	
Colorante	NO	Rod. 6G	Rod. B	DCM	Piridina 1
Solvente	NO	Etanol	Etanol	DMSO	Etanol
Referencia	CuCl ₂	CuCl ₂	CuCl ₂	Iodo	Iodo

Los rangos espectrales estan dados en nm, el colorante del laser está disuelto en el solvente mencionado. La referencia es el compuesto usado como referencia calorimétrica ($\alpha_{ref}=1$).

Tabla III.3: Colorantes, solventes y referencia calorimétrica utilizados en el estudio de la molécula DOTCI.

III.3.2 Resultados Experimentales.

Las referencias calorimétricas utilizadas fueron Iodo y

cloruro de cobre, que no presentan procesos luminiscentes en la región

espectral estudiada (532 - 720 nm). La figura III.12 muestra la

respuesta acústica en función de la energía de excitación para iodo

y CuCl₂; se observó una buena correlación entre ambas, lo que permitió

trabajar con ambas referencias en esta región espectral.

La referencia calorimétrica debe tener una eficiencia calórica unitaria, mostrando un comportamiento lineal en todo el espectro e intervalos de energía de excitación.

Como se expresó en la sección III.2.6, la señal acústica puede expresarse como

$$S = K\alpha E (1 - 10^{-A})$$
, (III.23)

donde K es una constante que involucra, tanto parámetros instrumentales con físicos del medio, α es la eficiencia con que se genera calor, $E(1 - 10^{-1})$, es la energía absorbida por la muestra y/o la referencia.

Para visualizar la respuesta acústica como función de la energía de excitación, es posible normalizar en absorbancia,

$$H = \frac{S}{1 - 10^{-A}} = K \alpha E , \qquad (III.24)$$

donde A es la absorbancia. Así, la respuesta acústica normalizada en absorbancia (H), es proporcional a la eficiencia calórica (α) y la energía de excitación incidente a una longitud de onda de excitación

 λ . Esto se realiza tanto para la muestra como para la referencia.



Como se explicó en la sección anterior, se midió la señal acústica (S), generada por la muestra y por la referencia. A modo de ejemplo las figuras III.13, III.14, III.15 y III.16

muestran las señales acústicas para diferentes energías de excitación

y diferentes absorbancias a longitudes de onda de excitación de 532

nm, 630 nm, 680 nm y 720 nm. En todos los casos las líneas son ajustes

polinomiales para guiar la vista.





















Figura III.16a: Respuesta acústica en función de la energía de excitación a 720 nm para DOTCI.



Э

Figura III.16b: Respuesta acústica en función de la energía de excitación a 720 nm para Iodo.

Las figuras III.17, III.18, III.19 y III.20 muestran las respuestas acústicas normalizadas (H), como función de la energía de excitación para el DOTCI y la referencia a longitudes de onda 532 nm, 630 nm, 680 nm y 720 nm. Las energías de excitación máximas no son todas iguales, debido a las diferentes eficiencias del láser de colorante para distintas longitudes de onda.

Se puede aplicar un ajuste polinomial a cada una de las gráficas de H v/s E, obtenidas a diferentes longitudes de onda de excitación. En las figuras III.17, III.18, III.19 y III.20, la línea continua representa dicho ajuste. Los ajustes polinomiales permiten calcular el cociente H/E para cualquier energía de excitación.

Si $\alpha(E)$ es la eficiencia calórica a la longitud de onda de excitación λ y energía E, la ecuación (III.24) resulta,

$$\alpha(\lambda, E) = \frac{(H/E)_{muestra}}{(H/E)_{referencia}}$$
(III.25)

La figura III.21 muestra los valores obtenidos para

diferentes energías de excitación en el intervalo espectral estudiado.







- .

З



Figura III.18a: Respuesta acústica normalizada en función de la energía de excitación, a 630 nm, para DOTCI.



1.

. .













З

El análisis de las figuras III.13 - III.21 permite identificar tres zonas de comportamientos diferentes:

1- Para longitudes de onda menores que 580 nm, la señal fotoacústica aumenta cuadraticamente con la energía (ver figuras III.13 y III.17) y por lo tanto el valor de α crece con la energía.

2- Para longitudes de onda entre 580 y 650 nm, la señal fotoacústica crece linealmente con la energía y α prácticamente no es afectada por el incremento de la energía de excitación.

3- Para longitudes de onda mayores de 650 nm, la señal fotoacústica crece suavemente con la energía, lo que hace que α disminuya con la energía de excitación.

Del análisis de estas tres regiones, pueden extraerse distintas conclusiones acerca del comportamiento fotofísico del DOTCI, que serán discutidas en la proxima sección.



. . .

Figura III.21: Eficiencia calórica (α) en función de la longitud de onda (λ), a diferentes energías de excitación.

Análisis de los resultados experimentales. III.4

Para realizar un análisis completo del comportamiento de α en toda la zona espectral estudiada, se utilizó un modelo numérico que permtió un ajuste de variables de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos. Los valores necesarios para la utilización del programa de cálculo fueron extraídos de la literatura.

Algunos datos puedieron estimarse utilizando modelos simples válidos en casos límites. Este paso es necesario dado que la cantidad de parámetros es grande y el modelo numérico puede conducir a resultados erroneos.

Excitación a bajas energías a)

El primer paso fue analizar los resultados obtenidos con muy baja energía de excitación, donde, se puede ignorar la absorción del fotoisómero. En este caso los resultados se pueden interpretar utilizando el esquema de la figura III.22,



radiativas (líneas onduladas), después de la excitación de la muestra y de la referencia.

Si ϕ ," representa el rendimiento cuántico de fluorescencia de la especie normal y ϕ , es el rendimiento cuántico de isomerización, la muestra entrega menos calor que la referencia por dos razones. - parte de la energía absorbida se irradia como fluorescencia, - parte queda atrapada en el isómero, cuyo tiempo de vida (~ ms) es mayor que el tiempo de resolución del experimento (1 μ s).

En estas condiciones se puede utilizar una ecuación de balance energético,

$$E_a = \phi_f E_f + \alpha E_a + \phi_I \Delta E_0 , \qquad (III.26)$$

donde E_n , E_f y ΔE_o son las energías, por fotón incidente, absorbida, de fluorescencia y el contenido energético de la especie isómera. De este modo la fracción $\alpha = Q_{muestra}/Q_{reterencia}$ resulta,

$$\alpha = 1 - \left(\frac{\Phi_f^N}{\lambda_f^N} + \frac{\Phi_I \Delta E_o}{hc}\right) \lambda \qquad (III.27)$$

Considerando los valores dados en la literatura^[24], donde $\phi_r = 0.25 \pm 0.03$ y $\lambda_r = 720 \pm 3$ nm y calculando la pendiente de la

figura III.23 que corresponde a una energía de excitación de 0.01 μ J, el producto $\phi_r \Delta E_o$ fue determinado como 0.44 ± 0.04 eV. Aceptando el valor propuesto por Zu y Harris^[74] para ϕ_r = 0.27 ± 0.03,

el contenido energético de la especie isómera, resulta,

 $\Delta E_{n} = 1.6 \pm 0.3 \text{ eV}$



Figura III.23: Eficiencia calórica en función de la longitud de onda, a baja fluencia linealizado para determinar $\phi_1 \Delta E_0$.

b) Puntos o zonas isooptoacústicas

En la región entre 620 nm y 630 nm se observa que α no depende de la energía del pulso de excitación, llamaremos a esta región zona isooptoacústica. Este resultado como veremos nos brinda información sobre ϕ_{t} (rendimiento cuántico de fluorescencia de la especie isómera). Consideraremos un esquema básico de cuatro niveles,

98

como el mostrado en la figura III.25, donde N es la fracción molecular que permanece como isómero normal, P la fracción molecular correspondiente al fotoisómero. Naturalmente, se cumple N + P = N_0 y los dos dependen de la fluencia de excitación. En estas condiciones no importa la dinámica de la transformación N = P y el sistema se puede estudiar independientemente del tiempo. El calor por fotón incidente generado por la muestra (Q_N), cuando participan los dos isómeros puede escribirse,

$$Q_{M} = \left(\frac{hc}{\lambda} - \phi_{f}^{N}\frac{hc}{\lambda_{f}^{N}} - \phi_{I}\Delta E_{o}\right)\sigma_{N}NI + \left(\frac{hc}{\lambda} - \phi_{f}^{P}\frac{hc}{\lambda_{f}^{P}}\right)\sigma_{P}PI \quad (\text{III.28})$$

donde l es la longitud de la muestra. En este modelo se ha ignorado la retroisomerización que comienza en el estado excitado del isómero. Esta hipótesis será justificada más adelante.

El calor por fotón incidente generado por la referencia $(Q_{\scriptscriptstyle R})$, puede escribirse,

$$Q_R = \frac{hC}{\lambda} \sigma' N_o' l \quad , \qquad (III.29)$$

y la eficiencia calórica generada por la muestra estará dada por

$$\alpha = \frac{Q_M}{Q_R}$$
 (III.30)

Si la muestra y la referencia han sido medidas a la misma absorbancia y a baja fluencia, debe cumplirse que,

$$\sigma' N_o' = \sigma_N N_o \qquad (III.31)$$

Así, la ecuación (III.30) puede ser escrita como

$$\alpha = \left[\left(1 - \phi_f^N \frac{\lambda}{\lambda_f^N} - \phi_I \Delta E_o \frac{\lambda}{hc} \right) - \Xi \frac{\sigma_P}{\sigma_N} \right] \frac{N}{N_o} + \Xi \frac{\sigma_P}{\sigma_N} , \quad (\text{III.32})$$

donde

$$\Xi = 1 - \phi_f^P \frac{\lambda}{\lambda_f^P}$$

En general, α depende de N, que a su vez depende de la fluencia y la longitud de onda de la excitación. Los puntos ó zonas isooptoacústicos pueden analizarse sin necesidad de recurrir a métodos numéricos. En efecto, la zona isooptoacústica está definida por la condición de que la eficiencia calórica de la especie normal debe ser igual a la eficiencia calórica de la especie isómera, o lo que es equivalente a que α no dependa de N. Para que esto ocurra deben verificarse simultáneamente las siguientes ecuaciones,

$$\alpha_{I} = (1 - \phi_{f}^{F} \frac{\lambda}{\lambda_{f}^{P}}) \frac{\sigma_{I}^{P}}{\sigma_{I}^{N}} , \qquad (III.33)$$

$$(1 - \phi_f^N \frac{\lambda}{\lambda_f^N} - \phi_f \Delta E_o \frac{\lambda}{hc}) = (1 - \phi_f^P \frac{\lambda}{\lambda_f^P}) B_f , \qquad (III.34)$$

donde α_r es la eficiencia calórica en la zona isooptoacústica. La

eficiencia calórica isooptoacústica es igual a 0.54 ± 0.06. Como se

mostró en el capitulo III.2.2, en 625 nm B puede estimarse entre 0.4

y 0.6. Mediante el uso de la ecuación (III.33) puede calcularse que

 ϕ_r queda limitado a valores menores de 0.15.

En lo que sigue utilizaremos

 $\phi_{t}^{P} = 0.08 \pm 0.07$

Un resultado similar se obtiene mediante la utilización de la ecuación (III.34), lo que verifica el valor utilizado anteriormente para el producto $\phi_{I} \Delta E_{o}$.

c) Estado excitado.

La zona de longitudes de onda más cortas, donde la señal fotoacústica crece con la energía cuadraticamente, hace necesario incluir la absorción del estado excitado (figura III.24). Es sabido que los espectros de fluorescencia obtenidos por excitaciones directas de todos los estados singletes son idénticos, esto implica una alta eficiencia de desexcitación no radiativa de los estados singletes elevados hacia S₁ y gran generación de calor.

En lo que sigue supondremos una eficiencias de desexcitación no radiativa $S_2 \rightarrow S_1$ con eficiencia uno.

En la tabla III.4, se resumen los parámetros obtenidos experimentalmente hasta ahora en este trabajo y los tomados de otras referencias.

101



S2

Figura III.24: Excitación del estado excitado singlete S_2 por absorción de un segundo fotón de la radiación incidente.

Magnitud	Símbolo	Valor	Referencia
Absorción Normal	σ _μ (λ)	Figura II.20	este trabajo Cap.II.3.2.3
Fluorescencia Normal	ϕ_{r}^{μ}	0.25	[24]
Vida Media Normal Excitado	Υ _N	1.2 ns	[25]
Vida Media Estado Supe- rior Normal Excitado	Т _{1 И}	50 ps	[25]
Longitud de Onda del Máximo de Fluorescencia del Normal	λ. [,] "	720 mn Figura 11.14	este trabajo Cap. II.3.1
Longitud de Onda del Máximo de Fluorescencia del Isómero	λr	~ 800 nm	Estimado
Contenido Energético del Isómero	ΔE	1.6 eV	este trabajo Cap. III.4 a
Rendimiento Cuántico de Isomerización	φ,	0.27	[24]
Rapidez de Retroisomerización P₀ → N₀	k	6.8 ± 0.4 *10' s"	este trabajo Cap. 1.7
Absorción del Isómero	ο,(λ)	Figura 11.20	este trabajo Cap.II.3.2.3
Fluorescencia del Isómero	ϕ_r	0.08	este trabajo Cap. III.4 b
Absorción del Estado Normal Excitado	σ _u *	a ajustar	****
Vida Media del Isómero	τ.	1.2 ns	Estimado
Retroisomerización desde el Estado Excitado	К ₁₉₀	a ajustar	****

Tabla III.4: Resumen de los parámetros fotofísicos del DOTCI.
d) Ajuste por Cálculo Numérico.

Formular un modelo cinético general y completo sigue siendo una problemática de actualidad en el estudio de las cianinas, dado que existe poca información acerca de la estructura de los fotoisómeros.

El modelo más general propuesto, y aquí considerado, supone que la molécula sufre un proceso de fotoisomerización trans - cis y un regreso a su forma normal, a través de una barrera de energía que es, en general, pequeña.

La figura III.25 representa un modelo simple de la cinética de isomerización. $a=I_L(\lambda,t)/h\nu$, es el número de fotones incidentes por unidad de tiempo y área que llegan a la muestra; σ_N y σ_P ,





Figura III.25: Modelo cinético para la fotoisomerización de cianinas, en el que están representados los mecanismos posibles de excitación y despoblamiento e cada nivel.

son las secciones eficaces de absorción de la especie normal e isómera respectivamente, a la longitud de onda de excitación; k_{nr}^{N} , k_{nr}^{P} , k_{r}^{N} y k_{r}^{P} son las rapideces de desactivación no radiativas y radiativas de los estados excitados que llegan al fundamental, en ambas especies; k_{MP} es la rapidez de desactivación del estado excitado del normal al fundamental del isómero, y por su parte, k_{PN} es la rapidez de desactivación del estado excitado del isómero al fundamental del normal. Por último k, es la rapidez de desactivación entre los estados fundamentales del isómero al normal. Esta rapidez, por lo general, es muy lenta respecto de las otras desactivaciones y es despreciada en los cálculos debido a ello.

Teniendo en cuenta todos estos procesos, las poblaciones en función del tiempo puede ser descritas por

$$\frac{dN_1}{dt} = -a\sigma^N N_1 + (k_{nr}^N + k_r^N) N_2 + kN_3 + K_{PN} N_4 , \quad (III.35)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = a\sigma^N N_1 - (k_{nr}^N + k_r^N + k_{NP})N_2 , \qquad (III.36)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_{NP}N_2 - (a\sigma^P + k)N_3 + (k_{nr}^P + k_r^P)N_4 , \quad (III.37)$$

$$\frac{dN_{4}}{dt} = a\sigma^{P}N_{3} - (k_{nr}^{P} + k_{r}^{P} + k_{pN})N_{4}$$
 (III.38)

Notese que no se han considerado procesos de interconexión entre estados excitados, con el fin de simplificar el modelo. La condición inicial es que todas las moléculas están en el estado fundamental de su forma normal, condición estacionaría antes de la irradiación, con lo cual $N_1(0) = N$, $N_2(0) = 0$ con j=2,3,4 en t ≤ 0 . Después de la irradiación, debe cumplirse que,

$$N = N_1(t) + N_2(t) + N_3(t) + N_4(t)$$
 (III.39)

En algunos casos mediante aproximaciones o bajo condiciones experimentales adecuadas, es posible resolver estas ecuaciones en forma directa. En otros casos, es necesario recurrir a cálculos numéricos para resolverlas, como es en este trabajo.

La técnica utilizada en esta tesis se basa en la medida del calor generado por los procesos no radiativos que ocurren dentro del tiempo de respuesta del detector fotoacústico (1 μ s). Así, es necesario calcular el calor emitido para todos los procesos cuyos tiempos de duración sean menores que 1 μ s. Todo proceso con un tiempo mucho mayor de 1 μ s no será considerados; tal es el caso de la conexión entre los estados fundamentales.

La rapidez del calor generado por los diferentes procesos no radiativos, esquematizados en la figura III.26, pueden ser calculados por,

$$\frac{dQ}{dt} = a\sigma_{N}N_{1}hc\left(\frac{1}{\lambda_{L}} - \frac{1}{\lambda_{N}}\right) + N_{1}k_{nr}^{N}\frac{hc}{\lambda_{N}} + N_{1}k_{NP}\left(\frac{hc}{\lambda_{N}} - \Delta E_{o}\right) + a\sigma_{P}N_{3}hc\left(\frac{1}{\lambda_{L}} - \frac{1}{\lambda_{P}}\right) + N_{4}k_{nr}^{P}\frac{hc}{\lambda_{P}} + N_{4}k_{PN}\left(\frac{hc}{\lambda_{P}} + \Delta E_{o}\right), \text{ (III.40)}$$

donde el calor total generado es

$$Q_{TOTAL} = \int \frac{dQ}{dt} dt \qquad (III.41)$$

Para conocer Q_{TOTAL} , es necesario tener un conocimiento detallado de la evolución de las poblaciones de los niveles involucrados, dado que cada población depende de diversos parámetros que las conectan entre sí.



Figura III.26: Calores "rápidos" que pueden ser detectados en un experimento fotoacústico en cianinas.

El modelo puede ampliarse considerando un segundo estado excitado del normal y un segundo estado de isomerización. El modelo

se muestra en la figura III.27 y las ecuaciones para las poblaciones

y el calor se pueden escribir como,

$$\frac{dN_1}{dt} = -a\sigma_N N_1 + (k_{nr}^N + k_r^N) N_2 + kN_3 + k_{PN}^* N_4 , \qquad (III.42)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = a\sigma_N N_1 - a\sigma_n^* N_2 + \frac{N_5}{\tau_{1n}} - (k_{nr}^N + k_r^N + k_{NP}^N) N_2 \quad , \quad (III.43)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_{NP}N_2 - (a\sigma_P - k)N_3 + (k_{nr}^P + k_r^P)N_4 , \quad (III.44)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = a\sigma_P N_3 - (k_{nr}^P + k_r^P + k_{PN}^*) N_4 , \qquad (III.45)$$

$$\frac{dN_5}{dt} = a\sigma_N^* N_2 - \frac{1}{\tau_{1n}} N_5 , \qquad (III.46)$$

$$\frac{dN_6}{dt} = k_{2P} N_3$$
 (III.47)

\ 7	
v	
1	
_	

$$\frac{dQ}{dt} = a\sigma_{N}N_{1}(E_{\lambda} - E_{N}) + k_{nr}^{N}N_{1}E_{N} + k_{NP}N_{1}(E_{N} - \Delta E_{o}) + a\sigma_{P}N_{3}(E_{\lambda} - E_{P}) + k_{nr}^{P}N_{4}E_{P} + k_{PN}^{*}N_{4}(E_{P} + \Delta E_{o}) + k\Delta E_{o}N_{3} + k_{2P}(E_{P} + \Delta E_{o} - \Delta E_{2P}) + a\sigma_{N}^{*}N_{2}(E_{\lambda} - E_{N}^{*}) + \frac{N_{5}}{\tau_{1n}}E_{N}^{*} , \quad \text{(III.48)}$$

donde N_5 , representa la población del segundo estado excitado del normal y σ_N^* , es la sección eficaz de absorción de dicho estado, cuyo tiempo de vida es τ_{1N} ; N_6 , representa la población del segundo estado

de isomerización, $k_{2P} \tau_P \Delta E_{2P}$ representa la energía atrapada por dicho estado. En este caso no consideraremos los términos kN_1 y $k\Delta E_0N_3$ debido a que k es muy lento respecto de las otras rapideces de desactivación. El calor para la referencia puede ser expresado como,

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{R} = a\sigma'_{N}N'E_{\lambda} , \qquad (III.49)$$



Figura III.27: Modelo cinético para la fotoisomerización de DOTCI, considerando que se excitan niveles superiores del Normal.

y el calor integrado durante un tiempo mayor que la duración del pulso excitador será

$$Q^{R} = \int_{0}^{\tau > \tau_{L}} \frac{N'\sigma' ahc_{L}}{\lambda} dt , \qquad (III.50)$$

donde N', es la población y σ' , la sección eficaz de absorción del

estado fundamental de la referencia. Dado que los experimentos se realizaron a longitudes de onda donde la muestra y la referencia tienen la misma absorbancia, se cumple que

$$N' \cdot \sigma' = N \cdot \sigma$$
, (III.51)

donde N y σ corresponden a la población total y a la sección eficaz de absorción respectivamente de la forma normal de la muestra (DOTCI).

El valor máximo de la respuesta acústica (S), tanto para

la muestra como la referencia, es proporcional al calor integrado total emitido rápidamente. Hemos asumido que el sistema es capaz de detectar todo el calor entregado rapidamente por ambas especies (muestra y referencia), independientemente en la forma que estas lo emitan. Teniendo en cuenta esta consideración, α puede escribirse como

$$\alpha_{calc} = \frac{\int_{0}^{t > \tau_{L}} \frac{dQ}{dt} dt}{\int_{0}^{t > \tau_{L}} \frac{N^{R} \sigma^{R} ah C_{L}}{\lambda} dt}$$
(III.52)

Las ecuaciones (III.42) a (III.48), (III.50) y (III.52) han sido escritas en un programa de cálculo numérico de Runge-Kutta de cuarto orden que utiliza el método de Gill^[76]. Se puede conocer explicitamente la población de cada estado en función del tiempo y calcular el valor de α_{calc} mediante la ecuación (III.52) (ver apéndice A "programa de cálculo numérico").

Para la forma del pulso de excitación se empleó una expresión gaussiana, donde la fluencia (fotones por unidad de área y tiempo)

está dada por,

$$a(t) = a_o \exp \{-\frac{(t - \frac{\tau_L}{2})^2}{\tau^2}\}$$
 (III.53)

con $\tau = 6$ ns y $a_n = E_{exc}/hvA\tau_{r}$ donde E_{exc} es la energía de excitación, hv la energía del fotón incidente, A el área irradiada (1.1±0.1 * 10⁻² cm²) y τ_{r} tiempo de duración del pulso láser (10 ns). Los distintos parámetros utilizados han sido resumido en la Tabla III.4 y los únicos parámetros que ajustaremos utilizando el programa numérico son ϕ_{PN} , σ_N^* , $\tau_P \neq \phi_{2P}\Delta E_{2P}$. Los parámetros de entrada del programa son E_{exc} , λ , σ_N , B y B^{*}, donde B y B^{*} son los cocientes $\sigma_N^*/\sigma_N \neq \sigma_P/\sigma_N$, respectivamente.

La región entre 532 y 600 nm refleja esencialmente la absorción del estado excitado. Aquí la señal fotoacústica tiene una dependencia con la energía que no es lineal y el rendimiento calórico es siempre mayor que el correspondiente al límite de baja energía. El ajuste de esta región permite calcular B^{*} y por lo tanto σ_{μ}^{*} , la absorción del estado excitado. Los mejores ajustes que se han obtenido para B^{*}, son descrito en la Tabla III.5, y para ϕ_{PN} = 0.0, τ_{μ} = 1.2 ns, $\phi_{2\mu}\Delta E_{2\mu}$ = 2.2 eV.

Entre 600 y 700 nm se manifiesta el comportamiento del fotoisómero. Al producirse éste la muestra se blanquea (el punto isosbéstico está en 705 nm). La señal fotoacústica crece menos que linealmente con la energía y el rendimiento calórico es menor que el correspondiente al límite de baja energía. Debe resaltarse que la zona entre 620 y 630 nm refleja un balance entre el efecto de la

absorción del estado excitado y la aparición del isómero, en la figura III.21, se observa de los datos experimentales que hay un punto isooptoacústico en 625 nm. El ajuste entre 600 y 700 nm permite calcular ϕ_{PN} y τ_{P} .

La figura III.28, muestra los ajustes hechos por el programa de cálculo numérico descrito anteriormente a diferentes energías de excitación junto con los valores experimentales obtenidos.

Por encima de 700 nm el modelo de dos isómeros falla en

reproducir los resultados experimentales (curva (a) figura III.28, para E_{ave} = 10 y 30 μ J). El modelo predice valores de α mayores que los observados. Se pueden hacer distintas especulaciones para tratar de explicar este comportamiento; asumiremos por el momento la existencia de un tercer isómero que se genera a partir del estado excitado del segundo y que no absorbe. Este hecho compensa el incremento de α cuando B » 1 que predice el modelo numérico.

Longitud de Onda, nm	ϵ_{N} *10 ⁴ lt/mol*cm	B Ep/En	$\frac{B^*}{\epsilon_N^*/\epsilon_N}$
532	0.35	***	40.0
560	0.6	***	11.5
570	1.0	* * *	4.0
580	1.5	***	2.5
590	2.0	***	1.8
600	2.76	0.4	1.2
610	5.1	0.38	0.8
620	5.0	0.3	0.5
630	6.0	0.33	0.3
650	8.7	0.23	0.1
670	14.4	0.0	0.0
680	19.3	0.0	0.0
685	20.5	0.06	0.0
690	19.8	0.061	0.0
700	16.8	0.557	0.0
705	13.5	1.0	0.0
710	10.1	1.62	0.0
720	3.4	5.18	0.0

Tabla III.5: Mejores valores obtenidos en el ajuste del espectro de absorción del estado excitado, absorción del normal y del isómero.



Figura III.28: Modelado de DOTCI. Ajuste con el modelo planteado (línea continua), valores experimentales simbolizados por O con su error correspondiente. Línea a) $\phi_{2P} = 0$.

La eficiencia cuantica de retroisomerización a partir del estado excitado, ϕ_{PN} , ha sido modelada para tres valores, 0, 0.5 y 1, como se muestra en la figura III.29. En esta región del espectro, podemos concluir que ϕ_{PN} debe ser menor que 0.1. Esto confirma la hipótesis hecha en III.4.b.



Figura III.29:Ajuste de ϕ_{PN} a diferentes valores. a) 0.0, b) 0.5 y c) 1.0, a las energías mas significativas. La influencia del tiempo de vida del estado excitado del isómero es similar al de su eficiencia cuántica de retroisomerización (figura III.30). Esto es, las diferencias surgen fundamentalmente en la zona de 700 a 730 nm.



Figura III.30: Ajuste a diferentes τ_p . a) 1.5, b) 1.2 y c)0.9ns, a las energías dexcitación de 10 y 30 μ J.

Finalmente hemos modelado para diferentes valores del producto $\phi_{2p}\Delta E_{2p}$, como es mostrado en la figura III.31. Esto nos permite estimar la energía atrapada en un hipotético segundo isómero.



de 10 y 30 μ J.

III.5 Conclusiones.

La región entre 532 y 600 nm refleja esencialmente la absorción del estado excitado. Aquí la señal fotoacústica tiene una dependencia con la energía mas que lineal y el rendimiento calórico es siempre mayor que el correspondiente al límite de baja energía. El ajuste de esta región permite calcular B^{*} y por lo tanto σ_{n}^{*} , la absorción del estado excitado.

Entre 600 y 700 nm se manifiesta el comportamiento del fotoisómero. Al producirse éste la muestra se blanquea (el punto isosbéstico está en 705 nm). La señal fotoacústica crece menos que linealmente con la energía y el rendimiento calórico es menor que el correspondiente al límite de baja energía. Debe resaltarse que la zona entre 620 y 630 nm refleja un balance entre el efecto de la absorción del estado excitado y la aparición del isómero. El ajuste entre 600 y 700 nm permite calcular ϕ_{PN} y τ_{P} .

Por encima de 700 nm el modelo de dos isómeros falla en reproducir los resultados experimentales. El modelo predice valores de α mayores que los observados. Se pueden hacer distintas especulaciones para tratar de explicar este comportamiento:

1) la existencia de un tercer isómero que se genere a partir del estado excitado del segundo y que no absorba. Este hecho compensa el incremento de α cuando B » 1 que predice el modelo numérico. Puede calcularse así el producto del rendimiento cuántico de segunda isomerización y el contenido energético del tercer isómero ($\phi_{2p}\Delta E_{2p}$).

2) que se trate de un error sistematico ("artifact") producido por la elevada concentración del colorante empleada en esta región. En efecto, una pequeña porporción de luz espúrea en el láser de excitación que tenga longitud de onda menor que la emisión láser generará una gran señal en la muestra.

3) similar a 2) pero con emisión espontanea amplificada (ASE) con longitud de onda mayor que el láser. En este caso la señal en la muestra es menor que la esperada mientras que la señal de la referencia no se altera (el espectro de la referencia es mucho más plano que el de la muestra).

Como resumen, en esta sección se determinó,

- que la medida del contenido energético de la especie isómera, ΔE_{\circ} , es de 1.6 ± 0.3 eV,
- que la eficiencia cuántica de fluorescencia de la especie isómera, ϕ_r^P , fué de 0.08 ± 0.07,
- que la eficiencia de retroisomerización del estado excitado, $\phi_{_{\mathrm{PN}}}$, es pequeña tendiendo a cero,
- que la razón σ_{N}^*/σ_{N} a 532 nm es 40,
- que la vida media del isómero, $\tau_{\rm P}$, es difícil de discriminar en el modelamiento, pero se estima que su valor debería ser similar a $\tau_{\rm N}$, debido a que en otras moléculas estos tiempo son

del mismo orden de magnitud que la vida media del primer estado excitado del normal,

- que suponiendo la existencia de un segundo estado de isomerización, el modelamiento nos lleva a concluir que $\phi_{_{2P}}\Delta E_{_{2P}}$ tiene un valor de 2.2 eV.

- III.6 Referencias.
- [1] Kreuzer L. B., J. Appl. Phys., 42, 2934 (1971).
- [2] Patel C. K. N., and Kerl R. J., Appl. Phys. Lett., <u>30</u>, 578 (1977).
- [3] Patel C. K. N., Science, <u>202</u>, 157 (1978).
- [4] Lahmann W., Ludewig and Welling H., Anal. Chem., <u>49</u>, 549 (1977).
- [5] Oda S., Sawada T., Kamada H., Anal. Chem., <u>50</u>, 865 (1978).
- [6] Voigtman A., Jurgensen A. and Winefordner J., Anal. Chem., <u>53</u>, 1442 (1981).
- [7] Patel C. K. N. and Tam A. C., Appl. Phys. Lett., <u>34</u>, 467 (1979).
- [8] McClelland J. F. and Kniseley R. N., Appl. Opt., <u>15</u>, 2658 (1976).
- [9] Tam A. C., Rev. Mod. Phys., <u>58</u>, 381 (1986).
- [10] Bebchuck A. S., Mizin V. M. and Salova N. Ya., Opt. Spectrosc. (USSR), <u>44</u>, 91 (1978).
- [11] Brueck S. R. J., Kidal H. and Bélanger L. J., Opt. Comunn., <u>34</u>, 199 (1980).
- [12] Heritier J. M., Opt. Comm., <u>44</u>, 267 (1983).
- [13] Patel C. K. N. and Tam A. C., Rev. Mod. Phys., <u>53</u>, 517 (1981).
- [14] Lai H. M. and Young K., J. Acoust. Soc. Am., <u>72</u>, 2000 (1982).
- [15] Kuo C. Y., Viera M. M. F. and Patel C. K. N., J. Appl. Phys.,

<u>55</u>, 3333 (1984).

[16] Braslavsky S. E. and Heihoff K., CRC Handbook of Organic Photochemistry, Vol. 1, Chap. 14, Edit. Scaino J. C. (1989).[17] Patel C. K. N. and Tam A. C., Pulsed Optoacustic and Photothermal Phenomena (Springer Serie in Optical Science), Springer - Verlag, Berlin (1988).

[18] Voigtman E., Jurgensen A. and Winefordner J. D., Anal. Chem.,

<u>53</u>, 1442 (1981).

- [19] Bilmes G. M., Fotoacústica con Laseres Pulsados. Aplicación al Estudio de Procesos Fotofísicos en Cininas Empleadas en Láseres de Pulsos Ultracortos, tesis doctoral, Universidad de La Plata, Argentina (1987).
- [20] Rudzki J. E., Goodman J. L. and Peters K. S., J. Am. Chem. Soc. <u>107</u>, 7849 (1985).
- [21] Tam A. C. and Coufal H., Appl. Phys. Lett., <u>42</u>, 33 (1983).
- [22] Braslavsky S. E., Ellul R. M., Weiss R. G., Al-Ekabi H. and Schaffner K., Tetrahedron, <u>39</u>, 1909 (1983).
- [23] Heihoff K., Braslavsky S. E. and Schaffner K., Biochemistry, <u>26</u>, 1422 (1987).
- [24] Zhu X. R. and Harris J. M., Chem. Phys., <u>142</u>, 301 (1990).
- [25] Speiser S., Appl. Phys. B, <u>38</u>, 191 (1985).
- [26] Handbook of Mathematical Funtions, Edts. M. Abramowitz and I. A. Stegun, Dover Public. Inc., N.Y., pag. 896, sec. 25.5.12 (1972).

LUMINESCENTES SOLIDOS

ESTUDIO FOTOFISICO DE MATERIALES

CAPITULO IV

IV ESTUDIO FOTOFISICO DE MATERIALES LUMINESCENTES SOLIDOS.

IV.1 Introducción.

La eficiencia cuántica de fluorescencia ϕ , de un material es un parámetro espectroscópico relevante en materiales luminiscentes. Los métodos fotoacústicos inducidos por láser pulsados han sido ampliamente usados para la determinación de ϕ_r de moléculas en solución, por comparación con algún material estándar con eficiencia cuántica conocida⁽¹⁾. Para muchos materiales en estado sólido este procedimiento no es el más adecuado, por el hecho de que al cambiar la muestra por la referencia en el sistema de mediciones se puede modificar el acoplamiento acústico. En esta tesis se discutirá un método alternativo basado en la detección simultanea de las señales fotoacústica y luminiscente, después de la excitación a diferentes longitudes de onda⁽²⁾.

La comparación de las señales fotoacústicas (PAS) y luminiscentes (LUM) generadas después de la excitación a dos diferentes longitudes de onda permiten la determinación absoluta de la eficiencia cuántica de fluorescencia, si para una de las longitudes

de onda excitadoras existe una relajación no-radiativa conocida.

Midiendo simultáneamente la luminiscencia se evita calcular la energía

absorbida por la muestra y se compensan así las posibles diferencias

en la absorbancia. La referencia es interna y por lo tanto no se

realiza ningún movimiento de la muestra que pueda cambiar el acopla-

miento acústico con el detector.

IV.2 Iones en sólidos.

Los niveles de energía de una impureza iónica en un cristal se pueden representar de una manera muy similar al caso de moléculas orgánicas en solución, a temperatura ambiente. La interacción entre los niveles electrónicos del ión y los modos de vibración del cristal conducen en general a bandas de absorción y emisión ensanchadas en distinta medida y con poca estructura.

Los ensanchamientos de las bandas son descritos mediante un diagrama de coordenada configuracional^[7], como se muestra en la figura IV.1. El tratamiento se ve facilitado si se describe el movimiento conjunto del entorno del ión por medio de un único parámetro Q, denominado coordenada configuracional.





Figura IV.1: Comparación de las transiciones de absorción y emisión en un diagrama de coordenada configuracional.

En una aproximación adiabática, donde la transición electró-

nica es más rápida que los tiempos característicos de las vibraciones

de la red, el valor de Q para los estados inicial y final de la

transición electrónica será el mismo (principio de Franck-Condon).

En primera aproximación, y para niveles vibracionales del ión de orden bajo, estos estados pueden aproximarse por los correspondientes a un oscilador armónico y las energías de separación entre estados vibracionales será $h\omega_v$.

Considerando inicialmente poblado el nivel vibracional 1 del estado fundamental, podemos expresar el proceso luminiscente suponiendo que luz de diferentes energías (aquellas que producen absorción) excitará electrones a diferentes niveles vibracionales n del estado electrónico excitado. Esto origina muchas transiciones de absorción que usualmente no pueden ser resueltas por la espectroscopía convencional, apareciendo la absorción como una banda ancha debido al acoplamiento vibracional. La dependencia térmica de la población de los niveles vibracionales conduce a una dependencia con la temperatura de la banda de absorción. En efecto, si al aumentar la temperatura se pueblan térmicamente niveles vibracionales más altos (m > 1) del estado fundamental, la banda de absorción se ensancha y se desplaza a energías menores.

Una vez en el estado excitado, los electrones se relajan hasta un determinado nivel vibracional cediendo parte de su energía

a la red en forma de fonones (figura IV.2). Decayendo posteriormente al estado fundamental emitiendo eventualmente luz de menor energía que la absorbida. La diferencia de energía (perdida en forma de relajación vibracional) entre la absorción y la emisión se conoce como corrimiento de Stokes. Este fenómeno impide que la luminiscencia se reabsorba en la matriz y permite caracterizar el efecto dinámico ó grado de acoplamiento de la red con los estados excitados y fundamental tan solo midiendo el corrimiento entre la emisión y la absorción⁽³⁾.



Figura IV.2: Diagrama de coordenada configuracional para Cr¹³.

La figura IV.2 muestra un diagrama de coordenada configuracional para tres estados del ión Cr''.

La absorción que ocurre entre los estados ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ es una

banda ancha, como la mostrada en la figura IV.3. En la figura IV.2 esto equivale a un desplazamiento lateral en la coordenada configuracional de equilibrio.

Por el contrario, los estados ²E y ${}^{4}A_{2}$ muestran un leve desplazamiento lateral propio de acoplamientos similares. La transición entre estos estados está caracterizada por una fuerte línea de fonon cero, que se observa junto con una débil banda lateral vibrónica, que aparece en el lado de mayor energía de la aguda línea de absorción y en el lado de menor energía en la de emisión (figura IV.2).



Figura IV.3: Banda de absorción ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ obtenida en Al₂O₃Cr'³, a 77 K,[2].

Normalmente no hay emisión desde el estado ${}^{4}T_{2}$. Los iónes opticamente bombeados al estado ${}^{4}T_{2}$ decaen al estado ${}^{2}E$ no radiativamente y un decaimiento radiativo ocurre entre el estado ${}^{2}E$ y el fundamental.

Las transiciones electrónicas del ión Eu'² en sólidos son similares a las descritas anteriormente.

El Cr''y el Eu'² en bajas concentraciones en matrices sólidas tienen un comportamiento fenomenológico similar al de las cianinas, lo cual nos permitirá determinar la eficiencia cuántica de fluores-

cencia, correlacionando las energías luminiscente y no radiativa, usando un método simple de excitación a múltiples longitudes de onda.

IV.3 Método SIMPLE (Simultaneous Multiple Wavelenghts Photoacoustic and Luminiscent Experiment). El método SIMPLE se basa en registrar las señales fotoacústicas generadas mediante las excitaciones con dos o más longitudes de onda, de manera que al menos uno de los niveles excitados relaje de manera no-radiativa, con una eficiencia conocida. Generalmente en el mismo experimento se analiza la luminiscencia emitida y de esta manera se evita realizar la medición independiente de la absorbancia.

Supongamos un sistema como el de la figura IV.4 con dos estados excitados y que la relajación entre estos dos estados excitados sea fundamentalmente no-radiativa. Este es el caso de los colorantes orgánicos y de muchos iones en cristales (Cr⁺³, Ti⁺³, Eu⁺², etc.). Si se excita con la longitud de onda λ_{n} , se puede observar una señal fotoacústica PAS(λ_{n}) y una luminiscencia LUM(λ_{n}). En el caso de excitar con λ_{n} , la señal PAS(λ_{n}) no incluirá la relajación entre los estados excitados y será menor que PAS(λ_{n}). La señal luminiscente LUM(λ_{n}) no cambiará significativamente si las absorbancias a λ_{n} y λ_{n} son similares. Precisamente el registro simultaneo de la luminiscencia y la señal fotoacústica es para cancelar el efecto de la absorbancia.

Las señales fotoacústicas y luminiscentes pueden ser expresadas de la siguiente forma,

$$PAS(\lambda) = K \left[\sigma + (1 - \phi) \sigma + \phi \sigma \right] Na(\lambda)$$
 (TV-1)

$$LUM(\lambda_{H}) = K_{L}\phi Na(\lambda_{H})$$
 (IV.2)

$$PAS(\lambda_L) = K_F[q_1 + (1 - \phi) q_2 + \phi q_3] Na(\lambda_L)$$
 (IV.3)

$$LUM(\lambda_{L}) = K_{L} \phi Na(\lambda_{L})$$
 (IV.4)

donde $Na(\lambda_{\mu})$ y $Na(\lambda_{\mu})$ representan la cantidad de fotones absorbidos en cada longitud de onda y K_{μ} y K_{μ} son constantes instrumentales que incluyen eficiencias de los detectores acústicos y ópticos. Los coeficientes q. (con i=1,2,3,4) son proporcionáles a:

$$\frac{hC}{\lambda_L} - E_1, \quad E_1, \quad E_1 - \frac{hC}{\lambda_E} \quad y \quad \frac{hC}{\lambda_H} - E_1,$$

respectivamente.

La eliminación de las constantes instrumentales puede hacerse comparando los resultados para las dos longitudes de onda. Puede demostrarse que la eficiencia cuántica de fluorescencia, está dada por,

$$\phi = \frac{q_1 + q_2}{q_2 - q_3} \quad \frac{\Lambda - \frac{q_4 + q_2}{q_1 + q_2}}{\Lambda - 1} = \frac{\lambda_E}{\lambda_L} \quad \frac{\Lambda - \frac{\lambda_L}{\lambda_H}}{\Lambda - 1} \quad , \quad (IV.5)$$

donde Λ , la cantidad a ser experimentalmente determinada, es el cociente entre las señales fotoacústicas (PAS) y luminiscentes (LUM), a las longitudes de onda de trabajo (λ_{μ}) y (λ_{μ}),

$$\Lambda = \frac{PAS(\lambda_{H}) / LUM(\lambda_{H})}{PAS(\lambda_{L}) / LUM(\lambda_{L})}$$
(IV.6)

Este método fue estudiado inicialmente en una solución de

Ioduro 3,3'-Dietiloxadicarbocianina (DODCI). Posteriormente se empleó

en diferentes materiales sólidos, iones de Eu⁺² en haluros alcalinos,

Cr¹³ en el ferroeléctrico LiNbO₃^{[4][5]}, etc.



Figura IV.4: Diagrama de niveles de energía y procesos que intervienen.

IV.4 Resultados experimentales.

Las señales fotoacústica (PAS) y luminiscente (LUM) fueron simultáneamente detectadas usando un detector PZT resonante para la parte fotoacústica y un sistema monocromador-fotomultiplicador para la parte luminiscente.



En los experimentos realizados en fase líquida (molécula DODCI en solución) se empleó una colda de cuarzo de 10*10*40 mm³ con el detector piezoeléctrico adosado a una de sus caras. La fluorescencia fue recolectada por medio de una fibra de cuarzo acoplada sobre una cara perpendicular al haz de excitación. Las bandas de absorción del DODCI fueron excitadas usando la longitud de onda fundamental $(\lambda_{L} = 590 \text{ nm})$ y la segunda armónica $(\lambda_{n} = 295 \text{ nm})$ de un láser de colorante (Rh6G) bombeado por una lámpara de flash (Chromatix CM-4). Ambas señales fueron monitoreadas, promediadas y leídas en un osciloscopio digital (TEKTRONIX modelo 2430A); la energía fue determinada con un medidor piroeléctrico MOLECTRON. El esquema experimental básico es mostrado en la figura IV.5.

Se utilizó una muestra con A = 0.06 y la fluorescencia se midió en el máximo de emisión de la especie normal ($\lambda_r = 610$ nm). Los resultados obtenidos para las señales luminiscentes en función de la energía del pulso láser se muestra en la figura IV.6a.

Los datos obtenidos se pueden representar sin mostrar la dependencia explícita con la energía como se muestra en la figura IV.6b. De este gráfico se puede calcular Λ = 3.0 ± 0.2 y utilizar

la ecuación IV.5 para determinar la eficiencia cuántica de fluorescencia, cuyo resultado es:

$\phi = 0.52 \pm 0.06$.



Figura IV.6: a) Señal luminescente en función la energía de excitación a $\lambda_{\rm L}$ y $\lambda_{\rm H}$. b) Relación de señales PAS y LUM para las dos longitudes de onda de excitación.

En el caso de materiales sólidos se trabajó con muestras monocristalinas cortadas y pulidas en forma prismática de aproximadamente 1 * 5 * 10 mm³. Los cristales se pegaron por su cara más pequeña al detector piezoeléctrico con una gota de cemento anaeróbico. Se utilizó la misma fibra óptica colocada cerca de la cara pequeña libre para detectar la luminiscencia. Se midieron muestras de Eu⁺² (1%) en KCl y Cr¹³ (0.1%) en LiNbO₃. En el primer caso se utilizaron la 3^{ra} armónica (λ_n = 355 nm) y la 4^{t.a} armónica (λ_n = 265 nm) de un láser de neodinio Q-switch. Para excitar el Cr¹³ se utilizaron λ_{μ} = 500 nm y λ_{μ} = 660 nm de un láser de colorante (EG&G) bombeado por un láser de nitrógeno a presión atmosférica ($\tau_{\mu} \approx 1$ ns). Los resultados obtenidos fueron,

> ϕ (Eu¹²) = 1.04 ± 0.06 ϕ (Cr⁺³) = 0.05 ± 0.02

Los gráficos PAS vs LUM se muestran en la figura IV.7.



IV.5 Conclusiones.

El rendimiento cuántico de fluorescencia de transiciones luminiscentes puede determinarse mediante el método SIMPLE si el material se puede excitar a otros niveles conectados al luminiscente mediante transiciones no radiativas de eficiencia conocida. Esta condición se da en casi todos los colorantes orgánicos en los cuales los niveles singletes elevados se comportan de esa manera.

Muchos materiales sólidos luminiscentes también pueden estudiarse de esta manera. Los iones de materiales de transición y de tierras raras cumplen la condición necesaria.

En este trabajo se aplicó el método SIMPLE a una solución de un colorante orgánico bien conocido (DODCI). El resultado obtenido, ϕ_r = 0.52 ± 0.06, concuerda con el valor aceptado de 0.49 ± 0.05. Se estudiaron también materiales sólidos donde las técnicas aceptadas para determinar rendimientos cuánticos de fluorescencia son complejas y mucho más imprecisas. Los resultados obtenidos fueron alentadores y el método será perfeccionado en el futuro.

IV.6 Referencias.

- [1] S.E. Braslavsky & K. Heihoff, Handbook of Organic Photochemistry, Ed. J.C. Scaiano, CRC, Boca Ratón (1989).
- [2] Henderson B. and Imbusch G.F., "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" Monographs on the Physical Chemistry of Materials, Oxford Science Plublications, Clarendon Press Oxford, 1989.
- [3] Muñoz Santiuste J.E., "Extición de la Luminiscencia del Eu'² en Haluros Alcalinos Inducidos por Precipitación", Depto. de Física

Aplicada C-IV, Fac. de Ciencias, Universidad Autonoma de Madrid, 1991.

- [4] E. Rodríguez, J.O. Tocho y F. Cussó, Phys. Rev. B, <u>47</u>, pág 14049 (1993).
- [5] J.O. Tocho, M. Murphy, E. Rodríguez y F. Cussó, JOURNAL DE PHYSIQUE IV, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, <u>4</u>, C7-405 (1994).

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA

CAPITULO V

ESPECTROSCOPIA OPTOGALVANICA

V.1 Introducción

Al principio de esta tesis se ha mencionado que puede detectarse una absorción óptica resonante a través de un fenómeno puramente eléctrico. La primera observación de este efecto fue hecha por Penning^[1], quién detectó un cambio de voltaje en una descarga de neón cuando ésta era iluminada por una segunda descarga también de neón; correctamente presumió que la luz de la descarga iluminadora perturbaba la población de los niveles de la primera descarga, modificando la característica eléctrica del plasma. Este fenómeno se denominó efecto optogalvánico (OGE).

Mucho después, investigadores del entonces National Bureau Standard (NBS) dedicados a investigar lámparas de cátodo hueco, descubrieron fortuitamente que la caída de voltaje a través de la lámpara cambiaba si un láser de colorante era sintonizado en alguna transición de las especies atómicas producidas en la descarga^[2]. Este hecho significó el nacimiento de una nueva técnica espectroscópica, conocida como espectroscopía optogalvánica. Cuando se realiza una

detección eléctrica de una absorción resonante en llamas, frecuentemente se utiliza el acrónimo LEI (Laser-Enhanced Ionization) para designar este fenómeno.

El OGE se ha observado en llamas, cátodo hueco y descargas en columnas positivas y glow.

Las propiedades más relevantes del OGE son:

1.- No requiere detección óptica, con lo cual se elimina la interferencia con el fondo de fluorescencia en el límite inferior de detección.

- 2.- Implica la participación activa de procesos colisionales en la generación de señales.
- 3.- Es muy sensible y selectiva cuando se usa un láser sintonizable para excitar la muestra.

En general podemos mencionar las siguientes áreas de aplicación:

Calibración de láseres sintonizables: El uso del OGE en lámparas de cátodo hueco para medir longitudes de onda de láseres es una aplicación común^[3]. Estas lámparas están disponibles comercialmente para una amplia variedad de especies atómicas; la descarga cumple una doble función: produce los átomos desde el cátodo, en fase vapor y facilita las colisiones requeridas por el OGE. La ausencia de detectores ópticos y el acceso directo a la señal desde el circuito de la lámpara, representa una gran simplificación. El gas buffer provee una fuente adicional de líneas de calibración^[4].

<u>Mecanismos de descarga</u>: Se ha utilizado con éxito el OGE para estudiar densidades de especies neutras e iónicas, recombinación y distribución

de campo eléctrico en descargas gaseosas^[5-13].

<u>Espectroscopía</u>: Las aplicaciones espectroscópicas del OGE son algo más especializadas. En llamas y descargas se produce el ensanchamiento de líneas, efecto no deseado por los espectroscopístas ópticos^[14-15]. Las técnicas sub-Doppler desarrolladas para la espectroscopía optogalvánica^[16,17] producen anchos de línea del orden de 130 MHz. <u>Análisis de trazas</u>: Estas aplicaciones están hechas principalmente en llamas^[12]. Las llamas a presión atmosférica han producido señales inusualmente fuertes para caracterizar espectros moleculares^[18]. La sensibilidad y el límite de resolución espectral es superior a los de la espectroscopía de llama convencional^[19].

En este capítulo se discutirán algunos resultados obtenidos en descargas eléctricas en neón y xenón, se analizará el comportamiento temporal de las señales obtenidas y se compararán los espectros obtenidos mediante OGE en neón con los registrados mediante fluorescencia inducida por láser, con el fin de explicitar los mecanismos colisionales que participan en la generación de la señal optogalvánica.

V.2 Espectroscopía optogalvánica

Supongamos que el haz de un láser sintonizable pasa a través del volumen de una descarga eléctrica. Cuando la frecuencia del láser es sintonizada en una transición $E_i \rightarrow E_k$ entre dos niveles de átomos o iones en la descarga, las densidades de poblaciones $n_i(E_i)$ y $n_k(E_k)$ cambian por el bombeo óptico. Debido a las diferentes probabilidades de ionización de estos niveles, resulta un cambio en las cargas libres en la descarga, lo que se traduce en un cambio de su impedancia.

Supongamos que z es la impedancia de la descarga sin iluminación y z + Δz la impedancia con iluminación. La tensión en el punto A del circuito de la figura V.1 cambia en

$$\Delta V_{A} = \frac{VR}{Z + \Delta Z + R} - \frac{VR}{Z + R} \simeq \frac{-VR}{(Z + R)^{2}} \Delta Z \qquad (V.1)$$

Si PI(i) y PI(k) son las probabilidades totales de ionización de la

especie en los niveles de energía E_i y E_k , el cambio de impedancia será,

$$\Delta z = \Delta n_i PI(i) + \Delta n_k PI(k) = \Delta n_i [PI(i) - PI(k)], \quad (V.2)$$

ya que parte de la población del nivel i se traslada al nivel k por la absorción de radiación. La señal a través del capacitor resulta,

$$V_{s} \propto V \frac{R}{(R+z)^{2}} \Delta n_{i} [PI(i) - PI(k)],$$
 (V.3)

donde V es la tensión aplicada sobre la celda. De esta expresión se puede concluir que,

1) la señal es proporcional a la intensidad de la iluminación ya que $\Delta n \, \propto \, I$,

2) la polaridad de la señal dependerá de los valores relativos
de las probabilidades de ionización,

3) la señal crece con el valor de la resistencia R_a en el circuito

desacoplador hasta que $R_c \sim z$, entonces la señal se satura y disminuirá para valores mayores de R_c ,

4) la presión del gas en la celda influye sobre la impedancia de la descarga de manera compleja y esto se traducirá a la dependencia de la señal con la presión. Esto puede complicarse aún más ya que las probabilidades de ionización pueden depender de la presión.


Figura V.1: Montaje experimental para láser continuo.

La figura V.2, muestra un registro del espectro opto-galvánico de una descarga en Ne, obtenida en nuestro laboratorio. La buena relación señal-ruido muestra la sensibilidad del método.



Figura V.2: Espectro optogalvánico de una descarga en Ne obtenido en nuestro laboratorio.

- V.3 Resultados experimentales en Ne y Xe.
- V.3.1 Espectro Optogalvánico en Ne.

En un principio se estudiaron descargas en columna positiva

en Ne. En esta región el campo eléctrico E es constante y se tiene bastante información teórica referente a las colisiones y densidades poblacionales. Se diseñó una celda de descarga para excitar longitudes grandes (> 10 cm), mostrada en la figura V.3.



Figura V.3: Esquema de la celda de descarga diseñada y construída para estudiar la excitación de la columna positiva.

El cátodo de la celda utilizada fue similar al de una lámpara espectral tipo Phywe. Se instaló en forma de codo para poder tener solamente columna positiva en el capilar, y así eliminar el bombeo óptico de las regiones de los glow negativo y anódico. Las ventanas fueron cortadas en ángulos con la finalidad de evitar las reflexiones internas. Se utilizó un sistema de vacío, compuesto de una bomba mecánica y una difusora de Hg, para evacuar y cargar con gas el tubo (figura V.4).

La fuente de bombeo óptico fue un laser de colorante (Chromatix, Modelo CMX-4) bombeado con lámpara de flash. El colorante utilizado en todas las mediciones fue Rodamina 640, que emite en el rango de 630 a 670 nm, con un ancho de banda de 0.2 nm. El láser opera con una repetición de 2 pulsos/s y una tensión de trabajo de 7 KV, lo que representa una energía almacenada de 12 J/pulso, la energía emitida es del orden de 1 mJ. El láser tiene un sistema de barrido automático en frecuencia.



Figura V.4: Sistema de vacio y llenado con gas de la celda.

Para obtener la señal optogalvánica fue usado el circuito mostrado en la figura V.5, donde R_e es la resistencia de carga.



Figura V.5: Circuito desacoplador de señal. $R_r = R_s + R_r$.

La obtención de la señal y el sincronismo de la detección

se realizaron según se muestra en la figura V.6.



Figura V.6: Diagrama experimental para láseres pulsados.

La celda se llenó con Ne de alta pureza (99,95%) y las presiones a las cuales se trabajó estuvieron en el rango de 1 a 20 Torr en la celda; las tensiones de descarga fluctúaron entre 1.1 y 1.8 kV. Se observó que la descarga era poco estable y que degradaba rápidamente. Esto es debido a la tensión de operación relativamente alta, las mayores dificultades se encontraron en el desgasamiento

de la celda.

Inicialmente no se logró ver señal OG en la columna positiva, ante lo cual se decidió acortar la separación entre los electrodos y así disminuir la tensión de trabajo para bajar la cantidad de material dispersado y la temperatura de los electrodos. Se buscó trabajar en la región del glow negativo, por lo tanto, la distancia entre electrodos se redujo a unos 20 mm. El nuevo diseño de la celda se muestra en la figura V.7, donde la excitación fue hecha longitudinalmente, obteniendose la señal buscada.



Figura V.7: Celda utilizada para estudiar el glow negativo en Ne, con excitación longitudinal.

En la figura V.8 se muestra el espectro de excitación producido por un láser de colorante pulsado, superpuesto con un espectro de la señal optogalvánica de Ne, obetenida en nuestro laboratorio.

En la figura V.9 se muestran espectros optogalvánicos obtenidos con diferentes resistencia de carga bajo la misma presión de Ne (10 Torr). La figura V.10 muestra el comportamiento del espectro optogalvánico con una resistencia de carga de 105 k Ω a diferentes presiones.

Por otra parte, con excitación longitudinal, no solo se

excita la región del glow negativo sino también la región de capa de cátodo y el cátodo mismo (por efecto fotoeléctrico). Para evitar esto, se decidió excitar transversalmente. Para ello fue necesario modificar el diseño de la celda de descarga, el cual se muestra en la figura V.11b. En un principio el material de los electrodos fue bronce, con posterioridad se cambió el material de los electrodos por acero inoxidable, con esto se logró disminuir el material dispersado.



Figura V.8: Espectro optogalvánico del Ne.

El circuito eléctrico desacoplador de la señal utilizado fue modificado como se muestra en la figura V.11a. La celda de descarga

estaba conectada a una fuente de tensión continua (entre 300 y 600V),

cerrando el circuito una resistencia de carga de $6K\Omega$.

La caída de tensión se observaba en un osciloscopio, a través de un capacitor que desacoplaba la componente continua.

La forma y dimensiones de la celda de descarga se muestran en la figura V.11b. Al igual que en la excitación de columna positiva la celda estaba conectada a una línea de vacío que permitía su evacuación y posterior llenado con Ne de alta pureza (99.95%) cuyas presiones de trabajo estaban en el rango de 0.5 y 10 torr.



Figura V.9: Espectro optogalvánico obtenido con diferentes resistencias de carga R.





Figura V.10: Espectro optogalvánico obtenido bajo diferentes presiones de Ne.



Figura V.11: a) Circuito de descarga y toma de señal. (b) celda de descarga longitudinal y excitación transversal.

En este tipo de descargas, el láser incidía perpendicularmente al eje longitudinal de la celda, de tal forma que desplazando ésta paralela al mismo, era posible seleccionar la región de la descarga a estudiar. Así, se observó que las señales OG

disminuían rápidamente en intensidad al alejarse del glow negativo y eran prácticamente nulas en la columna positiva. Por esta razón, las medidas aquí presentadas corresponden a aquella región de la descarga.

Los espectros observados fueron similares a los de la excitación longitudinal, con lo cual se anula la suposición de que provienen del material del cátodo.

V.3.2 Espectro Optogalvánica en Xe.

Utilizando la celda de la figura V.11b para el experimento con Ne se estudió el Xe y excitando con el láser de colorante bombeado por lámpara de flash. El espectro OG de esta especie, bombeada en el mismo rango que el Ne, muestra características diferentes, con más ruido y más líneas de impurezas (figura V.12). Revisando la bibliografía y las tablas de espectros atómicos de este gas, se lograron identificar varias líneas correspondientes al Xe I (xenón neutro). En particular existe un trabajo extenso de Dike^[70] en Xe, en el cual la descarga eléctrica es excitada con radio-frecuencia lo cual tiene la ventaja, respecto de otras técnicas de espectroscopía atómica, de excitar muchas líneas correspondientes a la especie con el mismo grado de ionización (figura V.13); en este caso, Xe I.

Los espectros obtenidos por Dike^[70] en Xe I se compararon con los obtenidos mediante espectroscopía optogalvánica en nuestro laboratorio, los números de las figuras V.12 y V.13 indican las identificaciones de las líneas.

Se observó que todas son líneas de la especie en estudio. Muchas no se resuelven debido al ancho de banda del láser. Podrían separarse

disminuyendo el ancho de banda adicionando un etalon al láser y haciendo un barrido más lento.



Figura V.12: Espectros OG para XeI obtenido en nuestro laboratorio.



Figura V.13: Espectro de gas Xe obtenido por Dike^[20].

V.4 Comportamiento temporal de señal Optogalvánica en Ne.

Con el fin de estudiar más profundamente el origen de la polaridad de la señal optogalvánica se estudió la evolución temporal cuando se excita con un pulso de corta duración.

Los registros temporales de la señal optogalvánica en Ne, se realizaron en la celda mostrada en la figura V.11b y en una lámpara de catodo hueco; ambas fueron obtenidas con el circuito mostrado en la figura V.11a y bombeadas opticamente con el láser de colorante pulsado que se describió en la sección anterior.

A. DESCARGAS LONGITUDINALES

En este tipo de descarga, el láser incidía perpendicularmente al eje de la celda, de tal forma que desplazando ésta paralelo la mismo era posible elegir la región de la descarga a estudiar.

La intensidad, signo y comportamiento temporal de la señal OG depende, para una dada descarga, de la transición a la cual se sintonizaba el láser. Las características típicas de las mismas son mostradas en la figura V.14, donde la tensión en la descarga era -550 V y la presión de Ne, 10 Torr. La figura V.15 muestra como la línea excitada a 659,90 nm cambia con la presión. La dependencia de la señal

OG con la corriente eléctrica de la descarga pueden verse en la figura V.16 para las líneas de excitación de 633,40 y 659,90 nm. Todas las señales observadas muestran un comportamiento temporal "suave", que termina entre 15 y 20 μ s después de iniciado el pulso láser. Es de notar también la diferente polaridad de las señales, dependiendo de la transición elegida. Esta polaridad (primer pico positivo y segundo negativo o viceversa) no cambian, para las líneas estudiadas, con parámetros tales como corrientes, presión ó intensidad del láser. También se observó que la diferencia en amplitudes relativas entre una y otra señal, las que resultan ser funciones crecientes de la intensidad de iluminación dentro del intervalo explorado. En cambio, la razón entre máximo y mínimo no parece depender de la intensidad del láser.



Figura V.14: Señales OG de Ne a diferentes longitudes de onda de excitación, tensión -550 V y presión de Ne 10 Torr.



Figura V.15: Señales OG a difentes presiones, longitud de onda de excitación 659,90 nm y tensión -550 V.



Figura V.16: Señales OG a dos diferentes longitudes de onda de excitación, 659,90 y 633,40 nm, a 10 Torr de presión de Ne.

Se observó que al disminuir la presión, disminuye la intensidad general de la señal, hecho común a todas las líneas estudiadas. Además, puede verse que la amplitud aumenta con la corriente, presentando a valores altos de ésta, un leve efecto de saturación. También sufre una "compresión" temporal al aumentar la corriente, lo que puede verse con mayor resolución en la figura V.16b. Es de notar también que, en este tipo de descargas, se observa un retraso en el comienzo de la señal OG respecto al pulso láser. El retraso está comprendido entre 150 y 250 ns, dependiendo de la línea particular tratada, y disminuye al aumentar la corriente.

B. DESCARGAS DE CATODO HUECO

Para observar las características de la señal OG en una descarga de cátodo hueco, fue necesario cambiar la celda por una lámpara de cátodo hueco de Na/K y Ne como gas buffer, marca Hamamatsu. En este caso, el haz del láser incidía paralelo al eje longitudinal del cátodo e iluminaba uniformemente casi todo el glow. Al ser el cátodo de Na/K, se generaba inicialmente una señal rápida debida a efecto fotoeléctrico para longitudes de onda menores que 630 nm, la que era fácilmente restada de los trazos OG.

Las señales OG en este tipo de descarga muestran algunas

diferencias notables con respecto a las observadas en descargas longitudinales. La figura V.17 muestra las mismas señales OG que la figura V.14, pero obtenidas en cátodo hueco. Puede verse que, en general, la amplitud es similar a la obtenida anteriormente y si bien la polaridad de cada una de ellas no ha cambiado, tanto la razón máximo/mínimo como la duración de la señal se modifican notablemente. En todos los casos observados, la amplitud del segundo pico es mayor que la del primero, relación que no varia con la corriente. Tampoco se observó inversión de polaridad al variar la corriente o la intensidad del láser. Sólo se observó cambio de signo en la señal OG con la corriente para la transición en 6030 Å al trabajar con el láser continuo. Este efecto ha sido mencionado por algunos autores^[21,22] para otras transiciones o tipos de descargas.



Figura V.17: Evolución temporal de señal OG en cátodo hueco.

153

Las señales duraban entre 100 y 500 μ s llegando algunas hasta el milisegundo. El comportamiento temporal tardio de las mismas (posterior a los 50-80 μ s) mostraba una fuerte dependencia con la corriente, no asi la parte inicial. Esto puede verse en la figura V.18, donde se muestra el espectro temporal OG de dos transiciones que parten de distintos niveles inferiores.

En general y dentro del rango espectral estudiado, se observó





superior. (a) 6030 Å $(1s_3 \rightarrow 2p_2)$. (b) 5882 Å $(1s_5 \rightarrow 2p_2)$.

que aquellas transiciones que comparten un mismo nivel inferior presentan comportamiento temporal similar entre sí, para una dada corriente de celda. Este hecho constituye una marcada diferencia con lo observado para descargas longitudinales. V.5 Espectros de fluorescencia en neón.

Para mostrar que una excitación entre dos niveles puede dar lugar a un cambio de población en otros estados y por lo tanto generar una señal optogalvánica compleja, se realizó un experimento de LIF con la participación de los mismos niveles involucrados anteriormente.

Se utilizó un arreglo experimental similar a la figura V.6, pero usando un láser de colorante continuo, bombeado por un láser de argón. La emisión, entre 590 y 620 nm, fue modulada mecanicamente (chopper) y sintonizada en distintas transiciones del Ne. La fluorescencia inducida se analizó con un sistema monocromadorfotomultiplicador, y la salida de este se detectó en forma sincrónica con un amplificador lock-in.

Esto permitió observar la diferencia en la fluorescencia de cualquier línea cuando el láser, sintonizado en determinada transición $1s \rightarrow 2p$, iluminaba la descarga y cuando no lo hacia. Las longitudes de onda de excitación elegidas fueron 5882, 6030 y 6163 Å.

Algunos resultados típicos se muestran en la figura V.19. Lo primero que se observa es que la fluorescencia corresponde a

transiciones que comparten el nivel superior de bombeo presentan cambios positivos debido al aumento de población por absorción resonante (figura V.19a). Por otro lado, líneas que no comparten el nivel superior de bombeo, como la 6074 Å o la 5852 Å, muestran una diferencia de fluorescencia positiva o negativa dependiendo de la longitud de onda de excitación (figura V.19b y c, respectivamente). Un estudio similar fue llevado a cabo por Sasso et al.^[23] en columna positiva en Ne.





Figura V.19: Espectros LIF en cátodo hueco. (a) líneas que comparten nivel superior de bombeo a 5882 Å. (b) y (c) líneas que no comparten nivel superior de bombeo a 6030 Å y 6163 Å en (b) y en 5882 Å y 6136 Å (c)

Interpretación V.6

Los niveles y transiciones posibles en Ne I⁽⁵⁾ son mostradas en la figura V.20.

Los resultados obtenidos en descargas longitudinales indican que los procesos de recuperación del equilibrio en la descarga no van más allá de los 20 μ s. Este valor es similar al tiempo de relajación de los niveles 1s medido por Fujimoto et



Figura V.20: Niveles y transiciones permitidos en Ne 1.

al.^[74]. Estos autores proponen que la vuelta al equilibrio está fuertemente dominada por la recuperación de los niveles metaestables $(1s_{5}, 1s_{1}).$

La marcada diferencia de duración y forma tardía de la señal OG pulsada en cátodo hueco respecto de la descarga longitudinal, debe referirse a que en aquel, existe una mayor densidad de iones y electrones en una región libre de campo, de tal forma que los procesos colisionales y de recombinación adquieren preponderancia^[25] Así, la mayor duración de la señal OG y la variación de la señal tardía con la corriente puede atribuirse a la mayor actividad colisional de estas descargas.

Con respecto al origen de la polaridad, algunos autores^[24,35] proponen que las transiciones con nivel inferior metaestable generan señales OG negativas mientras que las que parten de un nivel radiativo muestran el comportamiento inverso. Nuestras observaciones en 6402 Å y 6334 Å (1s.,) cumplen con lo primero, mientras que las lineas en 6599 Å, 6678 Å y 6717 Å (1s.) cumplen con lo segundo. Sin embargo existen líneas como la 6506 Å que parten de un nivel radiativo (1s.) y que a veces tienen espectros OG de metaestables (ver figura V.10). Al estar el nivel 1s. conectado ópticamente al fundamental, el efecto de "radiation trapping" puede ser muy marcado a ciertas presiones de trabajo y provocar un aumento de su vida media, convirtiéndolo casi en metaestable, lo que explicaría el comportamiento de la línea mencionada. Con estos resultados no es posible establecer un criterio claro que permita relacionar la polaridad de la señal con los niveles

atómicos involucrados. Nuestros resultados, parecen más bien, indicar que la polaridad y forma de la señal OG dependen tanto del nivel inferior como del superior, en una forma no trivial.

Las observaciones hechas en la experiencia de LIF, sugieren que los procesos colisionales juntos con los procesos radiativos, afectan al ritmo de población de los niveles atómicos, de manera que al inducir un cambio en la población de un par de ellos por absorción de la radiación láser, la población de los demás se altera de una forma que depende fuertemente del par de niveles involucrados en la absorción. Un ejemplo de esto puede verse en los resultados que muestra la figura V.19b. Tomando en cuenta que los procesos relevantes en la descarga son :

$$Ne({}^{1}S_{o}) + e^{-} \qquad Ne(1s_{1}) + e^{-} excitación 1s_{1} \qquad (i)$$

$$Ne(2p_{1}) + e^{-} excitación 2p_{1} \qquad (ii)$$

$$Ne(1s_{1}) + e^{-} \qquad Ne(2p_{1}) + e^{-} excitación 2p_{1} \qquad (iii)$$

$$Ne(1s_{1}) + Ne(1s_{1}) \rightarrow Ne'_{2} + e^{-} ionización \qquad (v)$$

$$Ne(2p_{1}) + Ne({}^{1}S_{o}) \rightarrow Ne({}^{1}S_{o}) + Ne(2p_{1}) transferencia colisional$$

Por ejemplo, al excitar con 6030 Å la intensidad de fluorescencia de la línea 6074 Å, aumenta debido a que el proceso (vi) transfiere rapidamente parte del exceso de población del nivel $2p_2$ al $2p_3$ En cambio, al excitar en el mismo nivel con 6163 Å se quita población al $1s_3$ (metaestable), lo que reduce el proceso (iii) de tal forma que el proceso (vi) no puede compensar, en este caso, la disminución provocada por aquel y la fluorescencia de las 6074 Å es ahora negativa.

(vi)

Esta dependencia de la fluorescencia inducida con el par de niveles de absorción, sugiere la existencia de un delicado balance entre los procesos de excitación-desexcitación. Los resultados generales concuerdan con los de Sasso et al.^[23], nuestras observaciones parecen indicar que la población final, y por lo tanto la señal OG, depende del par de niveles involucrados en la absorción, más que del nivel inferior^[23,24].

Cabe señalar que, para descargas de cátodo hueco, algunos de

nuestros resultados contradicen la información de Caesar y Heully^[75] en el sentido de que todas las transiciones que parten de los niveles $1s_3$, $1s_4$ y $1s_5$ muestran señales OG primero negativas y luego positivas mientras que las que parten del nivel $1s_2$ son la imagen especular de las anteriores. En la figura V.18a se puede ver la señal OG correspondiente a 6030 Å, que parte del nivel $1s_4$ (figura V.20) y no cumple con la condición señalada en la referencia^[25]. Lo mismo ocurre con las transiciones en 6096 y 6074 Å.

V.7 Conclusiones.

En este capítulo se mostró como una resonancia óptica puede detectarse por la observación directa de un fenómeno puramente eléctrico. La detección puede realizarse en descargas gaseosas o en llamas. En este último caso la espectroscopía optogalvánica constituye una técnica analítica importante.

La espectroscopía OG en descargas brinda espectros similares al de las mejores fuentes espectroscópicas y mediante el uso de una instrumentación extremadamente sencilla. A modo de ejemplo puede mencionarse que algunos espectrofotómetros de bajo costo se

autocalibran utilizando el efecto OG en una pequeña lámpara de Ne.

El empleo de este efecto como técnica analítica cuantitativa

es más dificultoso. En el caso de estudios en descargas gaseosas se

ha mostrado que las señales pueden tener un comportamiento complejo con la presión.

Sin embargo la alta sensibilidad de la técnica se han puesto de manifiesto en una serie de experimentos donde se han detectado átomos aislados. Con láseres de alta intensidad se llega a excitar átomos con probabilidad de fotoionización igual a 1 y si el experimento se realiza dentro de un contador proporcional, el electrón liberado puede ser detectado con una eficiencia del 100%. Así se han medido átomos aislados de Cs en 10¹⁹ átomos de $Ar^{[26]}$.

V.8 Referencias.

- [1] F.M. Penning, Physica, <u>8</u>, 137 (1928).
- [2] R.B. Green, R.A. Keller, G.G. Luther, P.K. Schenck y J.C. Travis, Appl. Phys. Lett. <u>29</u>, 727 (1976).
- [3] R.B. Green, R.A. Keller, G.G. Luther, P.K. Schenck y J.C. Travis, IEEE J. Quant. Elec., <u>QE-13</u>, 63 (1976).
- [4] D.S. King, P.K. Schenck, K.C. Smyth y J.C. Travis, Appl. Optics, <u>16</u>, 2617 (1977).
- [5] K.C. Smyth y P.K. Schenck, Chem. Phys. Lett., <u>55</u>, 466 (1978).
- [6] K.C. Smyth, R.A. Keller y K.K. Crim, Chem. Phys. Lett., <u>55</u>, 473 (1978).
- [7] W.B. Bridges, J. Opt. Soc. Am., <u>68</u>, 352 (1978).
- [8] C.P. Ausschnitt, G.S. Bjorklund y R.R. Freeman, Appl. Phys. Lett., <u>33</u>, 851 (1978).

- [9] D.M. Pepper, IEEE J.Quant. Elec., <u>QE-14</u>, 971 (1978).
- [10] E.F. Zalewski, R.A. Keller y R. Engleman Jr, J. Chem. Phys., <u>70</u>, 1015 (1979).
- [11] K.C. Smyth, B.L. Bentz, C.C. Bruhn y W.W. Harrison, J. Am. Chem. Soc., <u>101</u>, 797 (1979).
- [12] R.A. Keller, R. Engleman Jr, y E.F. Zalewski, J. Opt. Soc. Am., <u>69</u>, 738 (1979).

- [13] E. Miron, I. Smilamski, J. Liran, S. Lavi y G. Erey, IEEE J. Quant. Elec., <u>QE-15</u>, 194 (1979).
- [14] D. Feldmann, Opt. Comm., <u>29</u>, 67 (1979).
- [15] D.H. Katayama, J.M. Cook, V.E. Bondybey y T.A. Miller, Chem. Phys. Lett., <u>62</u>, 542 (1979).
- [16] T.F. Johnston Jr, Laser Focus, <u>58</u> (March 1978).
- [17] J.E. Lawer, A.I. Ferguson, J.E.M. Goldsmith, D.J. Jackson y A.L. Schawlow, Phys. Rev. Lett., <u>42</u>, 1046 (1979).
- [18] P.K. Schenck, W.G. Mallard, J.C. Travis y K.C. Smyth, J. Chem. Phys., <u>69</u>, 5147 (1978).
- [19] Edit: G.M. Hieftje, J.C. Travis y F.E. Lytle, "Laser in Chemical Analysis", Capt. 5, Editorial The Humana Press (1981).
- [20] G.H. Dike, M.Thekaekara y H.M. Crosswhite, Johns Hopkins Spectroscopic Report N° 12 "The spectrum of Xe I" (Diciembre 1955).
- [21] W.B. Bridges, J. Opt. Soc. Am., <u>68</u>, 352 (1978).
- [22] D.M. Kane, J. Appl. Phys., <u>56</u>, 1267 (1984).
- [23] A. Sasso, M. Ciocca y E. Arimondo, J. Opt. Soc. Am. B, <u>5</u>, 1484 (1988).

[24] T. Fujimoto, Y. Uetani, Y. Sato, Ch. Goto y K. Fukuda, Opt. Comm., <u>47</u>, 111 (1983).

[25] T. Caesar y J.L. Heully, Opt. Comm., <u>45</u>, 258 (1983).

[26] C.H. Chen, G.S. Hurst, M.G. Payne., Resonance ionozation

spectroscopy. Inert gas detection, in Progress in Atomic Spectrscopy, Plenum, New York (1984). CONCLUSIONES GENERALES

CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

Esta tesis se ha desarrollado en el campo de la espectroscopía de alta sensibilidad, no haciendo énfasis en aspectos analíticos, sino más bien en mostrar ejemplos de distintas técnicas espectroscópicas capaces de caracterizar procesos, medir parámetros ópticos difíciles de determinar por otras técnicas y determinar especies minoritarias en gases.

La alta sensibilidad y las posibilidades que ofrecen estas técnicas fueron analizadas en diversos experimentos y en medios líquidos, sólidos y gaseosos, bajo situaciones en las cuales otras técnicas poseen limitaciones o sus resultados son de difícil interpretación.

En particular se ha caracterizado mediante espectroscopía fotoacústica el proceso de fotoizomerización del ioduro de 3-3' dietiloxatricarbocianina (DOTCI) en solución; se han estudiado las propiedades luminiscentes de iones en materiales sólidos usando la combinación de la espectroscopía fluorescente y la espectroscopía fotoacústica. Y se ha implementado y aplicado la espectroscopía

optogalvánica para estudios en gases.

La fotofísica del DOTCI no está bien caracterizada y mediante una serie de técnicas experimentales (absorción, fluorescencia y fotólisis flash) se logró determinar algunos parámetros y ratificar otros en esta molécula. Los resultados obtenidos con la técnica fotoacústica permitieron determinar parámetros cinéticos y espectroscópicos de la molécula DOTCI, de la cual no se conocían valores o bien estos estaban sujetos a discusión. De esta molécula podemos decir que su degradación es más rápida en relación a otros colorantes de la misma familia, los espectros de absorción y emisión se detectaron en 685 y 720 nm, respectivamente.

El uso de la técnica de fotólisis flash confirmó la existencia de un fotoproducto (fotoisómero) y mostró que la generación de tripletes tiene una eficiencia extremadamente baja. Determinandose su coeficiente de extinción del fotoproducto, cuyo máximo de absorción de esta especie se encuentra alrededor de los 720 nm y existe un punto isosbéstico alrededor de 705 nm; estableciéndose también la rapidez de retroisomerización ($P_o \rightarrow N_o$). En el rango de concentraciones de interés no se observó la formación de agregados (dímeros).

El estudio del espectro fotoacústico de la cianina DOTCI, con diferentes energías de excitación y el empleo de un modelo adecuado permitieron la determinación de los siguientes parámetros: el contenido energético de la especie isómera ($\Delta E_o = 1.6 \pm 0.3 \text{ eV}$), la eficiencia cuántica de fluorescencia de la especie isómera ($\phi_r^{P} = 0.08 \pm 0.07$), la razón de la absorción del estado excitado superior a la absorción del primer estado excitado de la especie normal a 532 nm ($\sigma_n^*/\sigma_n = 40$),

la eficiencia de retroisomerización del estado excitado, ($\phi_{PN} \approx 0$). La vida media del isómero, τ_{μ} , es difícil de discriminar en el modelamiento, pero se ha estimado que su valor es similar a τ_{μ} en virtud a que otras en moléculas estos tiempos son del mismo orden de magnitud. Asumiendo la existencia de un segundo estado de isomerización el modelamiento lleva a concluir que el producto $\phi_{2P} \Delta E_{2P}$ tiene un valor de 2.2 eV.

Usando el método SIMPLE, el cual permite determinar la

eficiencia cuántica de fluorescencia de transiciones luminiscentes si el material estudiado se puede excitar a otros niveles conectados al luminiscente por medio de transiciones no radiativas de eficiencia conocidas; fue posible determinar para una muestra líquida, DODCI en solución, la eficiencia cuántica de fluorescencia ($\phi_r = 0.52 \pm$ 0.06), la cual es concordante con el valor aceptado obtenido por otras técnicas. También se estudiaron materiales sólidos con Cr^{*3} y Eu^{*2} en donde el método cumple las condiciones requeridas y se obvia la necesidad de utilizar un material de eficiencia cuántica conocido como referencia.

Finalmente se muestra como una resonancia óptica puede detectarse por la observación directa de un fenómeno puramente eléctrico. La espectroscopía optogalvánica en descargas brinda espectros similares al de las mejores fuentes espectroscópicas mediante el uso de una instrumentación extremadamente sencilla. Se ha mostrado que en descargas gaseosas las señales pueden tener un comportamiento complejo con la presión.

Las aplicaciones espectroscópicas con el propósito de obtener alta sensibilidad, aquí estudiadas, dejan de manifiesto el poder

analítico de estas técnicas como herramienta en la determinación y capacidad de medir cantidades absolutas en rangos cada vez menores. Las altas sensibilidades obtenidas y las mínimas implementa-ciones requeridas que ofrecen estas técnicas son bondades que se hacen evidentes en la determinación de parámetros fotofísicos y fotoquímicos que la investigación básica y aplicada hoy en día requieren.

APENDICE A

Apendice: Programa de calculo.

C Pulso gaussiano tiempo 10ns y 6 estados con absorción del
C primer estado excitado y segundo isómero, modificado Julio
C de 1996 por MMG, para DOTCI.
C PROGRAM miguel2

DIMENSION Y(6)

EXTERNAL RUNGE

COMMON/DAT/A,C,K,TN,KNP,EP,E,B,TP,FPN,E4,TN1,kl

DOUBLE PRECISION EE, LN, AO, HC, EXC, L, EO, H, X, B, TP, FIFP, LP, KNRP

DOUBLE PRECISION AM, T1, SUM1, SUM2, FF, ALF, Y, NO, N1, N2, N3, N4, N5,

KNRN,ZZ

DOUBLE PRECISION A,C,K,TN,KNP,EP,E,FPN,ZK,N,FF2,AM1,TN1,f2i DOUBLE PRECISION NNO,NN1,NN2,NN3,NN4,NN5,E4,L4,LFN,LFP,finp INTEGER*4 TI,TF

CHARACTER*8 AE

PRINT*,'INGRESE EL NOMBRE DEL ARCHIVO DE ENTRADA (HASTA 8)' READ (*,10)AE

10 FORMAT(A)

OPEN (8, FILE=AE, STATUS='NEW')

OPEN (7, FILE='DATN1.DAT', STATUS='OLD')

A0=4.451D+10

EP=3.823D-17

HC=1.9865D-10

TN=1.2D+00

TP=1.2D+00

TN1=0.05D+00

KNP=0.225D+00

IF (ZZ.NE.O.D+O) EO=ZZ

READ (*,*)ZZ

PRINT *, ' E0= contenido energetico [eV] ',E0

PRINT*,'SI NO DESEA MODIFICAR LOS DATOS SIGUIENTES DIGITE 0 '

READ (*,*)EXC

PRINT *,'Eexc [uJ] '

ZK=4.735D+13

L4=355.

LFP=800.

LFN=720.

LP = 725.

LN=685.

E0=1.60D+00

FIFN=0.255

FIFP=0.1

K=6.85D-06

FPN=0.0

f2i=0.28

finp=0.0

169

ZZ = 0.D + 0

WRITE(8,001)

WRITE(*,001)

001 FORMAT('',' L E B Alfa ',/, 1 '','----- ---- ---- ---- ')

300 READ(7,*)L,E,B,E4

IF (L.EQ.-1) GOTO 200

EE=1.602D-13*E0

$EE1=5 \times EE$

C=(1/TN)-KNP-finp/TN

TF=5000

H=.01D0

IMPT=250

NO=ZK/E

N=NO

- N1=0.D0
- N2 = 0.00
- N3 = 0.00
- N4=0.D0
- N5=0.D0
- KNRN=((1-FIFN-finp)/TN)-KNP
- KNRP=((1-FIFP-FPN-f2i)/TP)
- A=A0*EXC*L
- AM=0.D0
- T1=0.D0
- SUM1=0.D0
- SUM2=0.D0

TI=0

99 TI=TI+1

CALL RUNGE(NO,N1,N2,N3,N4,N5,Y,T1,H,AM) N0=Y(1) N1=Y(2) N2=Y(3) N3=Y(4) N4=Y(5)

WRITE(*,11)L,E,B,ALF

98 WRITE(8,11)L,E,B,ALF

IF (MOD(TI, IMPT).NE.0) GOTO 99

NN5=N5/N

NN4=N4/N

NN3=N3/N

NN2=N2/N

NN1=N1/N

NNO=NO/N

ALF=L*SUM1/(SUM2*N)

SUM2=SUM2+AM*HC*EP*E*H

SUM1=SUM1+FF*H

FF=FF+N1*finp/TN*(hc*(1/LP-1/LN)+EE)+N3*f2i*(HC/LP+EE-EE1)

FF = FF + N1 + AM + EP + E + E4 + HC + ((1/L) + (1/L4) - (1/LN)) + N4 + (1/TN1)

FF=FF+N1*FIFN/TN*HC*(1/LN-1/LFN)+N3*FIFP/TP*HC*(1/LP-1/LFP)

FF=FF+N3*KNRP*(HC/LP)+N3*(FPN/TP)*((HC/LP)+EE)

FF=FF+N1*KNP*((HC/LN)-EE)+N2*AM*EP*E*B*HC*((1/L)-(1/LP))

FF=NO*AM*EP*E*HC*((1/L)-(1/LN))+((N1*KNRN*HC)/LN)

N5=Y(6)

11 FORMAT(4(1X,D10.3))

GOTO 300

- 200 WRITE(8,71)
- 71 FORMAT('')

CLOSE (7)

CLOSE (8)

END

С Subroutina método de Hill para 6 estados SUBROUTINE RUNGE(NO,N1,N2,N3,N4,N5,Y,T1,H,AM) DIMENSION Y(6), N(6), X(6), KX(6, 6)COMMON/DAT/A,C,K,TN,KNP,EP,E,B,TP,FPN,E4,TN1,f2i DOUBLE PRECISION A, C, K, TN, KNP, EP, E, AM, AMX, AF1, AF2, AF3, AF4, DOUBLE PRECISION AF5, TN1, Y, N, AF, X, DU, DI, DA, DE, UR, NO, N1, N2, N3, DOUBLE PRECISIONT1, T2, T3, T4, T, H, KX, WW, S1, S2, S3, S4, S5, TP, B, AW, DOUBLE PRECISION FPN, E4, N4, finp, f2i, AF6, S6, N5 AMX(T) = A * dexp(-(T-5.)*(T-5.)/36.)AF1(WW, S1, S2, S3, S4, S5, S6) = -WW + S1 + C + S2 + (FPN/TP) + S4AF2(WW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)=WW*S1-S2/TN-WW*E4*S2+(1/TN1)*S5 *-(finp*S2)/TN AF3(WW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)=KNP*S2-WW*B*S3+((1-FPN-f2i)/TP)*S4 AF4(WW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)=WW*B*S3-(1/TP)*S4+finp/TN*S2 AF5(WW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)=WW*E4*S2-(1/TN1)*S5

AF6(WW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)=f2i*S4/TP

DU=1.D0

DI=2.D0

DA=6.D0

DE=.5D0

UR=1.DO/DSQRT(2.DO)

T2=T1

T3=T1+.5D0*H

T4=T1+H

AM = AMX(T2)

AW=AM*EP*E

J=0

222 J=J+1

GOTO (1000,1001,1002,1003,1004),J

1000 N(1) = N0

- N(2) = N1
- N(3) = N2
- N(4) = N3
- N(5) = N4
- N(6) = N5
- X(1) = NO
- X(2) = N1
- X(3) = N2
- X(4) = N3
- X(5) = N4
- X(6) = N5
- 2000 S1=X(1)
 - S2=X(2)
 - S3=X(3)
 - S4 = X(4)
 - S5=X(5)

S6=X(6)

GOTO 222

```
KX(J,1)=H*AF1(AW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)
KX(J,2)=H*AF2(AW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)
KX(J,3)=H*AF3(AW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)
KX(J,4)=H*AF4(AW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)
KX(J,5)=H*AF5(AW,S1,S2,S3,S4,S5,S6)
```

KX(J,6) = H * AF6(AW, S1, S2, S3, S4, S5, S6)

Y(I) = (Y(I)/DA) + N(I)

Y(I) = KX(1,I) + DI * (DU - UR) * KX(2,I) + DI * (DU + UR) * KX(3,I) + KX(4,I)

1004 DO 104 I=1,4

GOTO 2000

103 CONTINUE

X(I) = N(I) - UR * KX(2, I) + (DU + UR) * KX(3, I)

DO 103 I=1,4

AW=AM*EP*E

1003 AM=AMX(T4)

GOTO 2000

102 CONTINUE

X(I) = N(I) + (UR - DE) * KX(1, I) + (DU - UR) * KX(2, I)

1002 DO 102 I=1,4

GOTO 2000

- 101 CONTINUE
- X(I) = N(I) + KX(1,I) * DE
- DO 101 I=1,4
- AW=AM*EP*E
- 1001 AM=AMX(T3)

r

104 CONTINUE

Tl=Tl+H

RETURN

END