



UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINISCENTES AMINOÁCIDO-ÓXIDO DE SILICIO DOPADO CON TIERRAS RARAS Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TÍTULO DE

MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

ANGEL FRANCISCO CARREÑO ACUÑA

DIRECTOR:

DR. JAVIER HERNANDEZ PAREDES

CO-DIRECTOR:

DR. ROBERTO CARLOS CARRILLO TORRES

HERMOSILLO, SON.

JUNIO 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

El conocimiento científico no se logra sin la colaboración de otras personas, quienes ayuden desde la obtención de información hasta la motivación por seguir adelante en este camino. Y antes de presentar mi trabajo quiero agradecer a todas esas personas que hasta en lo más sencillo me han apoyado a lograr esta meta de vida, como aquellos que me han ofrecido parte de su tiempo, colaboración, correcciones y me han guiado para la conclusión de mi tesis.

En primer lugar quiero darle las gracias al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos coordinador Del Posgrado en Nanotecnología, por el apoyo en las facilidades para el uso de materiales y de laboratorio y por la ayuda en la presentación poster en León, Guanajuato.

A la Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce (Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV) quien nos apoyó con en el acceso a la técnica de caracterización DSC-TGA, sin lo cual no podría haber analizado mis materiales.

Dr. Roberto Carlos Carrillo Torres por el apoyo en las técnicas de caracterización y síntesis de NPs de Ag. SEM, Raman, PL. Además, por el tiempo que ofreció para que en cada ocasión en que se emplearon las técnicas estuvo presente, asegurándose que todo estuviera en orden.

Dr. Javier Hernández Paredes a quien le tengo un agradecimiento muy especial, puesto que fue quien me encamino durante todo este proceso tan importante en mi vida, por su tiempo y su esfuerzo, su paciencia, enseñanzas, el apoyo moral y sus ganas de siempre brindar ayuda, sobre todo por su confianza.

A CONACYT por el apoyo económico que brindo para que este arduo trabajo lograra su cometido, pues gracias a este apoyo logre obtener los medios necesarios tanto aquellos que tienen que ver directa e indirectamente con la tesis.

A la Universidad de Sonora, madre y cuna del estudiantil en el estado de Sonora, quien proporciona el apoyo material, económico, intelectual, profesional y moral para la elaboración de dicho trabajo y para la formación en maestría.

Agradezco el apoyo de compañeros quienes también apoyaron con su presencia, a mi familia quienes estuvieron a mi lado durante este tiempo, así como amistades quienes fueron motivación y apoyo para seguir con mis estudios.

Por su apoyo, ayuda y colaboración muchas gracias.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. OLED: EL FUTURO DE LA ILUMINACIÓN.	17
1.2. MATERIALES RGB Y DISPOSITIVOS OLED PARA ILUMINACIÓN DE ESTADO SÓLIDO.	17
2. MARCO TEÓRICO	23
2.1 LANTÁNIDOS	23
2.1.1 Introducción	23
2.1.2 Estructuras electrónicas; estados de oxidación	24
2.1.3 La contracción de los lantánidos	26
2.1.4 Orbitales f y estados de oxidación	28
2.1.5 Entidad de coordinación	29
2.1.6 Numero de oxidación	30
2.1.7 Luminiscencia de los complejos lantánidos	30
2.1.8 Números de coordinación	30
2.1.9 Complejos de Ln ³⁺	31
2.1.10 Propiedades electrónicas y magnéticas de los lantánidos	32
2.1.11 Niveles de energía de los lantánidos	32
2.1.12 Iones lantánidos libres.	35
2.2 AMINOÁCIDOS	37
2.2.1 Propiedades	39
2.2.2 Enlaces Peptídicos	39
2.2.3 Características	39
2.3 NANOPARTÍCULAS DE AG Y PLASMÓN DE RESONANCIA	41
2.3.1 Propiedades Ópticas De Las Nanopartículas De Plata	42
2.3.2 Caracterización de Nanopartículas de Plata	43
2.3.3 Teoría de Mie	45
2.4 ANÁLISIS TÉRMICO	46
2.4.1 Análisis termogravimétrico	46
2.4.1.1 Principio Básico	47
2.4.1.2 Curva térmica	47
2.4.1.3 Entalpía	49
2.4.1.4 Proceso endotérmico y exotérmico	49
2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB, por sus siglas en inglés)	50
2.4.2.1 Principio básico e instrumentación	50
2.4.2.2 Transiciones de primer orden	51
2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
2.5.1 Principio básico	52
2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	53
2.6.1 Principio básico	53
2.6.2 Electrones secundarios	54
2.6.3 Electrones retrodispersados	55
2.7 ESPECTROSCOPIA UV-VIS	55
2.8 FOTOLUMINISCENCIA	56
3 MATERIALES Y MÉTODOS	58

3.1	SÍNTESIS DE SISTEMAS HÍBRIDOS SiO_2 -AMINOACIDO-EU(NO_3) ₃ Y SiO_2 -AMINOACIDO-Tb(NO_3) ₃ (ZONA INMISCIBLE)	58
3.2	SÍNTESIS DE SISTEMAS HÍBRIDOS SiO_2 -L-PRO-EU(NO_3) ₃ - Tb(NO_3) ₃ ZONA MISCIBLE	61
3.3	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA	62
3.4	CARACTERIZACIÓN	63
3.4.1	<i>Raman</i>	63
3.4.2	<i>Análisis térmicos (DSC-TGA)</i>	63
3.4.3	<i>Dispersión de luz dinámica (DLD)</i>	63
3.4.4	<i>Microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	63
3.4.5	<i>Espectroscopia UV-VIS</i>	63
3.4.6	<i>Luminiscencia PL</i>	64
4	CAPÍTULO I	65
4.1	SISTEMAS SiO_2 -AMINOACIDOS-EU(NO_3) ₃ (ZONA INMISCIBLE)	65
4.1.1	<i>Análisis térmicos</i>	65
4.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	70
4.1.2.1	Antes del tratamiento térmico.....	70
4.1.2.2	Después de tratamiento térmico.....	72
4.1.3	<i>Espectroscopia PL</i>	74
4.1.3.1	Antes del tratamiento térmico.....	74
4.1.3.2	Después del tratamiento térmico (TT).....	77
5	CAPÍTULO II	80
5.1	SISTEMAS SiO_2 -AMINOACIDOS-Tb(NO_3) ₃ (ZONA INMISCIBLE)	80
5.1.1	<i>Análisis térmicos</i>	80
5.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	84
5.1.2.1	Antes del tratamiento térmico.....	84
5.1.2.2	Después del tratamiento térmico.....	86
5.1.3	<i>Espectroscopia PL</i>	88
6	CAPÍTULO III	91
6.1	SISTEMAS SiO_2 -AMINOACIDOS-EU/Tb(NO_3) ₃ SIN Y CON ADICIONES DE NPs DE Ag (ZONA MISCIBLE)	91
6.1.1	<i>Parte 1 Síntesis de NPs de Ag</i>	91
6.1.1.1	Espectroscopia UV-Vis	91
6.1.1.2	Dispersión Dinámica de Luz (DDL)	92
6.1.1.3	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	92
6.1.2	<i>Parte 2 Sistemas SiO_2-aminoacidos-Eu/Tb(NO_3)₃ para la emisión de luz blanca</i>	94
6.1.2.1	Espectroscopia Raman.....	95
6.1.2.2	Espectroscopia PL.....	96
6.1.2.3	Coordenadas de Cromaticidad.....	98
6.1.2.4	Colorimetría.....	98
6.1.2.5	Microscopia electrónica de barrido.....	102
7	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	109
7.1	CONCLUSIONES	109
7.2	RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	110
8	LITERATURA CITADA.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. 1. LA FORMA DE LOS ORBITALES 4F DE UN ELECTRÓN (HIDROGENOIDE) EN EL ESPACIO CARTESIANO. DE ARRIBA A ABAJO Y DE IZQUIERDA A DERECHA: $4fx(x^2 - 3y^2)$, $4fy(3y^2 - x^2)$, $4fx(x^2 - 3y^2)$, $4fxyz$, $4fz(x^2 - y^2)$, $4fyz^2$, $4fyz^2$ Y $4fz^2$ (LAS COMBINACIONES DE COORDENADAS CARTESIANAS REPRESENTAN LAS FUNCIONES ANGULARES) [34].	28
FIG. 2. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA DE IONES TRIVALENTES LANTÁNIDOS Ln^{3+} [32].	36
FIG. 3. ESTRUCTURA GENERAL DE LOS AMINOÁCIDOS [40].	37
FIG. 4. ESTRUCTURA DE LOS AMINOÁCIDOS MOSTRADOS.	41
FIG. 5. IMÁGENES DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM) DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON DIÁMETROS DE 20, 60 Y 100 NM [45].	42
FIG. 6. (IZQUIERDA) PLASMÓN DE RESONANCIA SUPERFICIAL DONDE LOS ELECTRONES LIBRES EN LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SON IMPULSADOS DENTRO LA OSCILACIÓN DEBIDO A UN INTENSO ACOPLAMIENTO CON UNA LONGITUD DE ONDA ESPECÍFICA DE LA LUZ INCIDENTE. (DERECHA) IMAGEN DE MICROSCOPÍA DE CAMPO OSCURO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA DE 60 NM [45].	43
FIG. 7. (IZQUIERDA) ESPECTROS DE EXTINCIÓN (DISPERSIÓN + ABSORCIÓN) DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA CON DIÁMETROS ENTRE 10-100 NM A CONCENTRACIONES DE MASA DE 0,02 MG/ML. (DERECHA) ESPECTROS DE EXTINCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE SAL DESESTABILIZANTE [45].	45
FIG. 8. CURVA TÉRMICA DE PESO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA [52].	47
FIG. 9. TIPOS DE CURVAS TÉRMICAS ENCONTRADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES [52].	48
FIG. 10. PROCESO ENDOTÉRMICO Y EXOTÉRMICO [52].	49
FIG. 11. TERMograma DIFERENCIAL CON PROCESOS TÉRMICOS [52].	50
FIG. 12. SEÑALES DE EXCITACIÓN PRODUCIDAS POR LA INTERACCIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES CON LOS ÁTOMOS DE LA MUESTRA.	54
FIG. 13. PROCESOS DE PÉRDIDA O GANANCIA DE ENERGÍA DE UN ELECTRÓN.	57
FIG. 14. DIAGRAMA TERNARIO TEOS-SiO ₂ -H ₂ O QUE MUESTRA LA ZONA INMISCIBLE DONDE SE REALIZARON LOS VIDRIOS [57].	59
FIG. 15. SOLUBILIDAD DE LOS AMINOÁCIDOS EN AGUA Y TEOS.	60
FIG. 16. DIAGRAMA TERNARIO QUE UBICA LA ZONA MISCIBLE [57].	62
FIG. 17. CURVAS DSC DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	66
FIG. 18. CURVAS TGA DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	66
FIG. 19. CURVAS DSC DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	67
FIG. 20. CURVAS TGA DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	67
FIG. 21. CURVAS DSC DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	68
FIG. 22. CURVAS TGA DE LAS MUESTRAS: SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 2:1 (ROJO); SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 4:1 (AZUL); SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ (NEGRO).	68
FIG. 23. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ [L-ARG-EU(NO ₃) ₃].	71
FIG. 24. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ .	71
FIG. 25. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ .	71
FIG. 26. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ .	73
FIG. 27. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-HIS-EU(NO ₃) ₃ .	73
FIG. 28. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-PRO-EU(NO ₃) ₃ .	73
FIG. 29. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS SiO ₂ -L-ARG-EU(NO ₃) ₃ COMPARADAS CON LA MUESTRA SiO ₂ -EU(NO ₃) ₃ . (EXCITACIÓN 395 NM). ANTES DEL TT.	74

FIG. 30. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-EU}(\text{NO}_3)_3$ COMPARADAS CON LA MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-EU}(\text{NO}_3)_3$. (EXCITACIÓN 395 NM).....	75
FIG. 31. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3$ COMPARADAS CON LA MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-EU}(\text{NO}_3)_3$. (EXCITACIÓN 395 NM).....	75
FIG. 32. RELACIÓN DE INTENSIDAD PARA LOS AMINOÁCIDOS L-PRO, L-HIS Y L-ARG, RESPECTIVAMENTE.	77
FIG. 33. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-GLI-EU}(\text{NO}_3)_3$	78
FIG. 34. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-EU}(\text{NO}_3)_3$	78
FIG. 35. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-EU}(\text{NO}_3)_3$	79
FIG. 36. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3$	79
FIG. 37. CURVAS DSC DE LAS MUESTRAS: $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (ROJO); $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (AZUL); $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ (NEGRO).....	81
FIG. 38. CURVAS TGA DE LAS MUESTRAS: $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (ROJO); $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (AZUL); $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ (NEGRO).....	81
FIG. 39. CURVAS DSC DE LAS MUESTRAS: $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (ROJO); $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (AZUL); $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ (NEGRO).....	82
FIG. 40. CURVAS TGA DE LAS MUESTRAS: $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (ROJO); $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (AZUL); $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (VERDE), JUNTO CON LA MATRIZ $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ (NEGRO).....	82
FIG. 41. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$	84
FIG. 42. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-Tb}(\text{NO}_3)_3$	85
FIG. 43. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$	85
FIG. 44. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$	86
FIG. 45. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-Tb}(\text{NO}_3)_3$	87
FIG. 46. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$	87
FIG. 47. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-Tb}(\text{NO}_3)_3$ COMPARADAS CON LA MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (EXCITACIÓN 395 NM).....	89
FIG. 48. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Tb}(\text{NO}_3)_3$ COMPARADAS CON LA MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (EXCITACIÓN 395 NM).....	89
FIG. 49. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Tb}(\text{NO}_3)_3$ COMPARADAS CON LA MUESTRA $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (EXCITACIÓN 395 NM).....	90
FIG. 50. EMISIÓN Tb CON COLOR VERDE.	90
FIG. 51. ESPECTRO DE EXTINCIÓN DE AGNPs CON DIÁMETRO DE 60NM.....	91
FIG. 52. A) IMAGEN TEM DE PARTÍCULAS TRIANGULARES, B) HISTOGRAMA QUE MUESTRA LA ABUNDANCIA DE DIFERENTES FORMAS (CHEN, ET AL 2002).	93
FIG. 53. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR MEB DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA A DIFERENTES AMPLIFICACIONES.....	94
FIG. 54. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ SIN NANOPARTÍCULAS.	95
FIG. 55. ESPECTROSCOPÍA RAMAN PARA LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ CON NANOPARTÍCULAS.	96
FIG. 56. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ SIN NANOPARTÍCULAS.	97
FIG. 57. ESPECTRO DE EMISIÓN PL DE LAS MUESTRAS $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ SIN NANOPARTÍCULAS.	97
FIG. 58. COORDENADAS DE CROMATICIDAD PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ A DIFERENTES CONCENTRACIONES SIN NANOPARTÍCULAS. (▲) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-3}$; (●) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-2}$; (■) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$	100
FIG. 59. COORDENADAS DE CROMATICIDAD PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON NANOPARTÍCULAS. (▲) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-3}$; (●) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-2}$; (■) $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$	100
FIG. 60. SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-EU}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ EMITIENDO LUZ BLANCA Y DE COLOR (ROJO/VERDE).	101
FIG. 61. CARACTERÍSTICAS LUMINISCENTES DE LOS AMINOÁCIDOS A 380 NM.	101
FIG. 62. MUESTRAS TOMADAS POR MEB A DIFERENTES AMPLIFICACIONES PARA LAS NP DE AG.	103
FIG. 63. MAPEO	104
FIG. 64. MAPEO SEM.	105

FIG. 65. ZONA SELECCIONADA PARA EDS.	106
FIG. 66. ESPECTRO EDS CORRESPONDIENTE A LA ZONA 203.	107
FIG. 67. AMPLIFICACIÓN EN LA ZONA DONDE APARECEN LAS BANDAS CORRESPONDIENTES A AG (ZONA 203).	107
FIG. 68. ESPECTRO EDS CORRESPONDIENTE A LA ZONA 204.	108
FIG. 69. AMPLIFICACIÓN EN LA ZONA DONDE APARECEN LAS BANDAS CORRESPONDIENTES A AG (ZONA 204).	108
FIG. 70. ESPECTRO DE EMISIÓN PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-ARG-Eu}(\text{NO}_3)_3$ SIN BACKGROUND.	112
FIG. 71. ESPECTROS DE EMISIÓN PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-HIS-Eu}(\text{NO}_3)_3$ SIN BACKGROUND.	112
FIG. 72. ESPECTROS DE EMISIÓN PARA EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-L-PRO-Eu}(\text{NO}_3)_3$ SIN BACKGROUND.	113

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS FÓSFOROS CONVENCIONALES BASADOS EN POLÍMEROS Y LOS VIDRIOS CERÁMICOS EN RELACIÓN CON LOS CRITERIOS PARA LA ILUMINACIÓN DE ESTADO SÓLIDO [4].	15
TABLA 2. LISTA DE VENTAJAS Y DESVENTAJAS PARA VARIAS RUTAS DE SÍNTESIS DE VIDRIOS CERÁMICOS [4].	16
TABLA 3. EFICIENCIA Y TIEMPO DE VIDA DE VARIAS TECNOLOGÍAS DE ILUMINACIÓN [5].	16
TABLA 4. COORDENADAS CIE, CRI Y CCT PARA FUENTES DE LUZ COMUNES [5].	17
TABLA 5. ESTRUCTURAS ELECTRÓNICAS DE LOS LANTÁNIDOS [32].	25
TABLA 6. RADIOS DE LOS LANTÁNIDOS [32].	27
TABLA 7. MULTIPLITES PERMITIDOS PARA ELECTRONES $4fN$ DE IONES LANTÁNIDOS [32].	33
TABLA 8. LISTA DE LOS 20 AMINOÁCIDOS MÁS COMUNES [41].	38
TABLA 9. CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA CADA UNO DE LOS EXPERIMENTOS.	58
TABLA 10. CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA CADA UNO DE LOS EXPERIMENTOS.	58
TABLA 11. CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA CADA UNO DE LOS EXPERIMENTOS.	59
TABLA 12. CANTIDAD DE REACTIVOS PARA LOS SISTEMAS PARA GENERACIÓN DE LUZ BLANCA.	61
TABLA 13. PÉRDIDAS DE PESO REGISTRADAS EN LAS MUESTRAS Eu $(NO_3)_3$ DESPUÉS DEL TT (80°C POR 5 H) JUNTO CON LAS PÉRDIDAS OBTENIDAS EN LOS EXPERIMENTOS TGA.	69
TABLA 14. FRECUENCIAS PARA CADA GRUPO FUNCIONAL DE ACUERDO A LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.	72
TABLA 15. BANDAS CARACTERÍSTICAS DEL Eu^{3+} Y POSICIÓN DENTRO DEL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.	76
TABLA 16. RELACIÓN DE INTENSIDAD DE LAS BANDAS $^5D_0-^7F_2/^5D_0-^7F_1$ OBSERVADA EN EL SISTEMA SiO_2 -L-PROLINA - Eu $(NO_3)_3$ EN COMPARACIÓN CON LA MUESTRA SiO_2 -Eu $(NO_3)_3$. ANTES DEL TT.	76
TABLA 17. RELACIÓN DE INTENSIDAD DE LAS BANDAS $^5D_0-^7F_2/^5D_0-^7F_1$ OBSERVADA EN EL SISTEMA SiO_2 -L-ARGININA - Eu $(NO_3)_3$ EN COMPARACIÓN CON LA MUESTRA SiO_2 -Eu $(NO_3)_3$. ANTES DEL TT.	76
TABLA 18. RELACIÓN DE INTENSIDAD DE LAS BANDAS $^5D_0-^7F_2/^5D_0-^7F_1$ OBSERVADA EN EL SISTEMA SiO_2 -L-HISTIDINA - Eu $(NO_3)_3$ EN COMPARACIÓN CON LA MUESTRA SiO_2 -Eu $(NO_3)_3$. ANTES DEL TT.	77
TABLA 19. PÉRDIDAS DE PESO REGISTRADAS EN LAS MUESTRAS Tb $(NO_3)_3$ DESPUÉS DEL TT (80°C POR 5 H) JUNTO CON LAS PÉRDIDAS OBTENIDAS EN LOS EXPERIMENTOS TGA.	83
TABLA 20. FRECUENCIAS PARA CADA GRUPO FUNCIONAL DE ACUERDO A LA ESPECTROSCOPIA RAMAN.	88
TABLA 21. RESULTADOS DE DLD PARA LAS MUESTRAS DE AgNPs.	92
TABLA 22. COORDENADAS DE CROMATICIDAD "X" Y "Y" PARA EL SISTEMA SiO_2 -L-PRO-Eu $(NO_3)_3$ -Tb $(NO_3)_3$	98

RESUMEN

El presente proyecto de investigación estuvo dirigido a la obtención de nuevos materiales híbridos luminiscentes formados a partir de una matriz inorgánica (SiO_2) combinada con una parte orgánica (aminoácidos), a la cual se le dopó con tierras raras (TR) y nanopartículas (NPs) de Ag. Se puso énfasis en primer lugar al estudio de las propiedades luminiscentes de estos sistemas híbridos con y sin NPs, para luego analizar su resistencia al ambiente y su estabilidad estructural. Dentro de este trabajo se realizaron las técnicas de caracterización, para el sistema híbrido luminiscente, de análisis térmicos (DSC-TGA), espectroscopía Raman y espectroscopía fotoluminiscente. Mientras que para las nanopartículas de plata se caracterizaron por dispersión dinámica de Luz, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis. Los resultados de los espectros de emisión fotoluminiscentes muestran cambios en la banda $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, la cual se modifica con la adición de los aminoácidos haciendo dicha banda más intensa. Además, los análisis térmicos manifiestan que el material es estable a temperatura de 80°C . Finalmente se agregaron nanopartículas de plata de 60 nm aproximadamente al sistema híbrido, dando como resultado una modificación en la banda correspondiente a la sílice dentro de los espectros de emisión con nanopartículas.

SUMMARY

The present research project was aimed to obtain new luminescent hybrid materials formed from an inorganic matrix (SiO_2) combined with an organic part (amino acid), which was doped with rare-earths elements and silver nanoparticles. First, it was emphasized the study of the luminescent properties of these hybrid systems with and without nanoparticles, to analyze its resistance to the environment and its structural stability. Within this work characterization techniques were performed, for the luminescent hybrid system, such techniques include thermal analysis (DSC-TGA), Raman spectroscopy and photoluminescent spectroscopy. While for the silver nanoparticles they were characterized by dynamic dispersion of Light, scanning electron microscopy and spectroscopy UV-Vis. The results of the photoluminescent emission spectra show changes in the band $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$, which is modified with the addition of the aminoacids making this band more intense. In addition, thermal analyzes show that the material is stable at the temperature of 80°C . Finally, silver nanoparticles of 60nm were added to the hybrid system resulting in a modification in the band corresponding to the silica within the emission spectra with nanoparticles.

1. Introducción

Los materiales orgánicos que tienen como característica la emisión de luz de determinadas longitudes de onda (λ) han llamado la atención en estos últimos años [1]–[5]. Lo anterior es debido a que estos materiales son componentes claves en la fabricación de dispositivos de iluminación y visualización, los cuales, son basados en lo que se conoce como en diodos emisores de luz orgánicos (OLED) [6]–[8]. De particular interés es la fabricación de dispositivos que emitan luz blanca [6], [9] ya que a partir de ésta se puede obtener cualquier color deseado, es decir, la luz blanca es la síntesis de todos los colores. Es bien sabido que es posible diseñar OLEDs a partir de materiales que emiten simultáneamente en luz con λ en el rojo, verde y azul [3], [10], [11]. No solo es importante la emisión de luz en las regiones del espectro visible antes mencionadas, también lo es en la proporción de intensidades que cubren cada una de estas regiones. Además, para diseñar materiales emisores de luz blanca se requiere de hacer un análisis de los efectos que tendrán los fenómenos de transferencia de energía. Esto no es una tarea sencilla, ya que entre más complejo es un sistema, por ejemplo, materiales orgánicos o híbridos, los procesos electrónicos son afectados en gran medida por interacciones intermoleculares y coordinación metal-orgánica. Debido a lo anterior, se han realizado un gran número de investigaciones para entender estos procesos, lo que ha traído avances considerables en el diseño de nuevas fuentes emisoras de luz blanca orgánicas [12]–[14].

El ser humano tiene una visión biológica que se ajusta al espectro visible con un umbral de una longitud de onda de 390-700 nm, la cual le permite observar y distinguir cualquier conjunto de colores dentro de esta región, necesitando para ello la luz blanca. De manera general, en el diseño de estos dispositivos, la luz blanca es considerada como la composición óptima de los tres colores primarios, rojo, verde y azul [1], [2], [4].

En el año 1931 la Comisión Internacional de Iluminación (CIE, por sus siglas en francés) estableció un sistema colorimétrico estándar, el cual denominó como CIE 1931[2]. Este sistema es el más utilizado hasta el momento. Según la comisión, todos los colores que se generan en el espectro visible pueden ser representados por dos coordenadas (x , y) denominadas coordenadas de color. La luz blanca tiene las coordenadas (0.33, 0.33) y es posible llegar a ellas variando la proporción de los colores primarios.

Los materiales que son fuentes de iluminación orgánicos se han utilizado en el campo de la iluminación artificial, para construir sistemas de visualización y como herramientas bio-médicas fluorescentes. Por lo general los materiales orgánicos son preferidos por encima de los materiales inorgánicos, puesto que tienen mayor facilidad de manejo, un costo económico bajo, son poco tóxicos y tienen mayor flexibilidad de manufactura [15], [16]. La iluminación representa alrededor de un 20% del consumo de energía en todo el mundo [3], por tal motivo los dispositivos de iluminación que son elaborados con materiales orgánicos, entre ellos los OLED, están recibiendo mayor atención en las últimas décadas, lo que también ha impulsado la demanda de diodos emisores de luz blanca orgánicos (WOLED) [13], [17], [18]. En la mayoría de los casos los emisores de luz blanca son elaborados por combinaciones individuales de luminiscencia RGB (por sus siglas en inglés RGB; Red, Green, Blue).

Otra de las grandes bondades que tiene la iluminación de estado sólido es que es un sistema respetuoso al medio ambiente, con energía más eficiente, y tecnología verde. Esto es debido a que la iluminación es obtenida a través de semiconductores LEDs, OLEDs o polímeros emisores de luz (LEPs, por sus siglas en inglés). Los dispositivos fabricados con estos materiales tienen potencial de sustituir las fuentes de iluminación incandescentes y fluorescentes convencionales [1], [3]. Los avances en esta área, muestran un futuro brillante para la aplicación de dispositivos de iluminación de estado sólido, estas aplicaciones van desde el hogar hasta aplicaciones comerciales de gran escala, lo que podrá traer consumos de energía más bajos y además con un costo de mantenimiento reducido. Existen muchas líneas de investigación que se están desarrollando en torno a materiales amigables con el medio ambiente para la emisión de luz en la región requerida el espectro visible [5], [8], [19].

El principal objetivo al diseñar nuevos sistemas de iluminación basados en tecnologías WOLED, es reemplazar las lámparas incandescentes tradicionales y las lámparas fluorescentes [20]. Por lo tanto, los WOLED deben tener propiedades superiores en todos los aspectos a las iluminaciones tradicionales, como lo son: alta eficiencia luminosa, buena temperatura de color, alto índice de representación cromática y fiabilidad a largo plazo [13].

La Tabla 1 compara las propiedades de los fósforos basados en polímeros convencionales y los vidrios cerámicos transparentes, tomando el criterio para la iluminación de estado sólido. Como

lo dice la tabla, las ventajas de los vidrios cerámicos son mayores comparadas con los polímeros. Además, estas ventajas de los vidrios cerámicos para la iluminación de estado sólido son importantes, debido a que tener una estabilidad térmica y química en el material puede ser idóneo para futuras aplicaciones, lo que lo convierte en un buen elemento. El inconveniente de estos materiales es el costo relativamente alto y la alta temperatura de fabricación. Sin embargo, si comparamos las desventajas con las ventajas, estas últimas son más significativas debido a que tienen que ver con la calidad del material.

Tabla 1. Comparación de las propiedades de los fósforos convencionales basados en polímeros y los vidrios cerámicos en relación con los criterios para la iluminación de estado sólido [4].

	Polímeros.	Vidrios Cerámicos.
PROS	Baja temperatura de fabricación	Alta estabilidad térmica, química y fotónica
	Bajo costo	Alta transparencia
	Comercializable	Alta temperatura de transición vítrea
		Alto módulo de Young
		Coefficiente de expansión térmico bajo
		Alta conductividad térmica
CONTRAS	Baja estabilidad térmica, química, fotónica	Alta temperatura de fabricación
	Baja temperatura de transición vítrea	Costo relativamente alto
	Bajo módulo de Young	Comercialización no demostrada
	Coefficiente de expansión térmica alto	
	Baja conductividad térmica	
	Opaco	

La Tabla 2 muestra las ventajas y desventajas de algunas técnicas de síntesis de vidrios y cerámicos incluyendo cristalización vítrea, co-sinterización a baja temperatura y sol-gel.

Entre las ventajas que se muestran para la técnica de sol-gel, encontramos una temperatura de procesamiento baja, control de composición más fácil y mejor homogeneidad del producto [21], [22]. Con estas ventajas se pueden obtener varias composiciones, entre ellas, vidrios, y como se mencionó, una de las más importantes ventajas de este método es la alta homogeneidad en los materiales que se obtienen comparado con otros métodos, en general, el proceso sol-gel tiene características esenciales para la elaboración de vidrios cerámicos. Por otro lado, algunas de las desventajas que tiene este sistema son los altos costos de algunos precursores y en ocasiones los largos procesos de síntesis. En los últimos tiempos, el proceso sol-gel ha sido muy utilizado para la fabricación de materiales con varias aplicaciones tecnológicas en función de su composición y propiedades.

Tabla 2. Lista de ventajas y desventajas para varias rutas de síntesis de vidrios cerámicos [4].

Ruta de síntesis	Ventajas	Desventajas
Cristalización vítrea	Conveniente	Modificación por la composición incierta del vidrio, debido a la evaporación parcial de algunos componentes durante la temperatura de fusión alta
	Bajo costo	Se requiere un control preciso de las condiciones de cristalización para realizar la precipitación de fases especiales y la partición de activadores dentro del cristal
	Varias fases y estructuras se pueden ser alcanzadas por el diseño apropiado de la composición y cristalización del vidrio.	
Co sinterización a baja temperatura	Temperatura de sinterización más baja	Alto estándar para el vidrio.
	Varios polvos de fósforos comerciales pueden ser adaptados para mezclarse con vidrios	Fácil degradación de los fósforos por fusión de vidrio
	No se requiere de un control de cristalización	
Sol-gel	Temperatura de procesamiento más baja	Estabilidad mecánica/química pobre
	Control de composición más fácil	Los grupos residuales carbonos/hidroxilos tienen impactos adversos en las propiedades ópticas
	Mejor homogeneidad química del producto	Se requieren condiciones para el control de cristalización para realizar la precipitación de fases especiales y la partición de activadores dentro del cristal

La Tabla 3 nos muestra la eficiencia y tiempo de vida de varias tecnologías de iluminación. Los OLEDs blancos se encuentran en un rango bastante aceptable, que está por encima de la mayoría de las tecnologías de iluminación tradicionales y con una eficiencia que compite con las lámparas fluorescentes, lo cual hace de los OLEDs blancos una tecnología innovadora y notable.

Tabla 3. Eficiencia y tiempo de vida de varias tecnologías de iluminación [5].

Tecnología	Tiempo de vida (h)	Eficiencia (lumen/W)
Lámparas incandescentes	750-1500	12-18
Lámparas de halógeno	2000-4000	16-29
Lámparas fluorescentes lineales	20,000	80-100
Lámparas fluorescentes compactas	6000-10,000	60-70
OLEDs blancos.	10000	64

1.1. *OLED: el futuro de la iluminación.*

Los diodos emisores de luz orgánicos son considerados como candidatos poderosos porque son fuentes de iluminación de áreas, los cuales pueden ser manejados en voltajes tan bajos como algunos volts[1]. Además, no contienen mercurio el cual es dañino al cuerpo humano y al medio ambiente. La luz blanca es obtenida por el uso de materiales emisores de luz azul, verde y roja. Los OLEDs producen luz de una manera similar a la forma que lo hacen los LEDs y ellos emiten luz por medio de longitudes de onda del visible, ultravioleta e infrarrojas, con un brillo muy alto y tienen el potencial para soluciones energéticamente eficientes [5].

La Tabla 4 muestra las coordenadas CIE y otras características para las fuentes de luz comunes. Dentro de esta tabla se ve que las coordenadas CIE para “x” y “y” relativas a los WOLED son (0.33, 0.36) mientras que las otras fuentes de luz están más alejadas de lo que son las coordenadas para la luz blanca, es decir, cuando tenemos (0.33, 0.33). También se muestran, en la tabla 4, los datos para CRI (Representación del índice del color, por sus siglas en inglés), el cual intenta cuantificar que tan diferente se muestra un set de colores de prueba cuando es iluminado por la fuente comparado a cuando el mismo set de colores de prueba es iluminados por el estándar de iluminación con la misma representación del índice de color. Por otra parte el CCT (correlación de temperatura del color, por sus siglas en ingles), la temperatura de color es la temperatura absoluta en Kelvin en la cual una radiación de cuerpo negro debe ser operada para tener una cromaticidad igual a la fuente de luz.

Tabla 4. Coordenadas CIE, CRI y CCT para fuentes de luz comunes [5].

Fuente de Iluminación	Coordenadas CIE	CRI	CCT (K)
Lámparas incandescentes	(0.44, 0.40)	100	2854
Lámparas de halógeno tungsteno	(0.44, 0.40)	100	2856
Lámparas fluorescentes blanca	(0.37, 0.36)	89	4080
Lámpara de sodio	(0.51, 0.41)	24	2100
Luz de día	(0.31, 0.32)	90	6500
WOLED	(0.33, 0.36)	92	5410

1.2 *Materiales RGB y dispositivos OLED para iluminación de estado sólido.*

Los OLEDs blancos ofrecen oportunidades innovadoras en la iluminación de estado sólido y desempeñan un papel importante en la reducción de consumo de energía global. El desarrollo de

nuevos materiales para OLED con una estabilidad de color mejorada y las propiedades de transporte de carga balanceadas es un reto importante. Lo principal es la fabricación de dispositivos de grandes áreas y el desarrollo de tecnologías de manufactura de bajo costo [23], [24].

Las TR juegan un rol vital en los materiales y dispositivos emisores de luz roja. Estos complejos son los más populares y son los compuestos de coordinación de TR mas investigados, parcialmente debido al hecho de que estos complejos están disponibles comercialmente y la síntesis de los complejos de TR es relativamente fácil [25]. Los complejos de TR exhiben alta eficiencia junto con un estrecho espectro de emisiones [26].

El ion Eu^{3+} tiene una emisión aguda y sus complejos son utilizados en OLEDs como un emisor de color rojo[25]. Se pueden sintetizar complejos luminiscentes eficientes y brillantes a través de la selección de los ligandos adecuados y la introducción de otro ion metálico dentro de los complejos [26], [27].

La mejora luminiscente de complejos de Eu^{3+} ha sido observada con el uso de ligandos orgánicos como el Itrio, Gadolinio, Lutecio y Terbio en soluciones micelares, teniendo la misma concentración para cada componente. Considerando estos factores y debido a que los elementos Y^{3+} , Tb^{3+} predominantemente juegan un rol para mejorar la luminiscencia en una solución micelar. Ha sido discutido que la eficiencia, una luminiscencia más brillante y los complejos económicos pueden ser obtenidos por la introducción de otro ion metálico dentro del complejo [5].

Los complejos metálicos de TR además de presentar emisiones de línea extremadamente estrechas, ellos tienen altas eficiencias cuánticas internas, las cuales, son características adecuadas para utilizarlos como materiales de emisión en OLEDs. Estos complejos son ampliamente utilizados en catodoluminiscencia (CL), fabricación de láseres y lámparas, debido a que como ya se dijo, su fotoluminiscencia (PL, por sus siglas en inglés) muestra altas eficiencias cuánticas y líneas de espectro muy agudas [3].

Fu et al., (1999) sintetizaron y estudiaron las propiedades luminiscentes de los complejos ternarios de Europio con ligandos de tenoiltrifluoroacetona (TTA) y fenantrolina (Phen) incorporados dentro de una matriz polimérica de SiO_2 por el método sol-gel. En esta investigación

se encontró que el tiempo de vida de los iones de TR de Eu^{3+} en una matriz gel SiO_2/PVB dopada con $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ es más largo que en polvos puros de $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ y solvatado en una solución de etanol (EtOH) $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ [28].

Por otra parte, Lee et al., (2006) sintetizaron nanopartículas (NPs) que contenían Eu utilizando un método de solución ultra diluida. El tamaño de las NPs con Eu fue de 30-150 nm y estas fueron solubles en solventes orgánicos comunes. Un estudio de la dependencia de la intensidad de emisión de NPs con Eu mostró que la intensidad de emisión se incrementó de manera lineal con la concentración de europio. Además, no se observó el fenómeno de “quenching” [29].

Entre los tres colores primarios RGB, los protocolos sintéticos y los métodos de fabricación de fósforos verde y rojo cumplen los requisitos necesarios [4]. Por el contrario, el diseño y la fabricación de fósforo azul y su dispositivo es todavía un reto continuo y por lo tanto, también lo es la investigación de materiales emisores de luz azul y dispositivos que puedan ser fabricados con estos materiales [2].

Diferenciando de los otros colores, la emisión de luz blanca de los OLEDs tiene la ventaja de poder ser utilizada como luz de fondo en los LCDs (Liquid Crystal Display, por sus siglas en inglés) para producir pantallas de color completo. Los materiales utilizados para fabricar estos dispositivos incluyen polímeros conjugados, complejos metálicos y muestras orgánicas [19]. Se ha diseñado un gran número de dispositivos en los cuales la emisión de luz blanca es debida a una banda ancha que cubre prácticamente toda la región visible [1], [30].

Kido et al., (2003) utilizaron complejos de Tb^{3+} y Eu^{3+} para hacer multicapas de OLEDs blancas con complejos binucleares $\text{Eu}(\text{aca})_3\text{Phen}$ como la capa emisora. Estos dispositivos emiten luz blanca brillante con más uniformidad y más eficiencia energética que la emitida por las fuentes fluorescentes [11]

Dentro la revisión bibliográfica que se llevó a cabo, no se encontraron reportes sobre la utilización de sistemas híbridos de SiO_2 -aminoácidos para doparse con tierras raras. Al adicionar aminoácidos al sistema SiO_2 dopado con tierras raras, se espera una modificación en las bandas de luminiscencia de los lantánidos, es decir, una alteración en las propiedades luminiscentes, que se

sabe son características principales de estos materiales conocidos también como tierras raras. Debido a estas razones, surge la idea de investigar en esta área de materiales. Y por lo cual, se realizó el presente estudio en base a la literatura y publicaciones encontradas.

Justificación

Existe la necesidad de diseñar nuevos materiales con propiedades luminiscentes únicas para satisfacer las demandas de las nuevas tecnologías. Lo anterior ha dado lugar a una constante búsqueda de estos nuevos materiales a través del dopaje en diferentes concentraciones de TR y NPs. Sin embargo, de nuestro conocimiento, no existe en la literatura algún trabajo enfocado en alterar las propiedades de estos sistemas formando matrices híbridas de SiO₂ combinado con aminoácidos. Se espera que las adiciones de aminoácidos generen una coordinación diferente para los iones de TR originada por la afinidad de estos por los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato. Con lo anterior se espera alterar la respuesta luminiscente de las TR en estos sistemas y eventualmente generar un material híbrido capaz de emitir luz blanca.

Hipótesis

Es posible alterar la respuesta luminiscente de iones de TR a través del diseño de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos con la adición de NPs. Se espera que los cambios en las propiedades luminiscentes sean debidos en primer lugar a las interacciones entre los iones de TR con los grupos carboxilato de los aminoácidos y en segundo lugar a la interacción de la luz con las NPs de Ag.

Objetivo general

Obtener materiales con propiedades luminiscentes únicas para la generación de luz blanca a través del diseño y síntesis de materiales híbridos SiO₂-aminoácidos con adiciones de tierras raras y nanopartículas

Objetivos particulares

1. Obtener matrices híbridadas estables de SiO₂ combinado con diferentes aminoácidos mediante la técnica de sol-gel.
2. Fabricar materiales luminiscentes mediante la adición de TR a las matrices híbridadas.
3. Preparar matrices híbridadas con distintas proporciones de tierras raras y aminoácidos.
4. Analizar la estabilidad térmica de los sistemas preparados.
5. Encontrar la relación estructura-propiedades luminiscentes en estos sistemas.

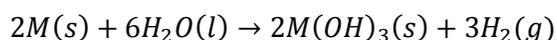
2. Marco Teórico

2.1 LANTÁNIDOS

2.1.1 Introducción

Los elementos del lantano al iterbio se conocen como lantánidos, estos elementos corresponden al llenado del conjunto de orbitales 4f. Sin embargo, otros tres elementos también se consideran como parte del mismo conjunto: los elementos del grupo 3; escandio e itrio. Podemos usar el término “metales de tierras raras” para referirnos colectivamente a los elementos lantánidos y del grupo 3. Sin embargo, el término tierra rara en sí es engañoso, porque muchos de estos elementos son relativamente comunes. Por ejemplo, el cerio es tan abundante como el cobre. También existe desacuerdo entre los químicos acerca de cuál grupo de elementos constituye realmente a los lantánidos. Algunos dicen que, del cerio al lutecio, mientras que otros afirman que del lantano al iterbio [31].

Los metales mismos son todos blandos y moderadamente densos (unos 7g cm^{-3}); tienen puntos de fusión cercanos a los 1000°C y puntos de ebullición cercanos a los 3000°C . Químicamente, los metales tienen una reactividad similar a la de los elementos alcalinotérreos. Por ejemplo, todos reaccionan con agua para dar el hidróxido del metal e hidrógeno gaseoso: [26], [31], [32]



La similitud de todos estos elementos se debe en parte a que los electrones 4f no participan en los enlaces. Así, el llenado progresivo de estos orbitales al avanzar por la fila no tiene ningún efecto sobre la química de los elementos. Como se sabe, el estado de oxidación común de todos los elementos es +3; por ejemplo, todos forman óxidos del tipo M_2O_3 , donde M es el ion metálico.

Los radios de los iones +3 disminuyen continuamente desde 1.17 \AA para el lantano hasta 1 \AA para el lutecio. Puesto que los orbitales f no apantallan de forma eficaz los electrones 5s y 5p exteriores, el aumento en la carga nuclear hace que disminuya el tamaño de los iones. Estos iones tan grandes tienen un número de coordinación alto. Por ejemplo, el ion de lantano en $[La(OH_2)_9]^{3+}$ [26], [32]

Sólo el cerio tiene un segundo estado de oxidación común, que es +4 y corresponde a la configuración de kernel de gas noble [Xe]. Este estado de oxidación es muy oxidante; los compuestos de cerio (IV) se pueden usar en titulaciones redox, a menudo en forma de hexanitratocerato (IV) de amonio, $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. En virtud de su utilidad en reacciones redox, éste es el único compuesto de las tierras raras que se encuentra comúnmente en los laboratorios de química [31].

Los cationes trivalentes de muchos de los lantánidos son coloridos, por lo regular verdes, rosados y amarillos. Estos colores son el resultado de transiciones electrónicas entre los orbitales f. A diferencia de los espectros de los iones de metales de transición, los espectros de los lantánidos no muestran variaciones importantes para los diferentes ligantes. Además, las absorciones son en longitudes de onda muy precisas, a diferencia de las anchas bandas de absorción de los iones de los metales de transición. Los óxidos mixtos de neodimio y praseodimio absorben una buena parte de la gama amarilla, y esta mezcla de color rosado-café a veces se usa como filtro en gafas para el sol, porque el ojo humano es más sensible a la parte amarilla del espectro [33].

Los metales de las tierras raras tienen pocos usos, y su producción anual asciende a cerca de 20 000 toneladas. Casi todos los metales se usan como aditivos en aceros de aplicación especial. Sin embargo, hay otro uso que coloca compuestos de lantánidos en casi todos los hogares: las sustancias fosforescentes que recubren el interior de los cinescopios de los televisores a color. El choque de electrones contra ciertos compuestos mixtos de lantánidos tiene como resultado la emisión de luz visible dentro de un intervalo estrecho de longitudes de onda. La superficie interior de un cinescopio (y del monitor a color de una computadora) [33].

2.1.2 Estructuras electrónicas; estados de oxidación

La posición de los elementos lantánidos en la clasificación periódica y las estructuras electrónicas se muestran en la Tabla 5, conjuntamente con las configuraciones electrónicas de los diversos iones lantánidos conocidos. No todas estas configuraciones electrónicas se conocen con absoluta certeza, debido a la gran complejidad de los espectros y a la consiguiente dificultad de su análisis.

Tabla 5. Estructuras electrónicas de los lantánidos [32].

Z	Símbolo	Nombre del elemento	Configuración electrónica en el estado fundamental			
			Ln	Ln ²⁺	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺
57	La	Lantano	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	[Xe] 5d ¹	[Xe] 4f ⁰	
58	Ce	Cerio	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	[Xe] 4f ⁰
59	Pr	Praseodimio	[Xe] 6s ² 4f ³	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹
60	Nd	Neodimio	[Xe] 6s ² 4f ⁴	[Xe] 4f ⁴	[Xe] 4f ³	
61	Pm	Prometio	[Xe] 6s ² 4f ⁵	[Xe] 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴	
62	Sm	Samario	[Xe] 6s ² 4f ⁶	[Xe] 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵	
63	Eu	Europio	[Xe] 6s ² 4f ⁷	[Xe] 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶	
64	Gd	Gadolinio	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷	
65	Tb	Terbio	[Xe] 6s ² 4f ⁹	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷
66	Dy	Disprobio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	[Xe] 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
67	Ho	Holmio	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰	
68	Er	Erbio	[Xe] 6s ² 4f ¹²	[Xe] 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹	
69	Tm	Tulio	[Xe] 6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²	
70	Yb	Yterbio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³	
71	Lu	Lutecio	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴	

Todos los lantánidos y además el Sc y el Y, cuyas estructuras atómicas son [Ar] 3d⁴s² y [Kr] 4d⁵s², respectivamente, forman iones M³⁺. Varios lantánidos poseen, además, otros estados de oxidación, pero estos son siempre menos estables que la valencia característica del grupo. La aparición de los estados de oxidación +2 y +4 puede relacionarse en cierta medida con las estructuras electrónicas, si se admite que las capas f vacías, semicompletas y completas poseen una estabilidad especial, como ocurre también, pero en menor medida, en la serie de transición (especialmente Mn²⁺) y con los potenciales de ionización de los elementos del primer periodo corto. Así, Sc, Y y La solo forman los iones M³⁺ porque al perder tres electrones quedan con una configuración de gas noble. El lutecio y el gadolinio solo forman iones tripositivos porque estos poseen las configuraciones estables 4f¹⁴ y 4f⁷ respectivamente. En estos cinco casos, la eliminación de menos de tres electrones por medios químicos no tiene lugar, porque los iones M²⁺ y M⁺ serían mucho más grandes que los iones M³⁺. La energía que se ahorra en la ionización sería en consecuencia menor que las energías reticulares o de hidratación adicionales de las sales de los pequeños iones M³⁺, en comparación con las energías reticulares y de hidratación de los iones M²⁺ o M⁺ [32].

Los iones di y tetrapositivos más estables son formados por los elementos que, al hacerlo, adquieren las configuraciones f^0 , f^7 y f^{14} . El cerio y el terbio, por ejemplo, adquieren respectivamente las configuraciones f^0 y f^7 pasando al estado de oxidación IV, mientras que el europio y el iterbio poseen configuraciones f^7 y f^{14} , respectivamente, en el estado de oxidación II. Estos hechos parecen apoyar la idea de que la “estabilidad especial” de las configuraciones f^0 , f^7 y f^{14} tiene importancia en la determinación de los estados de oxidación diferentes de III, en el caso de los lantánidos. El argumento pierde valor, sin embargo, si se considera que el samario y el tulio forman especies que contienen M^{2+} cuyas configuraciones electrónicas son f^6 y f^{13} , pero no dan iones M^+ , mientras que el praseodimio y el neodimio dan iones M^{4+} con configuraciones f^1 y f^2 pero no son especies penta o hexavalentes. Se admite que los estados Sm^2 y especialmente Tm^2 , Pr^4 y Nd^4 son sumamente inestables, pero la idea de que la estabilidad resulte favorecida por la sola aproximación a una configuración f^0 , f^7 y f^{14} , aun cuando esta configuración no sea alcanzada, es de muy dudosa validez. La existencia del Nd^{2+} , f^4 y la evidencia a favor de la existencia de Pm^{2+} y Ce^{2+} en retículos cristalinos, proporciona evidencia muy demostrativa para pensar que, si bien la estabilidad especial de los estados f^0 , f^7 y f^{14} puede constituir uno de los factores, debe haber en la determinación de los estados de oxidación otros factores termodinámicos y cinéticos de igual o mayor importancia [26].

2.1.3 La contracción de los lantánidos

La contracción de los lantánidos tiene algunos efectos importantes sobre sus propiedades. Este efecto consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico. En consecuencia, el lantano posee el mayor radio y el lutecio el menor, como puede verse en la Tabla 6. Obsérvese que el radio del La^{3+} es aproximadamente 0.18 Å mayor que del Y^{3+} , de modo que si no interviniesen los catorce elementos lantánidos se podría haber esperado que el Hf^{4+} tuviese un radio de unos ~0.2 Å mayor que el de Zr^{4+} . Lo que ocurre en realidad es que la contracción de los lantánidos, que es de 0.21 Å, elimina completamente este aumento y hace que los radios iónicos de Hf^{4+} y Zr^{4+} resulten casi idénticos.

La causa de la contracción de los lantánidos es la misma que determina la contracción menos espectacular en la serie de transición del bloque d, a saber, la protección imperfecta de un electrón por parte de otro perteneciente a la misma subcapa. A medida que progresamos en la serie de los elementos de transición, la carga nuclear y el número de electrones 4f aumenta en una unidad, al pasar de un elemento al que le sigue. La protección que un electrón 4f recibe de parte de otro es

muy precaria (mucho más imperfecta que en el caso de los electrones d), lo cual es debido a la forma de los orbitales, de modo que la carga nuclear efectiva que actúa sobre cada electrón 4f adicional aumenta paso a paso, determinando una disminución del tamaño de toda la capa 4fⁿ. La acumulación de estas contracciones sucesivas conforma la contracción total [32].

Tabla 6. Radios de los lantánidos [32].

Lantánido	Radio/ Å	
	Ln	Ln ³⁺
Lantano	188	1.16
Cerio	183	1.14
Praseodimio	182	1.13
Neodimio	181	1.11
Prometio	181	1.09
Samario	180	1.08
Europio	199	1.07
Gadolinio	180	1.05
Terbio	178	1.04
Disproseo	177	1.03
Holmio	176	1.02
Erbio	175	1.00
Tulio	174	99
Iterbio	194	99
Lutecio	173	98

Debe hacerse notar que la contracción no es del todo regular, las contracciones mayores se observan al agregar los primeros electrones f, también parece haber una disminución mayor después de f⁷, o sea entre Tb y Gd. Algunas propiedades químicas de los compuestos de los lantánidos exhiben las correspondientes desviaciones de las regularidades debidas al tamaño de los iones. Se encuentra, por ejemplo, una discontinuidad en el comportamiento durante la elución por intercambio iónico entre el Gd y el Tb. También se encuentran variaciones en las constantes de distribución al llegar al Gd, cuando se estudia la extracción de los lantánidos en tetracloruro de carbono. También se ha observado un efecto de capa semi-llena en las estabilidades de los complejos de los lantánidos con ácido etildiaminotetracético.

2.1.4 Orbitales f y estados de oxidación

Para un orbital f los números cuánticos son $n = 4$, $l = 3$ y $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$; un conjunto de orbitales f está degenerado siete veces. Los orbitales f son “ungerade”. Un conjunto de orbitales f se puede representar de más de una manera. Se utiliza normalmente el conjunto cúbico y se relaciona fácilmente con el campo ligando tetraédrico, octaédrico y cúbico. El conjunto cúbico comprende los orbitales atómicos $fx^3, fy^3, fz^3, fxyz, fz(x^2-y^2), fy(z^2-x^2)$ y $fx(z^2-y^2)$ en la Figura 1 se muestra cómo se relaciona la dirección de los lóbulos del orbital atómico $fxyz$ con los vértices de un cubo [32].

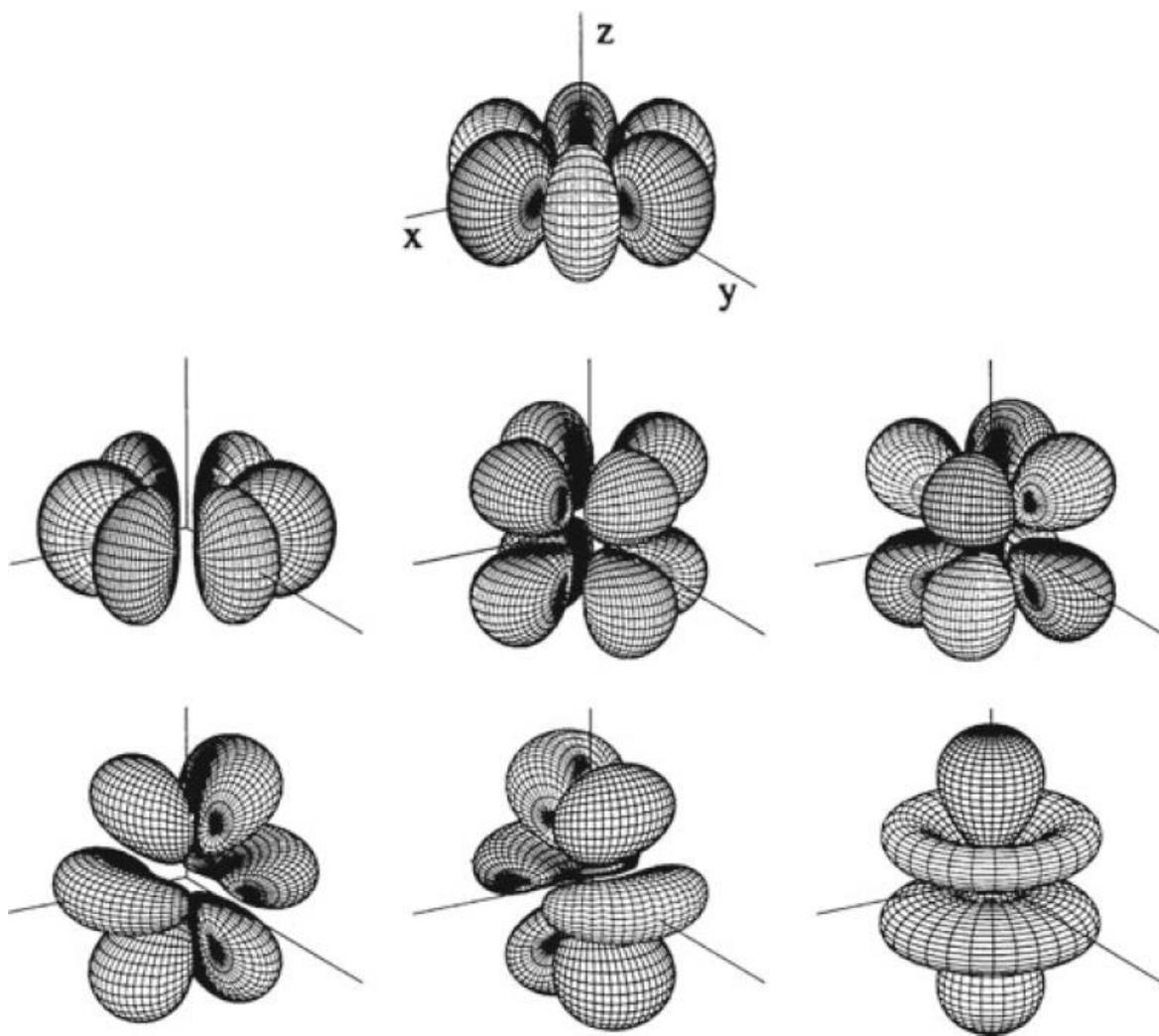


Fig. 1. La forma de los orbitales 4f de un electrón (hidrogenoide) en el espacio cartesiano. De arriba a abajo y de izquierda a derecha: $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{y(3y^2-x^2)}$, $4f_{x(x^2-3y^2)}$, $4f_{xyz}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$, $4f_{xz^2}$, $4f_{yz^2}$ y $4f_{z^2}$ (las combinaciones de coordenadas cartesianas representan las funciones angulares) [34].

La capa de valencia de un elemento lantánido contiene orbitales atómicos 4f. La configuración electrónica en el estado fundamental de los elementos del bloque f se muestra en la Tabla 5. Un orbital atómico 4f no tiene ningún nodo radial, mientras que un orbital atómico 5f tiene un nodo radial. Una diferencia crucial entre los orbitales 4f y 5f es el hecho de que los orbitales atómicos 4f están muy ocultos y los electrones 4f no están disponibles para el enlace covalente. Normalmente, tampoco es posible, desde el punto de vista energético, la ionización más allá del ion M^{3+} y esto conduce a un estado de oxidación característico de +3 en toda la fila desde La hasta Lu. Los elementos La a Lu se caracterizan por un estado de oxidación +3 y su química es fundamentalmente la del ion Ln^{3+} [26].

2.1.5 Entidad de coordinación

Una entidad de coordinación se compone de un átomo central, generalmente un metal, al que están unidos un conjunto ordenado de otros átomos o grupos de átomos, cada uno de los cuales se llama ligando. Clásicamente, se decía que un ligando satisfacía o una valencia primaria o una secundaria del átomo central, y la suma de esas valencias (a menudo igual al número de ligandos) se llamó número de coordinación. En las formulas, la entidad de coordinación se encierra entre corchetes, esté o no cargada [35], [36].

Átomo central. El átomo central, en una entidad de coordinación, es el átomo que se une con otros átomos o grupos de átomos (ligandos), ocupando así una posición central en dicha entidad.

Ligandos. Los ligandos son los átomos o grupos de átomos unidos al átomo central. La raíz de esta palabra se convierte a veces a otras formas, como ligar, con el significado de coordinarse como ligando, y los participios derivados, ligante y ligado; en otros, se emplean preferentemente términos referidos al tipo de enlace, tales como coordinarse, coordinante y coordinado.

Quelación. La quelación implica la coordinación de un mismo ligando al mismo átomo central mediante más de un par electrónico sigma. El número de tales grupos dadores de un mismo ligando quelato se indica con los adjetivos didentado, tridentado, tetradentado, pentadentado, etc. El número de grupos dadores de un determinado ligando, unidos al mismo átomo central, se llama denticidad.

Casi desde el comienzo de la química de coordinación se supo que muchas moléculas o iones polifuncionales son capaces de usar simultáneamente más de un átomo para unirse al átomo central. La molécula 1,2-etilendiamina libre es difuncional mientras que, por ejemplo, la de N,N'-bis(2-aminoetil)1,2-etilendiamina es tetrafuncional. Cada una de ellas puede usar todos sus grupos funcionales simultáneamente para coordinarse a un único ion metálico. Cuando esto ocurre, se forman estructuras cíclicas llamadas anillos quelato y este proceso de coordinación simultánea se denomina quelación [35], [36].

2.1.6 *Numero de oxidación*

El número de oxidación de un átomo central en un compuesto de coordinación se define como la carga que tendría si retiraran todos los ligandos junto con los pares electrónicos que compartían con dicho átomo central. Se representa con un número romano.

El tratamiento general y sistemático del número de oxidación se deduce de la aplicación de la definición clásica el número de coordinación. Debe recalcar que el número de oxidación es un índice derivado de una serie de reglas, formales y simples, y no es un indicador directo de la distribución electrónica. En algunos casos, el formalismo no da un número de oxidación aceptable para el átomo central. En tales casos ambiguos, se prefiere indicar la carga neta de la entidad de coordinación.

2.1.7 *Luminiscencia de los complejos lantánidos*

La irradiación con luz UV de muchos complejos Ln^{3+} provoca su fluorescencia. En algunas especies se necesitan temperaturas bajas para observar este fenómeno. La fluorescencia lleva al uso de los lantánidos en fósforos para televisión y luces fluorescentes. El origen de la fluorescencia son las transiciones $4f-4f$; no son posibles las transiciones para f^0 , f^7 y f^9 (prohibidas por espín). La irradiación produce Ln^{3+} en un estado excitado que pasa al estado fundamental con emisión de energía (observada como fluorescencia) o por mecanismo sin radiación. Los iones comercialmente importantes por sus propiedades de emisión son Eu^{3+} (emisión roja) y Tb^{3+} (emisión verde) [35].

2.1.8 *Números de coordinación*

Según se define para un compuesto de coordinación típico, el número de coordinación es igual al número de enlaces sigma entre los ligandos y el átomo central. Aunque ligandos

aparentemente sencillos como CN⁻, CO, N₂ y P(CH₃)₃, forman tanto enlaces sigma como pi entre el átomo dador del ligando y el átomo central, los enlaces pi no se toman en cuenta para determinar el número de coordinación.

El gran tamaño de los metales lantánidos significa que, en sus complejos, son comunes los números de coordinación elevados (>6). El desdoblamiento del conjunto de orbitales f degenerados en el campo cristalino es pequeño ($\Delta_0 \approx 1 \text{ kJ mol}^{-1}$) y las consideraciones de estabilización del campo cristalino son de poca importancia en la química de lantánidos. Las preferencias entre diferentes números de coordinación y geometrías suelen estar controladas por diferentes efectos [35], [37].

2.1.9 Complejos de Ln³⁺

Los iones Ln³⁺ son resistentes y muestran preferencia por F⁻ y ligandos dadores O⁻, por ejemplo, en complejos con [EDTA]⁴⁻, [Yb(OH)₆]³⁻ y en complejos de β-dicetonato. En sus autocomplejos, los iones Ln³⁺ tienen normalmente coordinación 9 y se ha confirmado una estructura de prisma trigonal con tres topes en sales cristalinas como [Pr(H₂O)₉][OSO₃Et]₃ y [Ho(H₂O)₉][OSO₃Et]₃. Lo normal en complejos Ln³⁺ son los números de coordinación elevados correspondientes a los primeros lantánidos; entre los ejemplos están:

Coordinación 12: [La(NO₃ - O, O')₆]³⁻, [La(H₂O)₂(NO₃ - O, O')₅]²⁻

Coordinación 11: [La(H₂O)₅(NO₃ - O, O')₃] [Ce(H₂O)₅(NO₃ - O, O')₃]

[Ce(15 - corona - 5)(NO₃ - O, O')₃] [La(15 - corona - 5)(NO₃ - O, O')₃]

Coordinación 10: [Ce(CO₃ - O, O')₅]⁶⁻

Coordinación 9: [Ln(EDTA)(H₂O)₃]⁻ (Ln=La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho).

Coordinación 8: [Pr(NCS - N)₈]⁵⁻ (entre cúbica y anti prismática cuadrada).

Coordinación 6: *cis* - [GdCl₄(THF)₂]⁻

La variación se encuentra en la geometría de coordinación para un número de coordinación elevado determinado, es consistente con el razonamiento de que los requisitos espaciales de un ligando y las limitaciones de coordinación de los ligandos multidentados son factores determinantes; los orbitales atómicos 4f están muy ocultos y juegan un papel pequeño en el enlace

metal ligando. De esta manera, la configuración $4f^n$ no influye en el control del número de coordinación [36]. Los números de coordinación inferiores pueden estabilizarse utilizando ligandos ariloxi o amida, por ejemplo:

Coordinación 3: $[Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3]$

En estado sólido, $[Nd\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ es piramidal trigonal pero esto puede ser una consecuencia de las fuerzas de empaquetamiento cristalino [38].

2.1.10 Propiedades electrónicas y magnéticas de los lantánidos

Los iones lantánidos (Ln^{3+}) son conocidos como los elementos luminiscentes. Sus propiedades ópticas se originan de sus características únicas de su configuración electrónica $[Xe]4f^N$ ($N = 0 - 14$), lo cual tiene estados de localización y pueden ser convencionalmente descritos dentro del marco de la teoría del campo cristalino. Al colocar un ion lantánido en un cristal dieléctrico, los niveles de energía se dividen bajo la influencia del campo eléctrico producido por el ambiente producido por el ambiente cristalino.

2.1.11 Niveles de energía de los lantánidos

Un resultado importante del espectro electrónico de los iones Ln^{3+} es la asignación de los niveles de energía $4f^n$, los cuales son particularmente útiles por sus aplicaciones en diversos campos como láser y fósforos. Para multi-electrones libres (gaseoso) de iones Ln^{3+} el nivel de energía de cada configuración electrónica se dividirá en una serie de niveles de energía, debido a la interacción entre el momento magnético orbital del electrón y el momento magnético del giro. Estos estados pueden ser descritos bajo el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders por el multiplete $^{2S+1}L_J$ que está compuesto de los estados $(2S + 1)(2L + 1)$ donde S y L denotan el giro total del electrón y el momento angular del orbital, respectivamente. Los valores de $L=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ son usados para ser designados por las letras S, P, D, F, G, H, I, K, L, en espectroscopía. Debido al acoplamiento del momento angular del orbital y el momento angular del giro en mecánica cuántica, estos multipletes $^{2S+1}L_J$ son usualmente compuestos de un total de $2J + 1$ posibles microestados donde J es el total del momento angular (ejemplo: suma del vector S y L) [32].

Cuando se trata del esquema de acoplamiento del momento angular del orbital y del momento angular del giro, hasta ahora, hay cuatro modelos de acoplamiento en la teoría de espectroscopía atómica, que es, acoplamiento LS (acoplamiento Russell-Saunders), acoplamiento jj , acoplamiento par (acoplamiento Racah) y acoplamiento intermedio. Entre estos cuatro tipos de esquemas, el acoplamiento LS es el más utilizado para el esquema de acoplamiento de iones Ln^{3+} , en vista de su intensa interacción electrostática entre los diferentes electrones $4f$ relativos a su interacción spin-orbita. En este modelo, el momento de giro s_i y el momento orbital l_i de todos los electrones son primero acoplados por interacción de intercambio para formar un giro total S y un momento angular total del orbital L , y entonces el momento angular total de giro S se acopla con el momento angular total del orbital L dentro del momento angular total J . de acuerdo a este esquema de acoplamiento, los posibles microestados se pueden designar por $^{2S+1}L_J$ [32].

Para las configuraciones $4f^n$ de otros lantánidos Ln^{3+} los términos permitidos para la espectroscopía fueron colectados y listados en la Tabla 7.

Tabla 7. Multipletes permitidos para electrones $4f^N$ de iones lantánidos [32].

Iones Ln^{3+}	Configuraciones	Términos o multipletes
Ce³⁺, Yb³⁺	f^1, f^{13}	2F_1
Pr³⁺, Tm³⁺	f^2, f^{12}	$^1S_1, ^1D_1, ^1G_1, ^1I_1, ^3P_1, ^3F_1, ^3H_1$
Nd³⁺, Ho³⁺	f^3, f^{11}	$^2P_1, ^2D_2, ^2F_2, ^2G_2, ^2H_2, ^2I_1, ^2K_1, ^2L_1, ^2L_1, ^4S_1, ^4D_1, ^4F_1, ^4G_1, ^4I_1$
Pm³⁺, Ho³⁺	f^4, f^{10}	$^1S_2, ^1D_5, ^1F_1, ^1G_4, ^1H_2, ^1I_3, ^1K_1, ^1L_2, ^1N_1, ^3P_3, ^3D_2, ^3F_4,$ $^3G_3, ^3H_4, ^3I_2, ^3K_2, ^3L_1, ^3M_1, ^5S_1, ^5D_1, ^5F_1, ^5G_1, ^5I_1$
Sm³⁺, Dy³⁺	f^5, f^9	$^2P_4, ^2D_5, ^2F_7, ^2G_6, ^2H_7, ^2I_5, ^2K_5, ^2L_3, ^2M_2, ^2N_1, ^2O_1, ^4S_1$ $^4P_2, ^4D_3, ^4F_4, ^4G_4, ^4H_3, ^4I_3, ^4K_2, ^4L_1, ^4M_1, ^6P_1, ^6F_1, ^6H_1$
Eu³⁺, Tb³⁺	f^6, f^8	$^1S_4, ^1P_1, ^1D_6, ^1F_4, ^1G_8, ^1H_4, ^1I_7, ^1K_3, ^1L_4, ^1M_2, ^1N_2, ^1Q_1$ $^3P_6, ^3D_5, ^3F_9, ^3G_7, ^3H_9, ^3I_6, ^3K_6, ^3L_3, ^3M_3, ^3N_1, ^3O_1, ^5S_1$ $^5P_1, ^5D_3, ^5F_2, ^5G_3, ^5H_2, ^5I_2, ^5K_1, ^5L_1, ^7F_1$
Gd³⁺	f^7	$^2S_2, ^2P_5, ^2D_7, ^2F_{10}, ^2G_{10}, ^2H_9, ^2I_9, ^2K_7, ^2L_5, ^2M_4, ^2N_2, ^2O_1$ $^2Q_1, ^4S_2, ^4P_2, ^4D_6, ^4F_5, ^4G_7, ^4H_5, ^4I_5, ^4K_3, ^4L_3, ^4M_1, ^4N_1$ $^6P_1, ^6D_1, ^6F_1, ^6G_1, ^6H_1, ^6I_1, ^8S_1$

En la tabla 7, $^{2S+1}L_J$ significa que el termino de L aparece n veces y los valores de J corresponden a los diferentes estados posibles (o niveles de energía) no se muestran, lo cual puede

ser fácilmente obtenido de L y S como se explica: $J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S - 1, L + S$. Cuando el número de electrones $4f$ es más grande, debería notarse que los tres números cuánticos LSJ son inadecuados para clasificar completamente diferentes estados. En los estados con el mismo número LSJ pueden aparecer hasta diez veces como se ejemplifica en multipletes 2G , de Gd^{3+} (Tabla 7). Para clasificar completamente los estados en una configuración $4f^N$, un número cuántico adicional ν , es necesario para distinguir los estados que tienen los mismos números cuánticos L y S [32].

De hecho, dos o más números cuánticos son requeridos para definir completamente los estados en una configuración $4f^N$. Tal número de clasificación $W = (w_1 w_2 w_3)$ con tres enteros para caracterizar la representación irreducible del grupo rotacional de siete dimensiones R_7 . El otro número de clasificación es $U = (u_1 u_2)$ para caracterizar la irreducible representación del grupo G_2 .

Además, es importante señalar que algunas reglas cualitativas son de mucha ayuda para entender las estructuras de niveles de energía de iones Ln^{3+} en la Figura 2. Una de las más conocidas reglas cualitativas es la regla de Hund, la cual tiene los siguientes lineamientos: [26]

1. Los términos (o estados) con el valor más grande de S tienen el menor valor de energía entre todos los términos de una configuración electrónica. Entre estos términos, aquellos con el valor más alto de L tienen el menor valor de energía;
2. Para los términos en la configuración con un número de electrones igual o excedente a la capa medio llena, entre más grande el valor de J , es menor el nivel de energía. Por otra parte, si el número de electrones se reduce a la capa medio llena, entonces menor el valor J , y menor la energía.

Sobre la base de la regla cualitativa anterior, se puede determinar fácilmente cual multiplete es el estado base de la configuración $4f^N$ de los iones Ln^{3+} . Tomando los iones trivalentes Nd^{3+} , por ejemplo, se sabe que la configuración electrónica de Nd^{3+} pertenece al caso de un número de electrón menor que la capa medio llena. El momento angular total del giro S para esos tres electrones $3/2$ máximo, y el momento angular máximo del orbital L es 6 [26].

Del diagrama de nivel de energía $4f^N$ de iones trivalentes Ln^{3+} (Figura 2) se puede ver que la regla de Hund está disponible. Si se considera el ion Gd^{3+} como un centro, los multipletes de cualquier ion Ln^{3+} en las posiciones de izquierda pueden ser encontrados en los de iones Ln^{3+} en

las posiciones de derecha correspondientes. Sin embargo, para el mismo término, entre más bajo sean los multipletes en la izquierda, más alto serán en la derecha. Además, debería notarse que la energía de separación entre diferentes términos y diferentes multipletes en el mismo término son mayores para los iones Ln^{3+} en la derecha del ion Gd^{3+} . Este fenómeno es inducido por el hecho que la interacción Coulomb entre electrones y la interacción spin-orbita son más fuertes para la parte derecha de iones de tierras raras debido a la reducción del radio de contracciones de lantánidos y el hecho de el acoplamiento spin-orbita es proporcional a Z^4 .

2.1.12 Iones lantánidos libres.

Los electrones $4f^N$ parcialmente ocupados para estos iones trivalentes Ln^{3+} no están en la última capa y son eficientemente blindados por los electrones llenos de las capas 5s y 5p, el ligando y/o el ambiente del campo cristalino solo tiene poca influencia en la nube electrónica de los iones Ln^{3+} incluso en materiales sólidos. Aunque poca, esta influencia puede ser tratada como una perturbación conocida como interacción del campo cristalino, la cual es principalmente responsable por la estructura del espectro de los iones Ln^{3+} . Para la configuración electrónica $[Xe]4f^N$ de iones Ln^{3+} , de hecho generan una rica variedad de niveles electrónicos, el número del cual es dado por $14!/N!(14-N)!$, hasta 3,432 para Gd^{3+} ($n=7$), por ejemplo. Debido al blindaje de las subcapas llenas $5s^25p^6$, las transiciones electrónicas entre estos estados $4f^N$ son muy fuertes y tienen características similares a los iones libres. En particular, no varían mucho con el ambiente químico en el cual los iones Ln^{3+} se encuentran. Como se compara en la tabla 5 y 6 los niveles de energía menores de la configuración $4f^{11}$ de los iones Er^{3+} en estado libre [32].

La Figura 2 muestra los niveles de energía para diferentes iones Ln^{3+} introducidos en un cristal LaF_3 de baja simetría. Este diagrama ha sido frecuentemente referido en la literatura y nos puede dar una idea general de la posición del nivel de energía de todos los iones Ln^{3+} y ayudarnos en el análisis de espectros desconocidos en diversos nanomateriales, para determinar su posición de nivel de energía exacto [32].

2.2 Aminoácidos

Las proteínas, las cuales exhiben una increíble diversidad de funciones, son largas cadenas de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos. Los aminoácidos tienen en un extremo un grupo amino que lleva una carga positiva y en el otro un grupo carboxilo que lleva una carga negativa. Se pueden clasificar dependiendo de su grupo R, en polares, no polares, con carga positiva y con carga negativa. El aminoácido zwitterion (ó aminoácido neutro) es llamado así debido a que posee las dos cargas. Además, los aminoácidos pueden reaccionar con las bases, a través de su grupo ácido (COOH) y con los ácidos, a través de su grupo básico (NH₂). Entre los dos grupos hay una serie de cadenas laterales distintas que difieren por cada uno de los 20 aminoácidos más comunes. De todos los posibles aminoácidos, solo 20 suelen estar presentes en proteínas (Figura 3). Además, el carbono está unido a un hidrógeno y al grupo de cadena lateral que se representa con la letra R, el grupo R determina la identidad de un aminoácido dado [39].

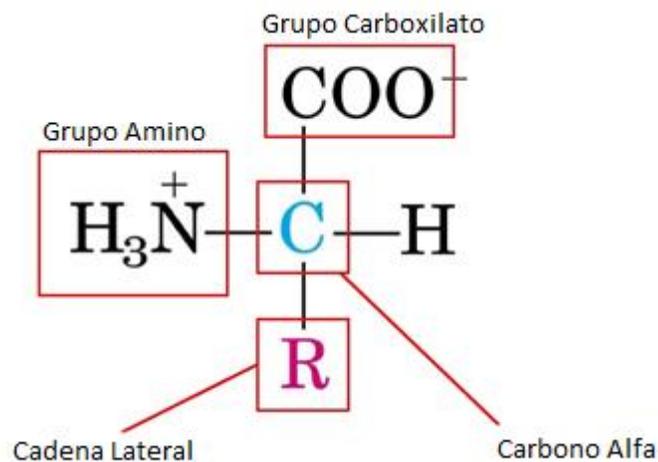


Fig. 3. Estructura general de los aminoácidos [40].

La fórmula bidimensional que se muestra en la figura 3 solo comunica parcialmente la estructura común de los aminoácidos, porque una de las propiedades más importantes de estos compuestos es su forma tridimensional o estereoquímica [40].

Los 20 aminoácidos estándar encontrados en las proteínas son α - aminoácidos (Tabla 8). Difieren entre ellos en sus cadenas laterales, o grupos R, que varían en estructura, tamaño, carga

eléctrica y que influyen en la solubilidad en agua de los aminoácidos. Además de estos 20 aminoácidos existen muchos más que son menos comunes. Algunos de ellos son residuos que han sido modificados después de la síntesis de la proteína. Otros se hallan presentes en organismos vivos, pero no como unidades constituyentes de las proteínas [41].

En todos los aminoácidos estándar excepto la glicina, el carbono α está unido a cuatro grupos diferentes: un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo R y un átomo de hidrogeno.

Tabla 8. Lista de los 20 aminoácidos más comunes [41].

Aminoácido	Abreviatura
Alanina	Ala
Arginina	Arg
Asparagina	Asn
Ácido Aspártico	Asp
Cisteína	Cys
Ácido	Glu
Glutámico	
Glutamina	Gln
Glicina	Gly
Histidina	His
Isoleucina	Ile
Leucina	Leu
Lisina	Lys
Metionina	Met
Fenilalanina	Phe
Prolina	Pro
Serina	Ser
Treonina	Tre
Triptófano	Trp
Tirosina	Tyr
Valina	Val

Todo objeto tiene una imagen especular, es decir, aquella que se refleja como en un espejo. Muchos pares de objetos que son imágenes especulares uno del otro, se pueden superponer. En otros casos, es imposible superponer objetos que son imágenes especulares uno del otro, como la mano derecha es de la izquierda. Decimos que tales imágenes especulares no superponibles son quirales, muchas biomoléculas importantes son quirales [40], [41].

Un centro quiral muy común en biomoléculas es un átomo de carbono unido a cuatro grupos distintos. Todos los aminoácidos, salvo la glicina, tienen un centro así. La glicina no es quiral, (es decir, es aquiral) debido a esta simetría. En todos los demás aminoácidos comunes, el carbono está unido a cuatro grupos distintos, lo que da pie a dos formas de imagen especular no superponibles [39].

2.2.1 Propiedades

Los grupos amino y los ácidos carboxílicos de los aminoácidos se ionizan fácilmente. El valor de pK de los ácidos carboxílicos se encuentra en un pequeño rango alrededor de 2,2 mientras que los valores de pK del grupo α -amino (pK₂) son cercanos a 9,4. A pH fisiológico (~7,4), los grupos amino están protonados y los ácidos carboxílicos forman su base conjugada (carboxilato). Un aminoácido puede entonces actuar como ácido y base. [40]

Las moléculas como los aminoácidos, que tienen grupos cargados de polaridad opuesta, se conocen como iones dipolares o zwitteriones. Los aminoácidos, como otros compuestos iónicos, son más solubles en solventes polares que los no polares. Las propiedades iónicas de las cadenas laterales influyen en las propiedades físicas y químicas de los aminoácidos libres y de los aminoácidos que forman las proteínas [42].

2.2.2 Enlaces Peptídicos

Los aminoácidos pueden polimerizarse para formar cadenas. Este proceso puede representarse como una reacción de condensación (formación de un enlace con eliminación de una molécula de agua). El enlace CO-NH resultante, un enlace amida, se conoce como enlace peptídico.

Las proteínas son moléculas que contienen una o más cadenas poli peptídicas. Las variaciones en la longitud y la secuencia de aminoácidos de los polipéptidos, contribuye con la diversidad de las formas y las funciones biológicas de las proteínas [40].

2.2.3 Características

La manera más útil de clasificar los 20 aminoácidos estándares es a partir de las polaridades de sus cadenas laterales. De acuerdo con el esquema de clasificación más común, hay tres tipos principales de aminoácidos

1. Los que contienen grupos R no polares
2. Los que contienen grupos R polares no cargados
3. Los que tienen grupos R polares cargados.

Las cadenas laterales no polares de los aminoácidos tienen formas y tamaños variados. Nueve aminoácidos se clasifican como poseedores de cadenas laterales no polares. La glicina tiene la cadena lateral más pequeña posible, un átomo de H [39]. Las cadenas laterales polares no cargadas tienen grupos hidroxilo o amido. Seis aminoácidos se clasifican normalmente como poseedores de cadenas laterales polares sin carga.

Las cadenas laterales polares pueden llevar cargas positivas o negativas. Cinco aminoácidos tienen cadenas laterales cargadas. Las cadenas laterales de los aminoácidos básicos tienen cargas positivas a valores fisiológicos de pH. Los grupos R, y por ende de los aminoácidos individuales, se clasifican según varios criterios, dos de los cuales tienen especial importancia. El primero es la naturaleza polar o no polar de la cadena lateral. El segundo depende de la presencia de un grupo ácido o básico en la cadena lateral. Otros criterios útiles incluyen la presencia de grupos funcionales distintos de los ácidos o básicos en la cadena lateral, y la naturaleza de esos grupos [39].

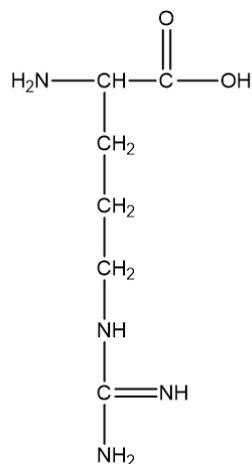
Grupo 1. Aminoácidos con cadena lateral no polar. Un grupo de aminoácidos tiene cadena lateral no polar. Este grupo consta de alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptófano y metionina.

Grupo 2. Aminoácidos con cadena lateral polar eléctricamente neutra. Otro grupo de aminoácidos tiene cadenas laterales polares que son eléctricamente neutras (sin carga) cuando el pH es neutro. Este grupo incluye serina, treonina, tirosina, cisteína, glutamina y asparagina.

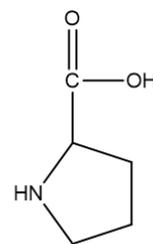
Grupo 3. Aminoácidos con grupos carboxilo en su cadena lateral. Dos aminoácidos, ácido glutámico y ácido aspártico, tienen grupos carboxilo en su cadena lateral además del que está presente en todos los aminoácidos.

Grupo 4. Aminoácidos con cadena lateral básica. Tres aminoácidos – histidina, lisina y arginina – tienen cadenas laterales básicas que tienen carga positiva a un pH cercano a la neutralidad

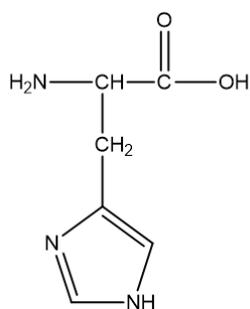
[39], [40]. La Figura 4 muestra los 4 aminoácidos utilizados dentro de este proyecto. En la imagen se aprecia la estructura de cada uno de ellos, notándose la diferencia entre las cadenas laterales R.



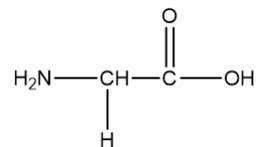
Arginina



Prolina



Histidina



Glicina

Fig. 4. Estructura de los aminoácidos mostrados.

2.3 Nanopartículas de Ag y plasmón de resonancia

Las nanopartículas de plata se caracterizan por tener propiedades ópticas, eléctricas y térmicas que las hacen únicas, razón por las cuales han sido utilizadas en múltiples formas, se han incorporado en productos que van desde fotovoltaicos a sensores biológicos y químicos. Debido a su alta conductividad eléctrica, su estabilidad y sus bajas temperaturas de sinterización son utilizadas en tintas conductoras, pastas y cargas [43].

Gracias al descubrimiento de estas características se han empezado a emplear de forma más común para recubrimientos antimicrobianos, así mismo para el diagnóstico molecular, al igual que en dispositivos fotónicos, tomando provecho de las nuevas propiedades ópticas que estas presentan. Se emplean en textiles, teclados, vendajes para heridas y algunos dispositivos biomédicos los cuales ayudan en su mejoramiento ya que continuamente están liberando un nivel bajo en iones de plata que proporcionan una protección contra bacterias [44].

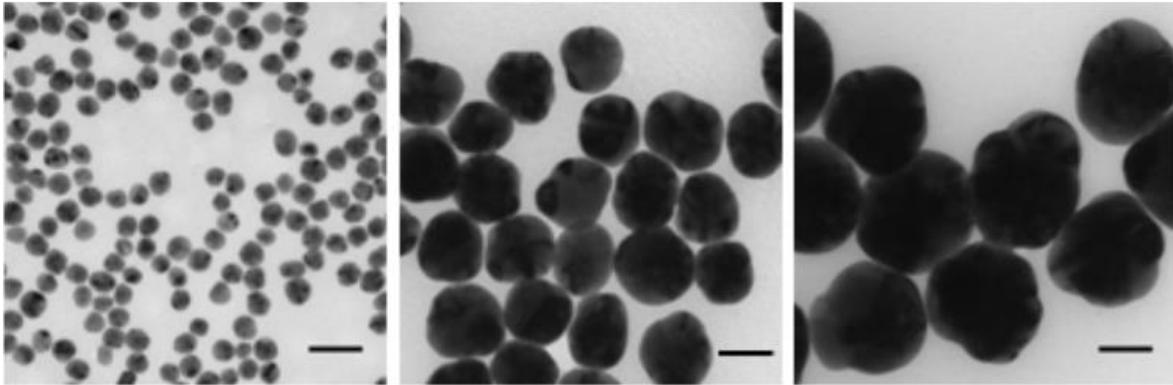


Fig. 5. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas de plata con diámetros de 20, 60 y 100 nm [45].

Los avances en la utilización de estas nanopartículas radican en la comprensión de como el tamaño, la forma, la superficie, componentes y su estado de agregación cambian después de la integración en alguna aplicación de destino, debido a estas razones será fundamental para optimizar su rendimiento [46].

2.3.1 Propiedades Ópticas De Las Nanopartículas De Plata

Hay un interés creciente en utilizar las propiedades ópticas de nanopartículas de plata como el componente funcional en varios productos y sensores. Las NPs de Ag son extraordinariamente eficientes absorbiendo y dispersando luz, como algunos tintes y pigmentos, las cuales además tienen un color que depende del tamaño y forma de la partícula.

La fuerte interacción de las NPs Ag con la luz ocurre debido a la conducción de electrones sobre la superficie del metal sometiendo una oscilación colectiva cuando es excitado por luz a longitudes de onda específicas. Conocido como plasmón de resonancia superficial (SPR por sus siglas

en inglés) esta oscilación resulta con grandes propiedades de absorción y dispersión. De hecho, las NPs Ag pueden tener una extensión efectiva (dispersión + absorción) en la sección transversal hasta 10 veces mas larga que su sección transversal física [47].

La sección transversal de gran dispersión, para NPs sub 100nm, permite ser fácilmente visualizadas con un microscopio convencional. Cuando las NPs Ag de 60nm son iluminadas con luz blanca aparece una fuente de puntos azul brillante dispersados debajo de un microscopio de campo oscuro. El color azul brillante es debido a un SPR que alcanza su máxima altura a longitudes de onda a 450nm. Una propiedad única de las NPs Ag esféricas es que la longitud de onda del SPR máxima puede ser desde 400nm (luz violeta) hasta 530 nm (luz verde) cambiando el tamaño de partícula y el índice refractivo local cerca de la superficie de la NP, incluso cambios más largos de longitud de onda de SPR máximo dentro de la región infrarroja del espectro electromagnético pueden lograrse produciendo NPs Ag con formas de barras o platos [45], [48].

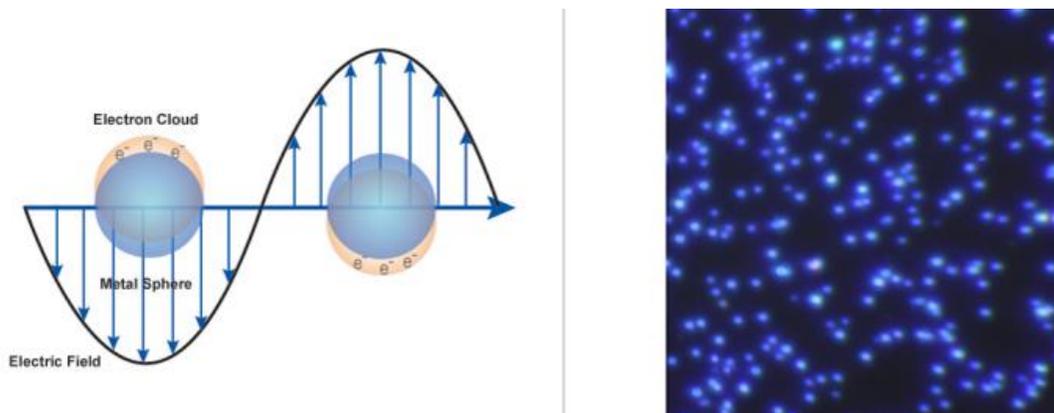


Fig. 6. (Izquierda) Plasmón de resonancia superficial donde los electrones libres en las nanopartículas metálicas son impulsados dentro la oscilación debido a un intenso acoplamiento con una longitud de onda específica de la luz incidente. (Derecha) Imagen de microscopía de campo oscuro de nanopartículas de plata de 60 nm [45].

2.3.2 Caracterización de Nanopartículas de Plata

Para la medición del tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas se utiliza de forma típica técnicas analíticas, como lo son la Microscopía de Electrón de Transmisión (TEM, por sus siglas en ingles), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) o Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y para el tamaño efectivo de la partícula en solución se

emplea la técnica llamada Dispersión Dinámica de Luz (DLS, por sus siglas en inglés) o centrifugación de disco analítico [47].

Sin embargo, debido a las propiedades ópticas únicas de las nanopartículas de plata, se puede obtener una gran cantidad de información sobre su estado físico analizando las propiedades espectrales de las nanopartículas de plata en solución. Su resultado en función del diámetro se muestra en la parte izquierda de la Figura 6. Se observa que a medida que aumenta el diámetro, la resonancia plasmónica máxima se desplaza a longitudes de onda más largas y se ensancha.

En diámetros mayores de 80 nm se hace visible un segundo pico en una longitud de onda más corta que el pico primario. Este pico secundario se debe a una resonancia cuadrupolar que tiene un patrón de oscilación de electrones diferente de la resonancia de dipolo primario. La longitud de onda pico, la anchura del pico y el efecto de resonancias secundarias producen una huella espectral única para una nanopartícula plasmónica con un tamaño y una forma específicos [47].

La espectroscopía UV-Visible proporciona un mecanismo para observar cómo las nanopartículas cambian con el tiempo. Cuando las nanopartículas de plata se agregan, las partículas metálicas se unen electrónicamente y este sistema acoplado tiene un SPR diferente que las partículas individuales. Para el caso de un agregado de múltiples nanopartículas, la resonancia del plasmón se desplazará en rojo a una longitud de onda más larga que la resonancia de una nanopartícula individual, la agregación es observable como un aumento de intensidad en la región roja / infrarroja del espectro. Este efecto se puede observar a la derecha de la Figura 7, la cual muestra la respuesta óptica de una solución de nanopartículas de plata desestabilizada por la adición de solución salina.

El monitoreo cuidadoso del espectro UV-Visible de las nanopartículas de plata con el tiempo es una técnica sensible usada para determinar si se ha producido alguna agregación de nanopartículas [45].

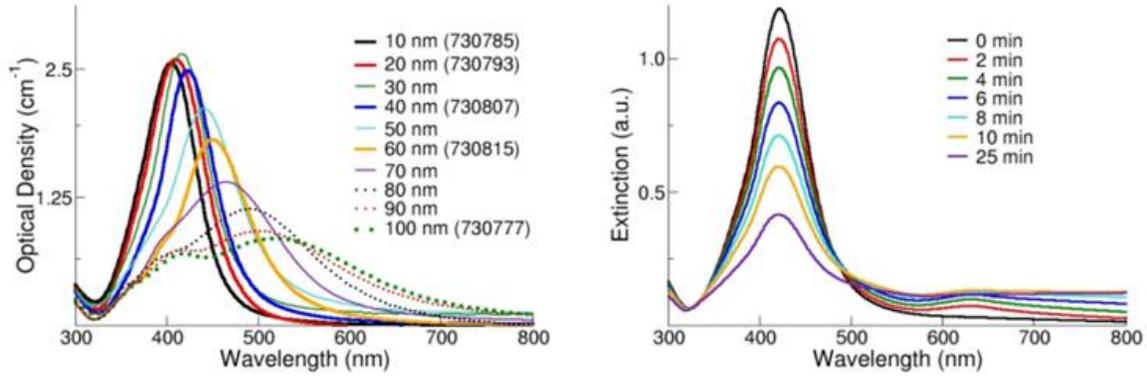


Fig. 7. (Izquierda) Espectros de extinción (dispersión + absorción) de nanopartículas de plata con diámetros entre 10-100 nm a concentraciones de masa de 0,02 mg/mL. (Derecha) Espectros de extinción de nanopartículas de plata después de la adición de una solución de sal desestabilizante [45].

2.3.3 Teoría de Mie

En 1908 Gustav Mie desarrollo una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell [49], que describen la dispersión y la absorción de la luz por partículas esféricas. Un haz de luz que incide sobre una esfera homogénea conductora resulta en las siguientes secciones eficaces de dispersión, absorción y extinción:

$$\sigma_{disp} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1)(|a_L|^2 + |b_L|^2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1)[Re(a_L + b_L)]$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{disp}$$

Donde k es el vector de onda entrante y L son los números enteros que representan el dipolo, cuadrupolos y multipolos más grandes de la dispersión. En las ecuaciones anteriores, a_L y b_L se definen, compuestos de las funciones de Riccati-Bessel ψ_L y χ_L :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)}$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L}{\psi_L(mx)\chi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\chi_L(x)}$$

Aquí, $m = \tilde{n}/n_m$, donde $\tilde{n} = n_R + in_I$ es el índice de refracción complejo del metal, y n_m es el índice de refracción real del medio que lo rodea. También, $x = k_m r$, donde r es el radio de la partícula. Nótese que $k_m = 2\pi/\lambda_m$ está definida como el número de onda en el medio en lugar del número de onda en el vacío.

Las ecuaciones siguientes muestran la fórmula para la resonancia de plasmón de nanopartículas, las cuales se utilizan para partículas muy pequeñas, de tamaño menor a los 10nm.

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2}$$

$$\sigma_{disp} = \frac{32\pi^4\epsilon_m^2V^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}$$

La teoría de Mie permanece como el modelo más completo y confiable para su aplicabilidad, extendiéndose por todo el rango de tamaño de partícula [50].

2.4 Análisis térmico

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las que se mide determinada propiedad física de un material y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada [51].

2.4.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termo gravimétrico mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un programa de calentamiento, variación que es producto de la pérdida o ganancia debida a cambios físicos y/o químicos que experimenta dicho material [51].

Información que puede obtenerse:

- Temperatura de fusión
- Temperatura de sublimación
- Temperatura de reducción
- Temperatura de oxidación
- Temperatura de desorción de especies o intermediarios adsorbidos
- Temperatura de transición vítrea
- Contenido de humedad, materia, volátil, cenizas y carbono fijo.

2.4.1.1 Principio Básico

La termogravimetría se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un incremento programado de temperatura en una atmosfera controlada.

2.4.1.2 Curva térmica

En la Figura 8 se presenta un gráfico de peso (g, mg %) en función de la temperatura, denominada curva térmica. En esta se observan cambios en la pendiente cuando se presenta un proceso (fusión, deshidratación, etc.). Para determinar la temperatura a la que ocurre el proceso, se trazan líneas punteadas que deben intersectarse y deben determinarse la temperatura inicial (T_i) y la temperatura final (T_f). Entonces la temperatura del proceso (T) se determinará por el promedio de T_f y T_i [52].

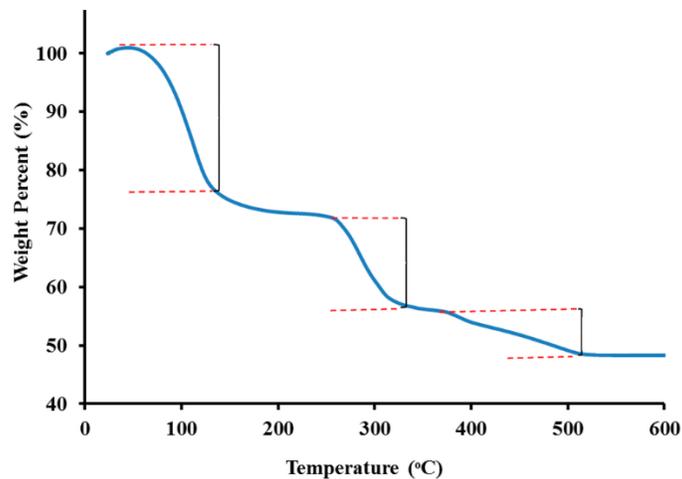


Fig. 8. Curva térmica de peso en función de la temperatura [52]

Las formas de las curvas térmicas pueden clasificarse en siete tipos (Figura 9). Cabe destacar que cuando se realiza el análisis de un material por medio de termogravimetría, puede hallarse una combinación de dos o más curvas térmicas [52].

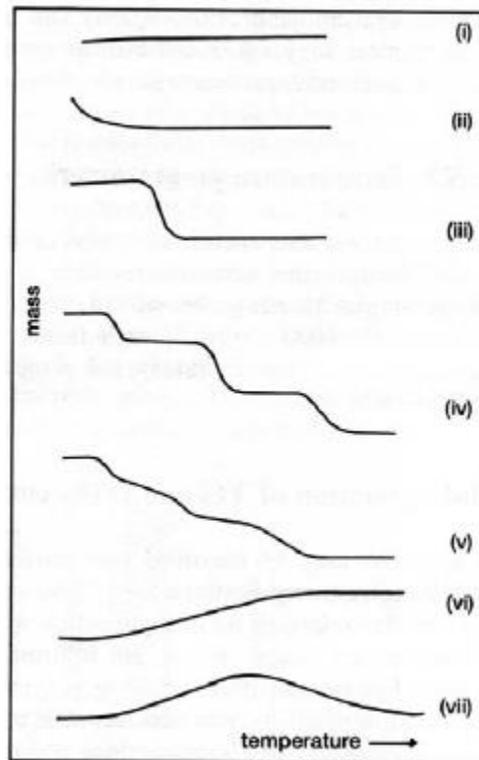


Fig. 9. Tipos de curvas térmicas encontradas en la caracterización de materiales [52].

A partir de cada tipo de curva térmica puede obtenerse información específica.

- I. Tipo I. la muestra no presenta pérdida de masa. Es común en polímeros, aunque pueden ocurrir procesos como fundido, transición de fase, transición vítrea, polimerización y otros.
- II. Tipo II. Curva térmica que presenta una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.
- III. Tipo III. Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva puede utilizarse para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

- IV. Tipo IV. Indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja, la estequiometría de la reacción.
- V. Tipo V. También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y se tiene poca información de la estequiometría de la reacción.
- VI. Tipo VI. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con atmósfera que la rodea (que puede ser el gas de purga, oxígeno, dióxido de carbono). Es importante notar que los compuestos que se forman son no volátiles o poco volátiles.
- VII. Tipo VII. El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas.

2.4.1.3 Entalpía

Cuando se presenta una transición de fase como fusión, sublimación, reducción, desorción, transición vítrea, etc., esta puede requerir o eliminar energía, que puede ser aplicada o eliminada en forma de calor. Si la transición de fase se lleva a cabo a presión constante, esta se conoce como entalpía (ΔH) [53].

2.4.1.4 Proceso endotérmico y exotérmico.

Si la transición de fase absorbe calor, se dice que es un proceso endotérmico y si genera calor es un proceso exotérmico. Por definición un proceso exotérmico se presenta como un valor de entalpía negativa, y un proceso endotérmico como un valor de entalpía positiva [53]. La curva térmica obtenida se ejemplifica en la Figura 10 y muestra un proceso endotérmico, con pico hacia abajo, y un proceso exotérmico con pico hacia arriba.

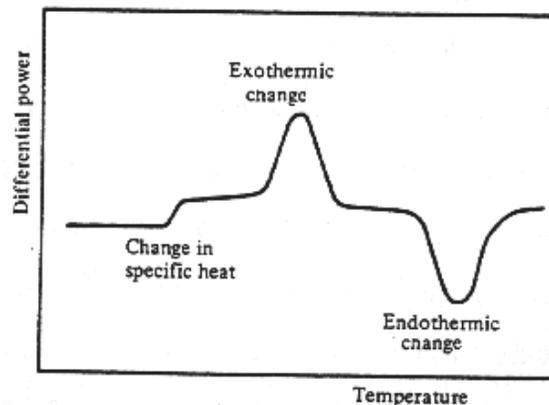


Fig. 10. Proceso endotérmico y exotérmico [52].

2.4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB, por sus siglas en inglés)

Información que puede obtenerse.

- Temperatura de transición vítrea (T_g) o la transición de Curie.
- Transición de fase
- Flujos de Calor
- Capacidad calorífica
- Entalpia de transición
- Entropía de transición
- Energía de Gibbs de transición
- Energía de activación

2.4.2.1 Principio básico e instrumentación

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica analítica en la que se mide la cantidad de energía (variación del flujo de calor) adsorbida o eliminada entre la muestra y la referencia cuando la muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmosfera controlada [54].

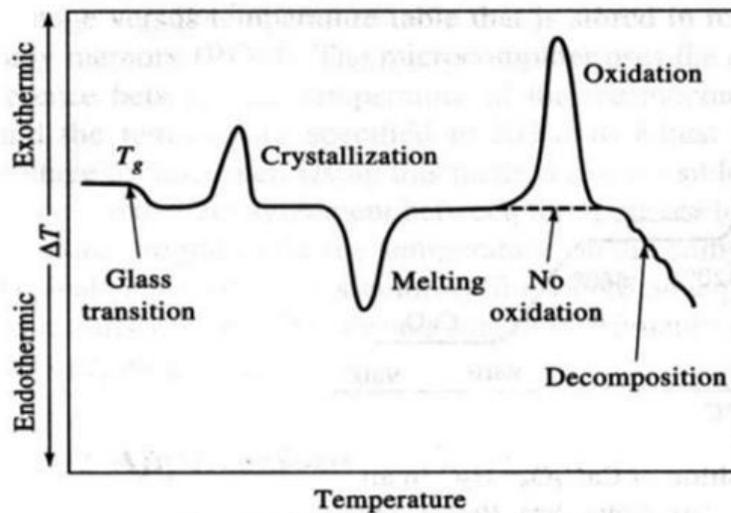


Fig. 11. Termograma diferencial con procesos térmicos [52].

2.4.2.2 *Transiciones de primer orden*

Generalmente la forma y apariencia de las curvas térmicas de presentan diferentes picos que corresponde a transiciones de primer orden y de segundo orden. Los picos de primer orden son integrados para determinar el valor de la entalpía, debido a que la capacidad calorífica permanece constante durante la transición de primer orden [52].

La Figura 11 muestra un termograma diferencial ideal obtenido por calentamiento de un material en un intervalo de temperaturas suficiente para provocar su total descomposición. La disminución inicial de ΔT es debida a la transición vítrea, un fenómeno observado inicialmente cuando se calientan la mayoría de los polímeros. La temperatura de transición de vidrio T_g es la temperatura característica a la cual los materiales amorfos vitrificados se hacen flexibles o parecen de goma debido a que se inicia el movimiento simultáneo de largos segmentos de moléculas de polímero. Al ser calentado a una cierta temperatura el polímero pasa de vidrio a goma. Esta transición no implica absorción o desprendimiento de calor, por lo que no da lugar a ningún cambio en la entalpía (esto es, $\Delta T = 0$) [52].

Sin embargo, la capacidad calorífica de una goma es diferente de la de un vidrio, lo que da lugar a un descenso de la línea de base, tal como se muestra en la figura. Esta transición no produce ningún pico ya que el cambio de entalpía es cero.

En el termograma se observan dos máximos y un mínimo, todos ellos se llama picos. Los dos máximos son los resultados de los procesos exotérmicos en los que el calor se desprende de la muestra, provocando que su temperatura aumente; el mínimo llamado “fusión” es la consecuencia de un proceso endotérmico en el que el calor es absorbido por el analito. Muchos materiales amorfos empiezan a cristalizar en forma de micro cristales, emitiéndose calor en este proceso. La formación de cristales es la responsable del primer pico exotérmico que se muestra en la figura. El área de este pico se hace mayor al disminuir la velocidad de calentamiento, ya que en estas circunstancias tienen tiempo de formarse y de crecer más cristales.

El segundo pico de la figura es endotérmico e implica la fusión de los microcristales formados en el proceso exotérmico inicial. El tercer pico es exotérmico y se encuentra solo si el

calentamiento se lleva a cabo en presencia de aire o de oxígeno. Este pico es el resultado de la oxidación exotérmica del material. El cambio negativo final en ΔT es debido a la descomposición endotérmica del material para dar lugar a una gran variedad de productos [53], [54].

Como se sugiere en la Figura 11, los picos de análisis térmico diferencial resultan tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por cambios de temperatura en la muestra. Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente exotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera inerte, y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno y la polimerización. Las áreas de los picos en los termogramas diferenciales dependen de la masa de la muestra, m de la entalpía, ΔT , del proceso químico o físico y de ciertos factores geométricos y de conductividad calorífica [52]–[54].

2.5 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es complementaria a la espectroscopia IR y se utiliza para determinar estructuras moleculares y composición de materiales orgánicos e inorgánicos. Los materiales sólidos y líquidos son fáciles de examinar con esta técnica, mientras que las muestras gaseosas deben estudiarse en condiciones especiales. Generalmente se utilizan pequeñas cantidades de muestra en el orden de decimas de gramo. La espectroscopia Raman abarca todo el espectro vibracional con un instrumento. También puede utilizarse para muestras en solución acuosa. La preparación de muestras para espectroscopia Raman es, en general, mucho más simple que la espectroscopia IR. La información que puede obtenerse con esta técnica son las estructuras moleculares y la composición de materiales orgánicos e inorgánicos [52].

2.5.1 Principio básico.

En el experimento básico Raman una muestra es iluminada por una fuente de luz monocromática de alta energía (típicamente un láser). Algunos de los fotones incidentes colisionan con las moléculas de la muestra y son dispersadas en todas direcciones sin cambio de energía. Es decir, la mayoría de las colisiones son elásticas, con lo que la luz dispersada es la misma que la luz original. Este efecto es conocido como dispersión de Rayleigh. Sin embargo, un segundo tipo de

dispersión puede ocurrir y se conoce como efecto Raman. El efecto Raman tiene lugar cuando un rayo de radiación monocromática intensa pasa a través de una muestra que contiene moléculas que pueden sufrir un cambio en la polarizabilidad molecular, así como en el modo de vibración. En otras palabras, la nube electrónica de la molécula debe ser deformada más fácilmente en un extremo de la vibración que el otro. En contraste con la espectroscopía IR, la vibración puede causar un efecto permanente en el momento dipolar de la molécula [52].

En la dispersión Raman la molécula puede aceptar energía de la radiación incidente siendo dispersada, excitando así a la molécula hacia estados vibracionales de alta energía (líneas Stokes), o ceder energía a los fotones incidentes, causando que la molécula regrese a su estado vibracional basal (líneas anti-Stokes). La diferencia entre la radiación incidente y la radiación Raman dispersada produce el espectro vibracional de interés.

Los tipos de dispersión Rayleigh y Raman son procesos relativamente ineficientes. Aproximadamente 10^{-3} de la intensidad de la frecuencia incidente aparecerá como dispersión Rayleigh, y únicamente 10^{-6} como dispersión Raman. Como resultado, se requieren fuentes de excitación intensas.

2.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La información que puede obtenerse mediante esta técnica: morfología de la superficie, composición de elementos, acoplado un espectrómetro de dispersión de energía (EDXS, por sus siglas en inglés) o de longitud de onda (WDXS, por sus siglas en inglés) de rayos X, cristalografía superficial, acoplado un detector de electrones retrodispersados (EBSD, por sus siglas en inglés) y simulación 3D empleando la escala de grises.

2.6.1 Principio básico.

La técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar y las señales que surgen son captadas por detectores especializados para después proyectarse sobre una plantilla digital en los microscopios modernos o sobre un negativo en los más antiguos.

Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra y van perdiendo su energía conforme penetran en ella. Al volumen de interacción se le conoce como zona de interacción primaria. De esta zona pueden emitirse varios tipos de señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, luminiscencia, rayos X, electrones dispersados elásticamente, electrones transmitidos y dispersados inelásticamente (ver Figura 12) [52].

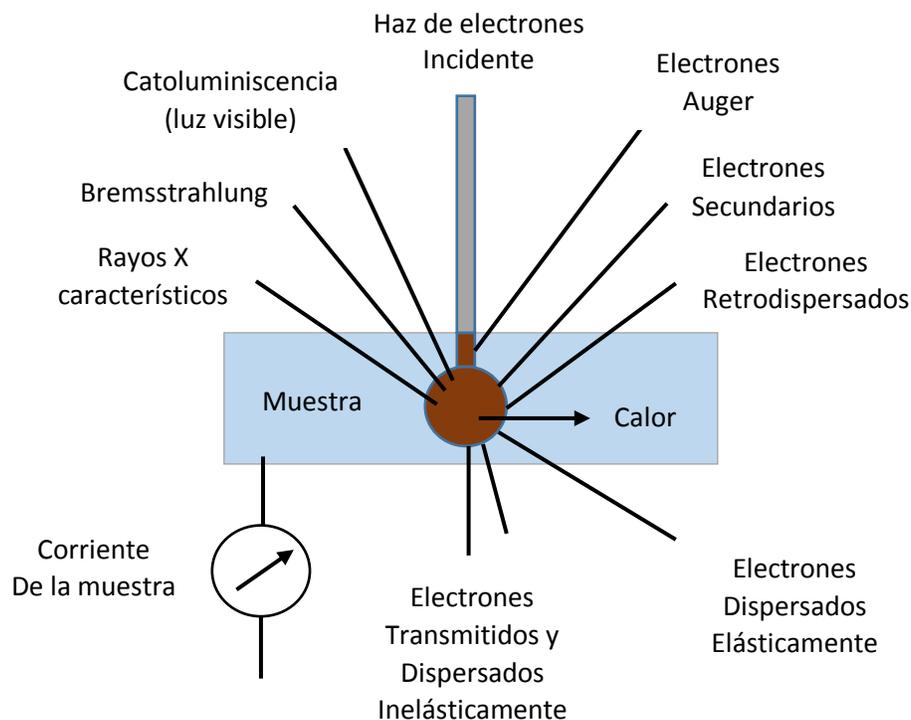


Fig. 12. Señales de excitación producidas por la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra.

2.6.2 *Electrones secundarios*

Estos electrones se producen cuando algún electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de algún átomo en la muestra, proporcionando a uno o varios de los electrones interiores la energía suficiente para salir de la muestra. Generalmente estos electrones son de muy baja energía, por debajo de 5 eV, por lo que solo aquellos que se encuentran muy cerca de la superficie podrán escapar de la muestra y ser detectados [55].

2.6.3 *Electrones retrodispersados*

Se producen cuando electrones del haz son desviados hacia la superficie de entrada tras colisionar con uno o varios núcleos de los átomos y abandonan la muestra. La intensidad de dicho efecto aumenta con el número atómico de la muestra. Por ello se utilizan para obtener un mapa con información sobre las fases de la muestra. También son utilizados en la modalidad de microscopía orientacional, aprovechando la difracción de un haz rasante sobre cada gramo de una muestra metalográfica. En este tipo de imágenes las fases se presentarán más claras u oscuras en función del número atómico de éstas, por lo que también se les llama imágenes de contraste Z. las zonas más claras son las de mayor número atómico [55].

2.7 *Espectroscopía UV-VIS*

La espectroscopía UV-VIS ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de nanomateriales, mide la absorción de la luz debido a la interacción con las moléculas de una muestra. Las nanopartículas metálicas exhiben una intensa banda de absorción en la región del ultravioleta al visible, conocida como banda de absorción del plasmón de superficie. Esta técnica mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de la luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). Aunque, en este caso utilizamos la espectroscopía de absorción de UV-VIS para identificar la banda de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata, este método es más a menudo utilizado de manera cuantitativa para determinar la concentración de una especie absorbente en solución, usando la ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

Siendo ϵ el coeficiente de absorción, donde su magnitud dependerá de las unidades empleadas para b y c , longitud del paso de luz y concentración de muestra, respectivamente.

Las oscilaciones electrónicas del plasmón de superficie implican un incremento de la energía cinética y electrostática asociada a los campos eléctricos del dipolo y la luz del haz incidente se extingue parcialmente cuando este excita el plasmón de superficie de la nanopartícula. Cuanto mayor sean las oscilaciones electrónicas mayor será la extinción de luz, así el espectro de absorción óptica nos permite detectar la excitación del plasmón de superficie.

Los niveles de energía electrónicos están separados por un amplio rango de valores de energía. Los electrones localizados en niveles de energía exteriores involucran transiciones en un rango de alrededor de 1-6 eV. Estos electrones son comúnmente llamados electrones de valencia y pueden ser excitados con la apropiada radiación ultravioleta (UV), visible (VIS), o incluso infrarrojo cercano (IR) en un rango de longitud de onda de 200 nm hasta 3000 nm, aproximadamente. Este rango de longitud de onda es llamado el rango óptico, y da origen a la espectroscopía óptica [55].

2.8 Fotoluminiscencia

Los fenómenos luminiscentes tienen lugar debido a que el material absorbe una cierta energía que da lugar a la creación de pares electrón-hueco. Los electrones excitados efectúan la transición a la banda de conducción y dejando sus respectivos huecos en la banda de valencia. El sistema tiende a volver a su estado fundamental y es en ese momento cuando se produce la liberación de energía que puede ser radiativa (que implica la emisión fotónica) o no radiativa. El paso al estado fundamental puede ser a través de los estados localizados en el gap del material debido a las trampas o defectos presentes en el mismo [56].

La técnica de fotoluminiscencia (PL) consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de luz monocromática. Los fotones de la fuente deben tener suficiente energía para causar excitación por fotoluminiscencia. En dependencia de la energía incidente, es posible activar un mecanismo u otro de fotoluminiscencia [56].

La fotoluminiscencia consiste en hacer que el material absorba energía en forma de luz, y luego pierda parte de esa energía también en forma de luz. En general, la ganancia o la pérdida de energía por parte del material fotoluminiscente se logra haciendo que los electrones ganen o pierdan energía. En este sentido, de cómo los electrones pueden ganar o perder energía en forma de luz, pueden ocurrir algunos fenómenos, como se muestra en la Figura 13.

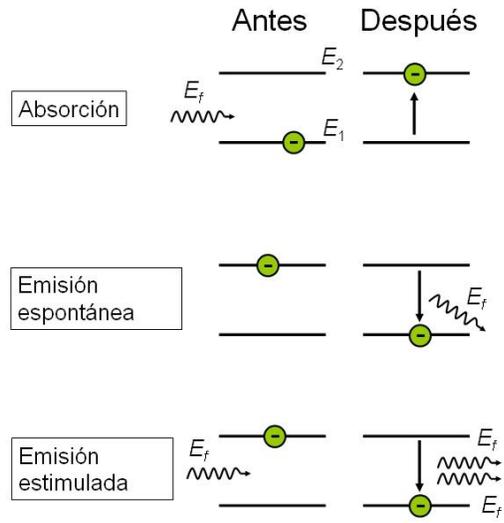


Fig. 13. Procesos de pérdida o ganancia de energía de un electrón.

3 Materiales y métodos.

3.1 Síntesis de sistemas híbridos SiO_2 -aminoácido- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ y SiO_2 -aminoácido- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (zona inmiscible)

Para la síntesis de los vidrios con propiedades luminiscentes se utilizaron los precursores: L-prolina, (pureza $\geq 99\%$); L-arginina, (pureza $\geq 99\%$); L-histidina, (pureza $\geq 99\%$); glicina, (pureza $\geq 99\%$); nitrato de Europio (III) pentahidratado, (pureza $\geq 99\%$); nitrato de Terbio (III) pentahidratado, (pureza $\geq 99\%$), todos estos reactivos de Sigma-Aldrich (St Louis Mo). Tetraetil ortosilicato (TEOS), Aldrich (pureza $\geq 99\%$); alcohol etílico (EtOH) 96° sin desnaturalizar CONQUIMEX; agua destilada.

Tabla 9. Cantidades de reactivos utilizados para cada uno de los experimentos.

Muestra	L-Prolina (g)	Nitrato de Eu (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-pro-Eu(NO_3) ₃ 2:1	0.023	0.0428	1
SiO_2 -L-pro-Eu(NO_3) ₃ 4:1	0.046	0.0428	1
SiO_2 -L-pro-Eu(NO_3) ₃ 8:1	0.092	0.0428	1
	L-Arginina (g)	Nitrato de Eu (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-arg-Eu(NO_3) ₃ 2:1	0.0348	0.0428	1
SiO_2 -L-arg-Eu(NO_3) ₃ 4:1	0.0696	0.0428	1
SiO_2 -L-arg-Eu(NO_3) ₃ 8:1	0.1392	0.0428	1
	L-Histidina (g)	Nitrato de Eu (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-his-Eu(NO_3) ₃ 2:1	0.031	0.0428	1
SiO_2 -L-his-Eu(NO_3) ₃ 4:1	0.062	0.0428	1
SiO_2 -L-his-Eu(NO_3) ₃ 8:1	0.124	0.0428	2

Tabla 10. Cantidades de reactivos utilizados para cada uno de los experimentos.

	L-Prolina (g)	Nitrato de Tb (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-pro-Tb(NO_3) ₃ 2:1	0.023	0.0435	1
SiO_2 -L-pro-Tb(NO_3) ₃ 4:1	0.046	0.0435	1
SiO_2 -L-pro-Tb(NO_3) ₃ 8:1	0.092	0.0435	1
	L-Arginina (g)	Nitrato de Tb (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-arg-Tb(NO_3) ₃ 2:1	0.0348	0.0435	1
SiO_2 -L-arg-Tb(NO_3) ₃ 4:1	0.0696	0.0435	1
SiO_2 -L-arg-Tb(NO_3) ₃ 8:1	0.1392	0.0435	1
	L-Histidina (g)	Nitrato de Tb (g)	H ₂ O (mL)
SiO_2 -L-his-Tb(NO_3) ₃ 2:1	0.031	0.0435	1
SiO_2 -L-his-Tb(NO_3) ₃ 4:1	0.062	0.0435	1
SiO_2 -L-his-Tb(NO_3) ₃ 8:1	0.124	0.0435	1

Tabla 11. Cantidades de reactivos utilizados para cada uno de los experimentos.

TEOS (mL)	EtOH (mL)	H ₂ O (mL)	Solución con AA-Tierra Rara (mL)
1	1	0.9	0.1
1	1	0.9	0.1
1	1	0.9	0.1

La primera parte de síntesis de los sistemas híbridos SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ se sintetizó en la zona inmiscible que se muestra en el diagrama de fases ternario (ver Figura 14).

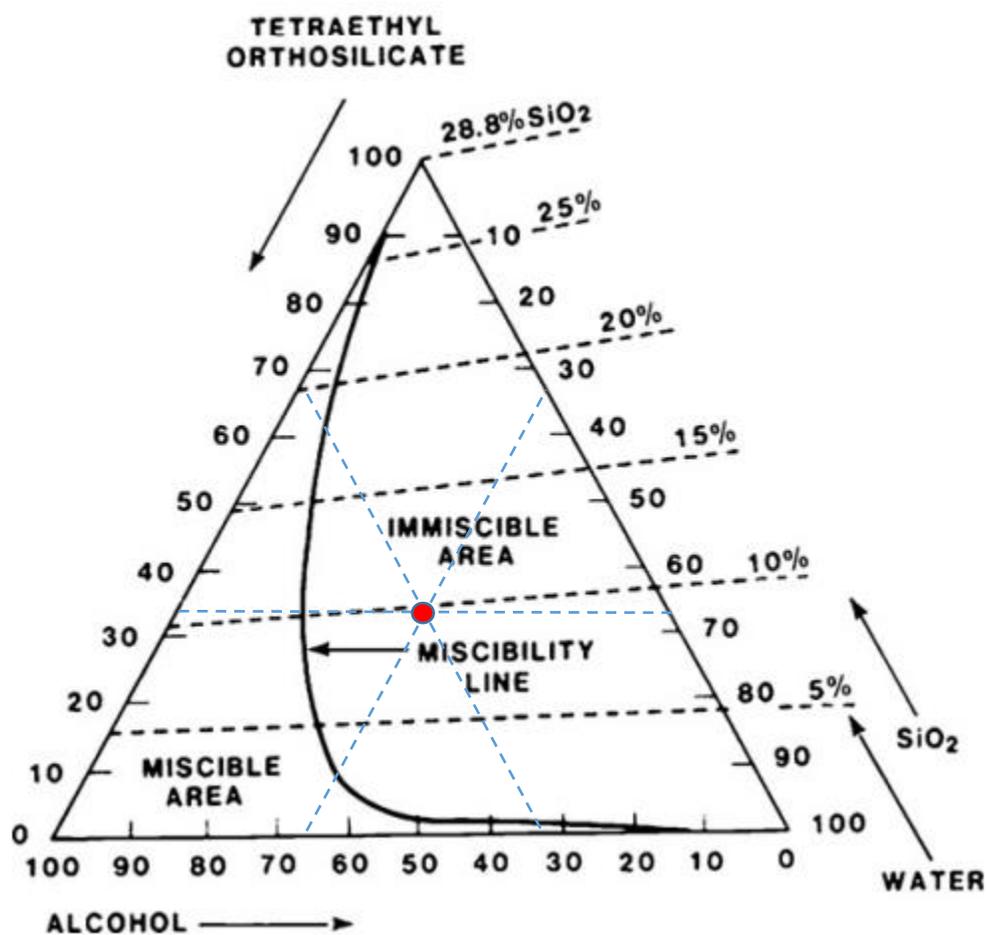


Fig. 14. Diagrama ternario TEOS-SiO₂-H₂O que muestra la zona inmiscible donde se realizaron los vidrios [57].

Se sabe que la proporción de TEOS y agua es importante y produce diferentes productos. Moner-Girona et. al (2003) investigaron el efecto de la proporción agua/TMOS en el tamaño de micropartículas de sílica aerogel, y encontraron que proporciones altas dan partículas más pequeñas. Incrementando la concentración de agua, las reacciones químicas son aceleradas y el tiempo de gelación disminuye [21].

Por esto, la razón por la cual se realizaron las síntesis en esta zona fueron: la solubilidad del aminoácido en el sistema, debido a que se sabe que la solubilidad de estos aminoácidos está determinada por la cantidad de agua, es decir, al agregar más proporción de alcohol/agua/EtOH esto puede generar la formación de emulsiones, suspensiones solución heterogénea y/o precipitados.

Se realizó un experimento donde se muestra que los aminoácidos disueltos en agua son más solubles, por otra parte, también se puede observar que los aminoácidos disueltos en TEOS son menos solubles. Esto se muestra en la Figura 15, el experimento se hizo para los 4 aminoácidos que se han utilizado; Gli, L-pro, L-his y L-arg.

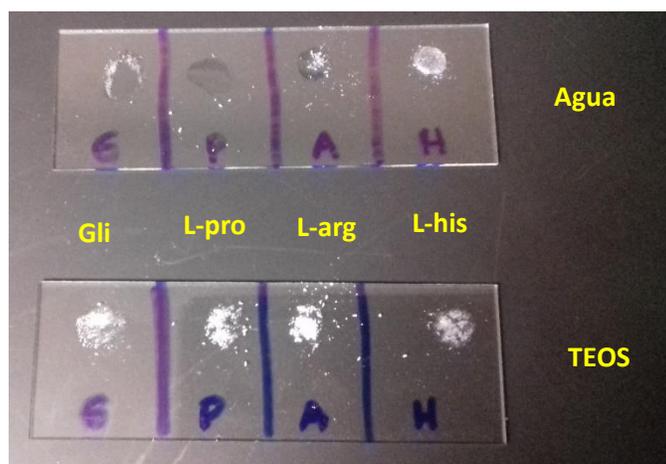


Fig. 15. Solubilidad de los aminoácidos en agua y TEOS.

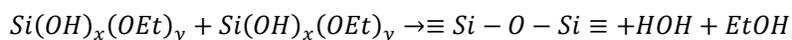
3.2 Síntesis de sistemas híbridos SiO_2 -L-pro-Eu(NO_3)₃- Tb(NO_3)₃ zona miscible

Posteriormente se realizó una segunda serie de experimentos, pero ahora en el área mostrada en la Figura 16. La Tabla 12 muestra las cantidades que se utilizaron en estos casos.

Tabla 12. Cantidad de reactivos para los sistemas para generación de luz blanca.

Muestra	L-Prolina (g)	Nitrato de Eu (g)	Nitrato de Tb (g)	H ₂ O (mL)	NPs (mL)	TEOS (mL)	EtOH (mL)
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _1_SN	0.0552	0.0128	0.013	0.6	-	0.6	1.8
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _1_CN	0.0552	0.0128	0.013	0.3	0.3	0.6	1.8
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _2_SN	0.0552	0.01712	0.013	0.6	-	0.6	1.8
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _2_CN	0.0552	0.01712	0.013	0.3	0.3	0.6	1.8
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _3_SN	0.0552	0.0214	0.013	0.6	-	0.6	1.8
SiO ₂ -L-pro-Eu(NO ₃) ₃ -Tb(NO ₃) ₃ _3_CN	0.0552	0.0214	0.013	0.3	0.3	0.6	1.8

En este caso se trabajó en el área miscible, como lo muestra la Figura 16, debido a que los vidrios que se obtuvieron dentro del área inmisible tenían un aspecto blanquecino, es decir, los vidrios no eran transparentes. Es por esta razón, que en la segunda parte se optó por trabajar en el área miscible, dando como resultado vidrios transparentes. También se descartó el aminoácido L-his debido a su pobre solubilidad en agua comparada con los otros aminoácidos. En su lugar, se tomó el aminoácido Glicina, que, además, es no quirral.



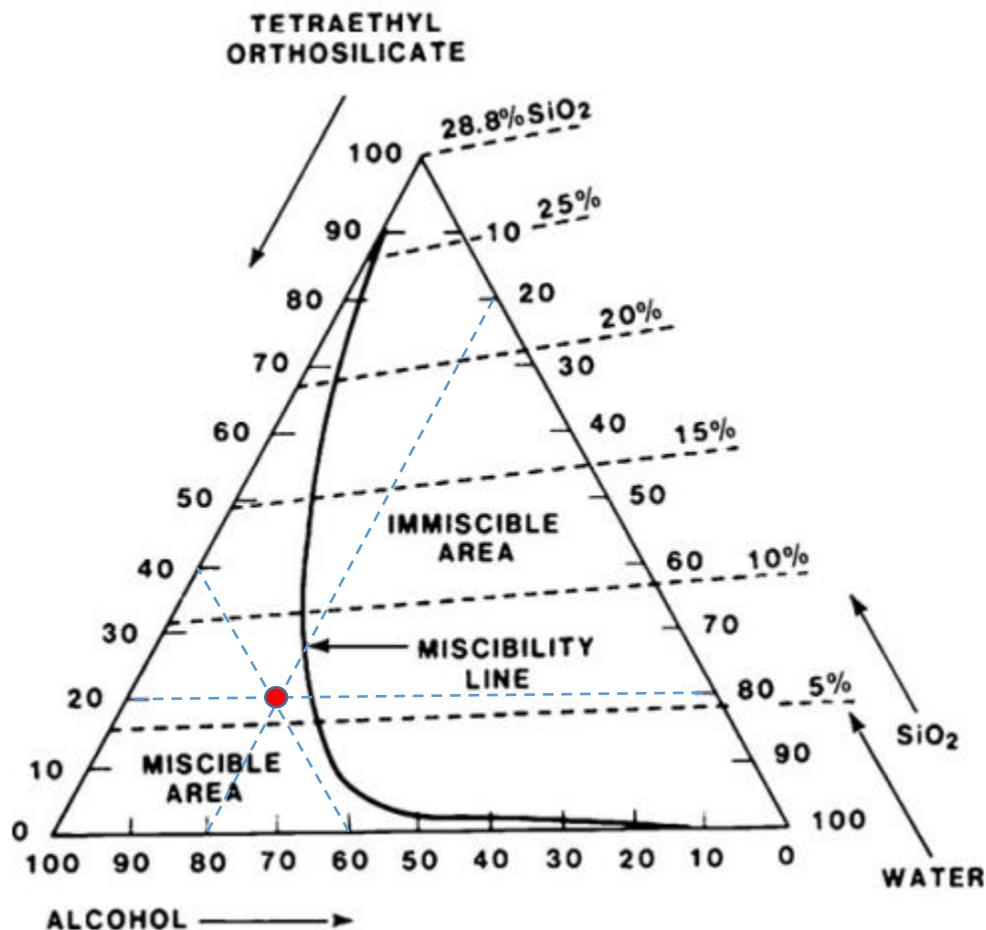


Fig. 16. Diagrama ternario que ubica la zona miscible [57].

3.3 Síntesis de Nanopartículas de Plata

Para la síntesis de nanopartículas de plata se utilizó nitrato de plata, Sigma-Aldrich (pureza $\geq 99.9\%$); además para esta síntesis se utilizó el citado procedimiento propuesto por Lee y Meisel.

El procedimiento que estos autores sugieren, es fácil y sencillo. Se pesaron 0.0091g de AgNO_3 , los cuales se disolvieron en 50 mL de H_2O . Teniendo esta solución se dejó a hervir. A la par se pesaron 0.0115 g de citrato, los cuales se disolvieron en 10mL de H_2O . Esta solución se agregó al AgNO_3 cuando llegó a ebullición. La solución duró una hora en altas temperaturas, después de 30 mins empezó a hervir [58].

3.4 Caracterización

3.4.1 Raman

Los espectros Raman de las muestras se obtuvieron utilizando un equipo micro-Raman (Lab RAM HR) con un microscopio y un detector enfriado con celdas Peltier a -56°C , excitado mediante un láser de He-Ne ($\lambda=633\text{ nm}$), con una potencia ajustada con un conjunto de filtros neutros. Las medidas Raman fueron a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica; y se analizaron usando EL software Lab Spec 5.

3.4.2 Análisis térmicos (DSC-TGA)

Los espectros de DSC-TGA se realizaron con un instrumento tipo SDT Q600 con un módulo DSC-TGA standard. La temperatura se elevó con una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde T ambiente hasta 800°C . Se utilizó una atmosfera de aire con flujo de $50\text{ mL}/\text{min}$. La muestra se colocó en un crisol de alúmina. Las cantidades de muestra fueron desde 0.02 mg hasta 2.08 mg .

3.4.3 Dispersión de luz dinámica (DLD)

La distribución de tamaño de las NPs de Ag fue determinada mediante un análisis de DLD, utilizando un equipo Zetasizer- Nano ZS (Malvern Instrument, UK), con un láser rojo de longitud de onda $\lambda_0 = 633\text{ nm}$ (He-Ne, 4.0 mW). Las muestras fueron diluidas lo necesario y subsecuentemente colocadas en una celda de poliestireno. Las medidas fueron inicializadas atendiendo el equilibrio térmico a 25°C y medidas por triplicado. El número de corridas en cada medición fue determinado automáticamente por software.

3.4.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El análisis de las muestras por microscopia electrónica de barrido (MEB) se llevó a cabo en un microscopio JEOL JSM-7800F. Las nanopartículas se depositaron en los vidrios para ver las nanopartículas embebidas dentro de estos.

3.4.5 Espectroscopia UV-VIS

Los espectros de extinción se obtuvieron con un espectrómetro UV-VIS-NIR marca Ocean Optics modelo USB2000+XR1-ES, utilizando una fuente de luz de la misma marca y modelo DH-200-BAL con dos lámparas: halógeno y deuterio.

3.4.6 Luminiscencia PL

Los espectros de fotoluminiscencia de los vidrios se obtuvieron excitando con un láser de He-Cd con una longitud de onda $\lambda=325$ nm. Las muestras fueron colocadas sobre cinta kapton y medidas en un rango de longitud de onda de 300-800 nm. El análisis se realizó a temperatura ambiente (25°C) y los espectros se obtuvieron utilizando el software Syner JY.

4 Capítulo I

4.1 Sistemas SiO_2 -aminoácidos- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (zona inmiscible)

4.1.1 Análisis térmicos

La matriz muestra un evento endotérmico que empieza en 40 °C y termina en 100 °C aproximadamente (Figura 17), el cual es atribuido a pérdida de solvente (agua + EtOH). Este evento se ve claro con la pérdida de peso de 15% observada en la curva TGA. La Figura 17 muestra las curvas DSC de las muestras SiO_2 -L-arg- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. En general se observan procesos endotérmicos por debajo de los 100 °C (93 °C en la matriz; 72 °C en la roja; 71 °C en la azul y 69 °C en la verde). Estos procesos se atribuyen a pérdida de solvente (Agua y/o EtOH) que aún se encuentra presente en las muestras. Estos solventes aparecen debido a la ruta de síntesis utilizada. Estos procesos también son observados en las curvas TGA (ver Figura 18). La matriz pierde aproximadamente 25% de su peso. En la Tabla 13 se enlistan las pérdidas de peso correspondientes a cada evento térmico presente en la curva DSC.

Se ha reportado que el nitrato de sodio L-prolina tiene una temperatura de descomposición arriba de los 160°C y el nitrato de sodio Glicina arriba de 190°C. Entre 200 y 250°C hay una pérdida de peso la cual es atribuida a la eliminación de l-prolina. Este proceso empieza alrededor de 200°C como un pico endotérmico [59]. Después de la eliminación de la parte orgánica, hay procesos térmicos atribuidos a la eliminación de la parte inorgánica. Alrededor de 300 °C hay una pérdida de peso asociada a la formación de nitrito. Entonces arriba de los 350°C toma lugar la descomposición del nitrito y la liberación del óxido de nitrógeno. En el DSC, el proceso endotérmico alrededor de 300°C es atribuido a la descomposición de NaNO_3 seguidos por la fundición del nitrito [59].

En la gráfica también se puede ver un proceso endotérmico, alrededor de los 280°C, el cual se identifica como la difícil pérdida de solvente que aún se encuentra atrapado dentro del material. Se ha reportado que a estas temperaturas el agua y solvente todavía pueden estar presentes dentro del material [60]. Después se observan eventos endotérmicos que son debido a una deshidroxilación del sólido [61]. Este evento se presenta de 400 a 800°C. La Figura 19 correspondiente al diagrama DSC para las muestras SiO_2 -L-his- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, así como la Figura 21 correspondiente al diagrama DSC para las muestras SiO_2 -L-pro- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ presentan eventos térmicos muy similares comparados con el primer caso de las muestras SiO_2 -L-arg- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

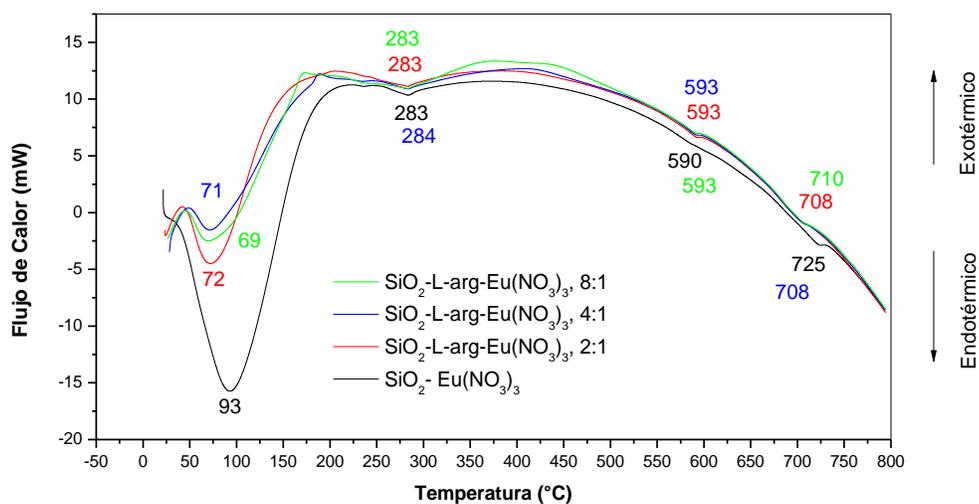


Fig. 17. Curvas DSC de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (negro).

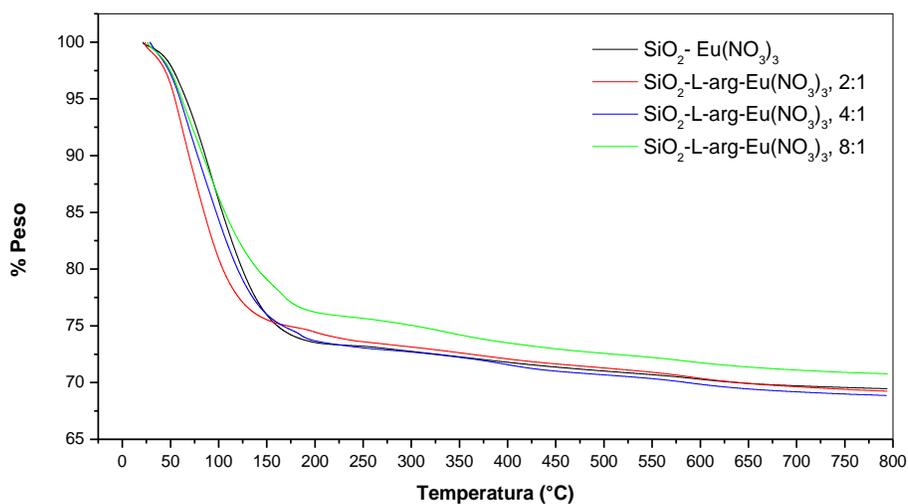


Fig. 18. Curvas TGA de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (negro).

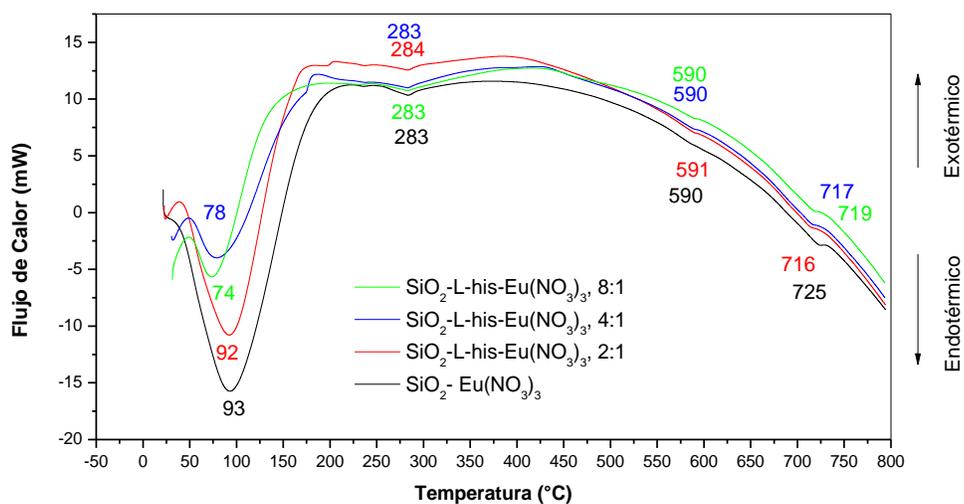


Fig. 19. Curvas DSC de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (negro).

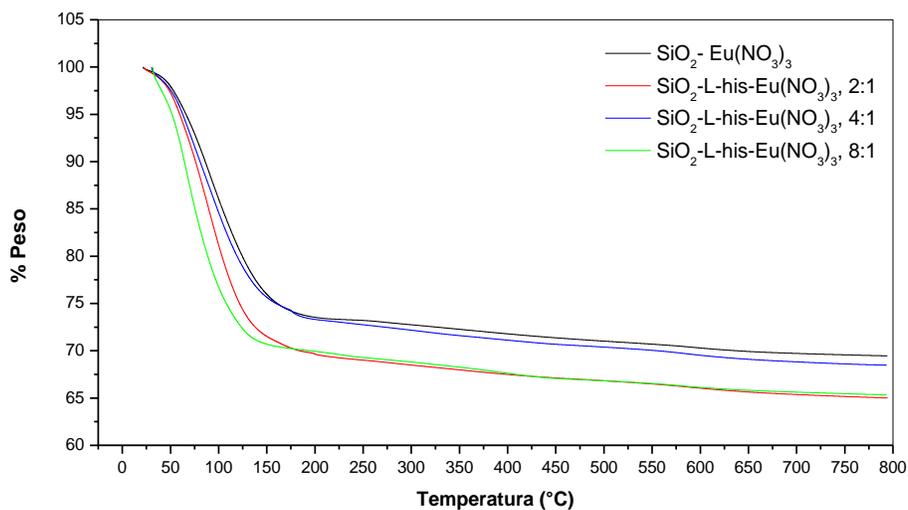


Fig. 20. Curvas TGA de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (negro).

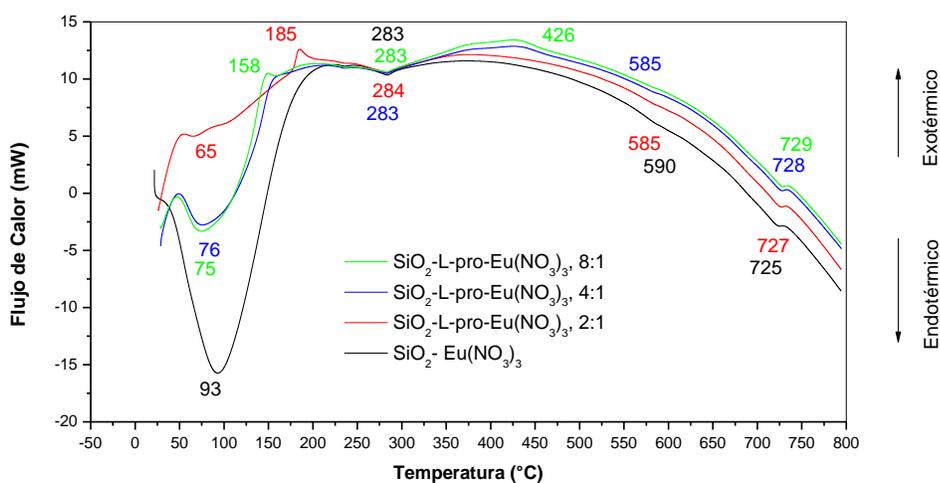


Fig. 21. Curvas DSC de las muestras: SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 2:1 (rojo); SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 4:1 (azul); SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 8:1 (verde), junto con la matriz SiO₂-Eu(NO₃)₃ (negro).

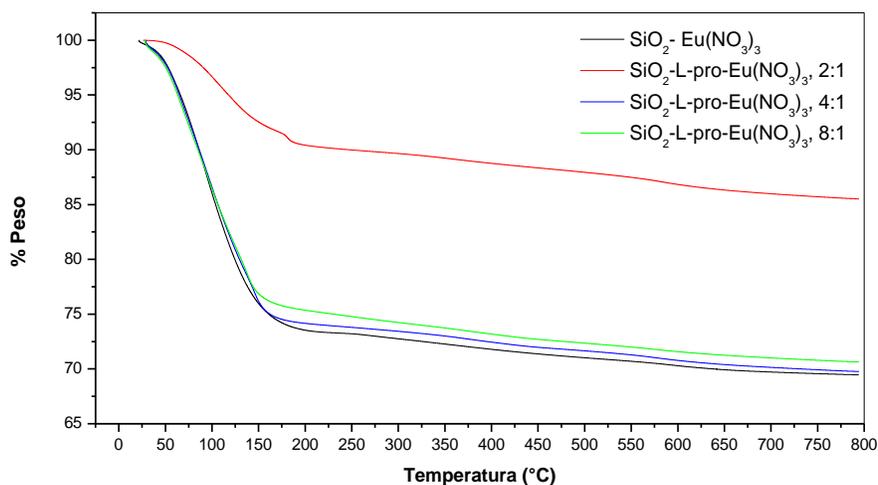


Fig. 22. Curvas TGA de las muestras: SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 2:1 (rojo); SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 4:1 (azul); SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃ 8:1 (verde), junto con la matriz SiO₂-Eu(NO₃)₃ (negro).

Tabla 13. Pérdidas de peso registradas en las muestras $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ después del TT (80°C por 5 h) junto con las pérdidas obtenidas en los experimentos TGA.

Muestra	T _{inicio} [°C]	T _{pico} [°C]	Pérdida de peso [%] (TGA)	Pérdida de peso [%] (TT)	Flujo de energía	Evento térmico propuesto
Matriz Eu	36	93	12.5		Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	265	283	15		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	520	725	5		Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro-Eu(NO ₃) ₃ 2:1	57	65	3	27.09	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	175	185	7		Exotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	250	283	1		Endotérmico	Grupos OH
505	726	4			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro-Eu(NO ₃) ₃ 4:1	52	76	24.5	21.94	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	253	283	1.5		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	510	727	4		Endotérmico	Grupos OH
505	726	4			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro-Eu(NO ₃) ₃ 8:1	51	75	22.5	18.94	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	152	188	2.5		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	256	283	2		Endotérmico	Grupos OH
509	729	4			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-his-Eu(NO ₃) ₃ 2:1	45	92	23	23.84	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	255	285	8		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	460	592	3		Endotérmico	Grupos OH
620	715	1			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-his-Eu(NO ₃) ₃ 4:1	53	78	20	20.88	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	175	185	10		Exotérmico	-
Tercer cuarto	255	284	1		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
502	590	3			Endotérmico	Grupos OH
628	718	1			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-his-Eu(NO ₃) ₃ 8:1	54	74	23	14.14	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	253	283	8		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	509	591	3		Endotérmico	Grupos OH
612	718	1			Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-arg-Eu(NO ₃) ₃ 2:1	47	72	10	21.99	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)

segundo	238	283	17		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer	462	593	2		Endotérmico	
cuarto	625	708	2		Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ -L-arg-Eu(NO ₃) ₃ 4:1	54	71	7	26.22	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	180	189	18.5		Exotérmico	-
Tercer	256	283	1.5		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
cuarto	455	593	3		Endotérmico	
quinto	615	707	1		Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ -L-arg-Eu(NO ₃) ₃ 8:1	45	69	6	25.88	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	165	173	16.5		Exotérmico	-
Tercer	252	283	2		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
cuarto	481	593	3.5		Endotérmico	
quinto	615	710	1		Endotérmico	Grupos OH

4.1.2 Espectroscopia Raman

4.1.2.1 Antes del tratamiento térmico

La Figura 23 muestra los espectros Raman de los sistemas SiO₂-L-arg-Eu(NO₃)₃ junto con el de la matriz SiO₂-Eu(NO₃)₃ para comparar los sistemas con la presencia de aminoácido y la ausencia de éste. Se pueden observar los modos de vibración del SiO₂ en la banda 974 cm⁻¹ [62] y el enlace Si-O-Si en la banda 1044 cm⁻¹ característicos de la sílice. En la figura también se definen claramente las bandas para el aminoácido las cuales están en 1718 cm⁻¹ y en 1393 cm⁻¹ [63] que corresponden a modos de vibración de grupos funcionales -COOH, y finalmente en frecuencias más altas se aprecian las bandas de los grupos hidroxilos (-OH) entre los 3100 cm⁻¹ y 3700 cm⁻¹ particulares del solvente que hay en los vidrios. Además, la banda en 2941 cm⁻¹ indica la presencia de grupos -CH_x pertenecientes al EtOH [64], [65].

Las Figuras 24 y 25 muestran los espectros Raman para las muestras SiO₂-L-his-Eu(NO₃)₃ y SiO₂-L-pro-Eu(NO₃)₃, en las cuales se observan similitudes en los modos de vibración. Estas figuras fueron tomadas sin tratamiento térmico.

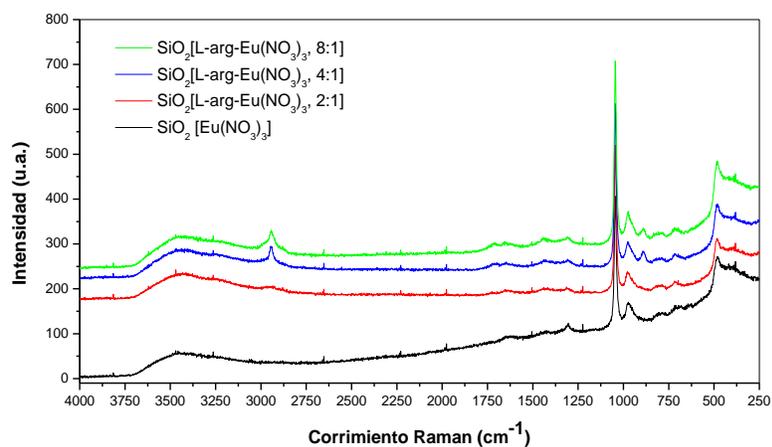


Fig. 23. Espectroscopía Raman para las muestras SiO_2 [L-arg-Eu(NO_3) $_3$].

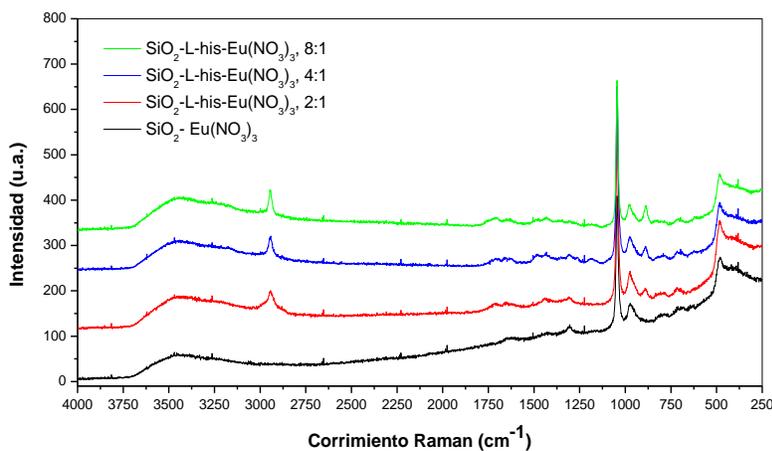


Fig. 24. Espectroscopía Raman para las muestras SiO_2 -L-his-Eu(NO_3) $_3$.

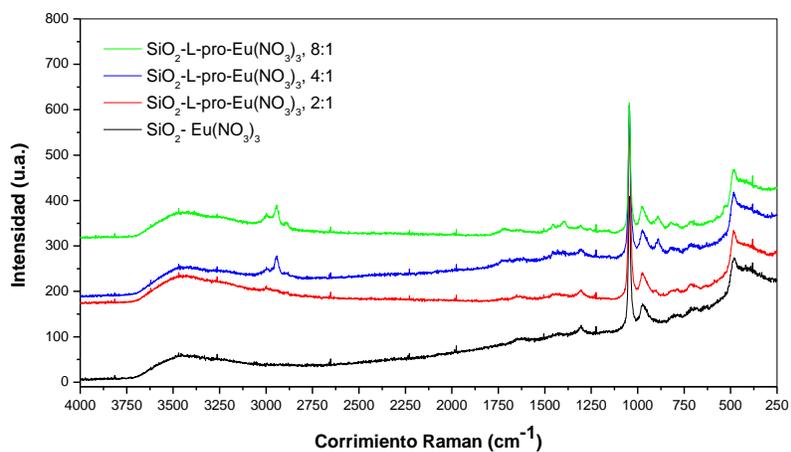


Fig. 25. Espectroscopía Raman para las muestras SiO_2 -L-pro-Eu(NO_3) $_3$.

4.1.2.2 Después de tratamiento térmico

La Figura 26 muestra los espectros Raman de los sistemas $\text{SiO}_2[\text{L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3]$ junto con el de la matriz $\text{SiO}_2[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]$ para comparar los sistemas con la presencia de aminoácido y la ausencia de este mismo después del tratamiento térmico a 80°C .

Al igual que los espectros Raman sin tratamiento térmico se pueden observar los modos de vibración del SiO_2 en la banda 974 cm^{-1} y el enlace Si-O-Si en la banda 1044 cm^{-1} característicos de la sílice. En la figura también se definen claramente las bandas para el aminoácido las cuales están en 1718 cm^{-1} y en 1393 cm^{-1} que corresponden a enlaces COOH, y finalmente en frecuencias más altas se aprecian las bandas de los grupos hidroxilos (OH) entre los 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} particulares del solvente que hay en los vidrios. Además la banda en 2941 cm^{-1} indica la presencia de CH del EtOH. Los resultados sugieren una buena estabilidad térmica de estos materiales a estas temperaturas.

Tabla 14. Frecuencias para cada grupo funcional de acuerdo a la espectroscopia Raman.

Corrimiento Raman (cm^{-1})	Grupos funcionales
3100-3700	OH
2999	CH_2
2941	CH
2892	CH_2
1718	COOH
1631	NO_2
1454	CH_2
1393	COOH
1304	NO_2
1044	Si-O-Si
974	SiO_2
891	Anillo
817	Si-O-Si
785	
713	NO_2
570	Defecto Banda
528	CH
483	Defecto Banda

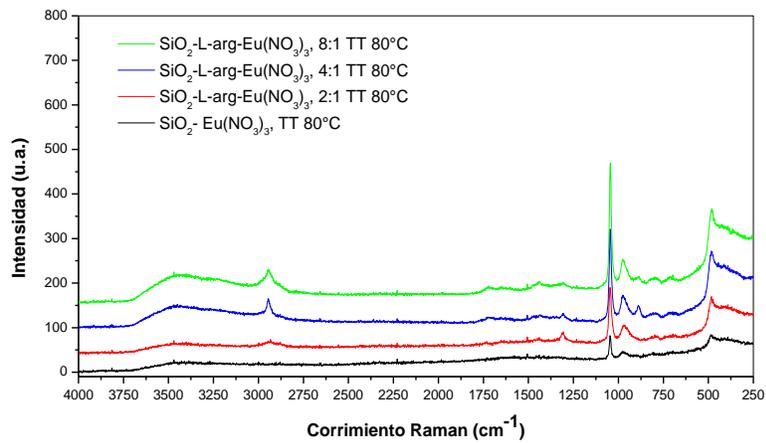


Fig. 26. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

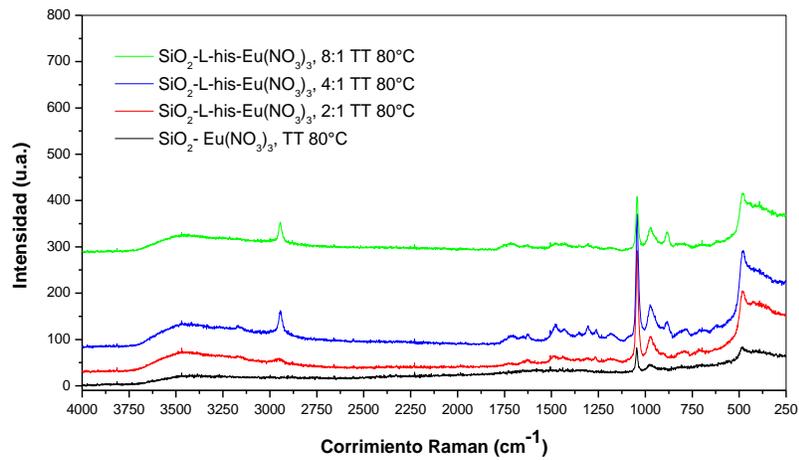


Fig. 27. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

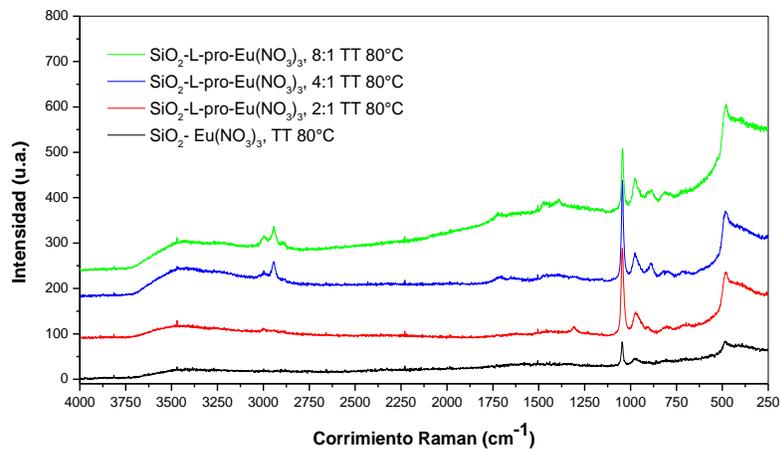


Fig. 28. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

4.1.3 Espectroscopia PL

4.1.3.1 Antes del tratamiento térmico

En la Figura 29 se pueden observar los espectros de emisión PL de los sistemas híbridos SiO_2 -L-arg-Eu(NO_3)₃ junto con el de la muestra SiO_2 -Eu(NO_3)₃. El espectro de emisión PL del sistema SiO_2 -Eu(NO_3)₃ presenta las emisiones características del Eu^{3+} . La banda $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$ se observa alrededor de 535 nm, la banda $^5\text{D}_1-^7\text{F}_2$ se observa alrededor de 555 nm, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ se observa alrededor de 591 nm, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ se observa alrededor de 615 nm, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_3$ se observa alrededor de 650 nm, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ se observa alrededor de 693 nm. Además, se puede observar una amplia banda de emisión que empieza aproximadamente en los 420 nm y se extiende hasta los 550 nm.

Ha sido observado que la irradiación, el estrés mecánico, los cambios de temperatura y la presencia de impurezas pueden afectar la formación de defectos y/o la transformación de defectos existentes a otros defectos en SiO_2 . Estos y otro tipo de problemas son causados o al menos iniciados por la creación o transformación de defectos puntuales luminiscentes. La banda que se observa desde los 425nm hasta los 520nm se debe a defectos causados por la sílice. Los defectos en un vidrio de sílice perfecto puede incluir vacancias de oxígeno o silicio y sus intersticiales, enlaces simples Si-Si o O-O o bajo-coordinados silicios u oxígenos [66].

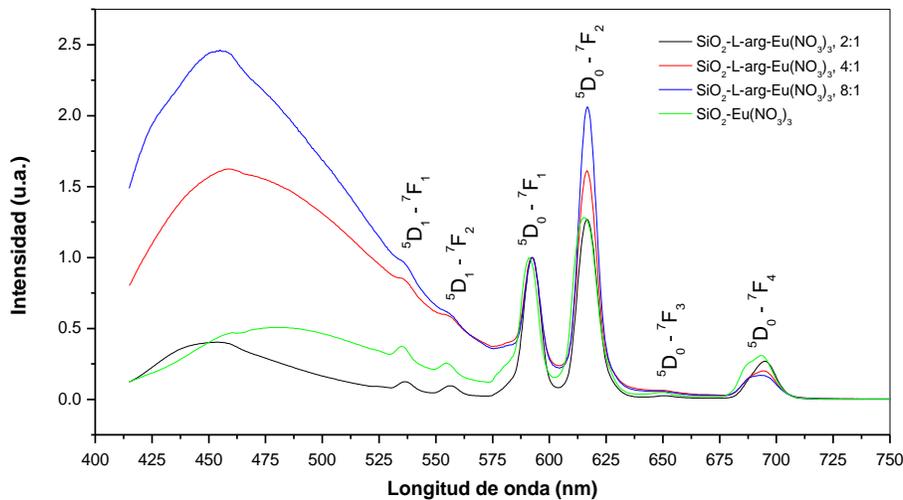


Fig. 29. Espectro de emisión PL de las muestras SiO_2 -L-arg-Eu(NO_3)₃ comparadas con la muestra SiO_2 -Eu(NO_3)₃. (Excitación 395 nm). Antes del TT.

Las Figuras 30 y 31 muestran los espectros de emisión para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$, respectivamente. En ambas graficas se observan las emisiones características del Eu^{3+} antes mencionadas. Con estas graficas se puede observar que los tres aminoácidos utilizados modifican la banda monitoreada.

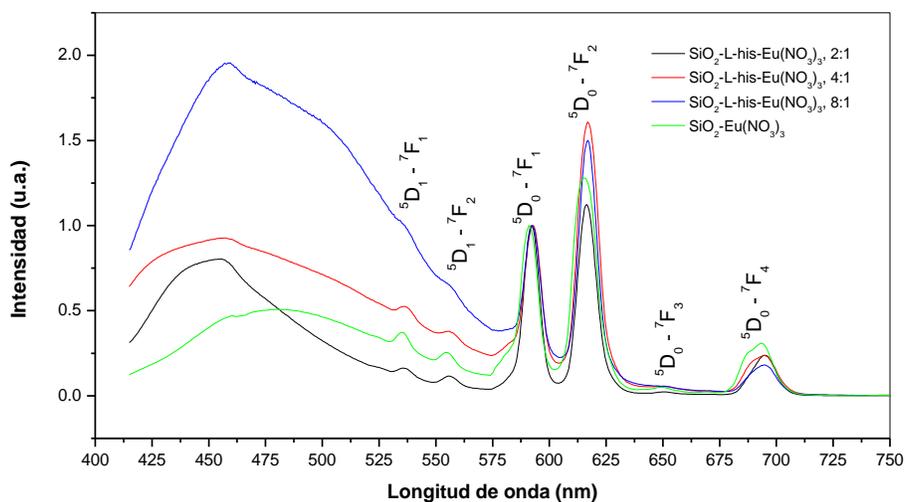


Fig. 30. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ comparadas con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$. (Excitación 395 nm).

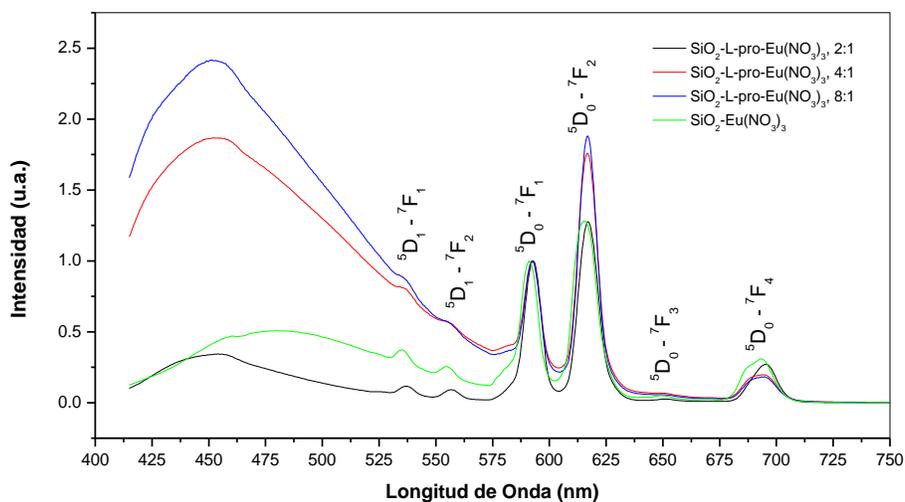


Fig. 31. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$ comparadas con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$. (Excitación 395 nm).

Tabla 15. Bandas características del Eu^{3+} y posición dentro del espectro electromagnético.

Sistema	${}^5\text{D}_{1-7}\text{F}_1$	${}^5\text{D}_{1-7}\text{F}_2$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_3$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_4$
$\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$	535	555	591	615	650	693
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (2:1)	536.5	556	592.5	616.5	651	695
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (4:1)	535	554	592.5	616.5	650	694
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ (8:1)	536	555	592.5	617	649.5	693.5

Se monitoreo la banda ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$ porque esta banda depende del ambiente químico en donde se encuentra, sin embargo, la banda ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$ es independiente del ambiente químico donde se encuentra.

Por otra parte, se puede observar que la relación de intensidad de las bandas ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2/{}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$ se modifica al variar la proporción de aminoácido. La Tabla 16, 17 y 18 muestra la relación de intensidad de estas bandas para cada uno de los sistemas. Se puede observar que al aumentar la concentración de aminoácido aumenta la relación entre las bandas, es decir, el aminoácido modifica dicha relación.

Tabla 16. Relación de intensidad de las bandas ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2/{}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$ observada en el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-prolina - Eu}(\text{NO}_3)_3$ en comparación con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$. Antes del TT.

Muestra	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2/{}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$
$\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.9125	1.21498	1.33
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1	0.98738	1.26327	1.28
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1	0.72938	1.47745	2.02
$\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1	0.77133	1.98948	2.58

Tabla 17. Relación de intensidad de las bandas ${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2/{}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$ observada en el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-arginina - Eu}(\text{NO}_3)_3$ en comparación con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$. Antes del TT.

Muestra	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2$	${}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_2/{}^5\text{D}_{0-7}\text{F}_1$
$\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.9125	1.21498	1.33
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1	0.98824	1.27032	1.28
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1	0.74617	1.64214	2.20
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1	0.78846	1.81597	2.30

Tabla 18. Relación de intensidad de las bandas ${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$ observada en el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-histidina - Eu}(\text{NO}_3)_3$ en comparación con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$. Antes del TT.

Muestra	${}^5D_0-{}^7F_1$	${}^5D_0-{}^7F_2$	${}^5D_0-{}^7F_2/{}^5D_0-{}^7F_1$
$\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.9125	1.21498	1.33
$\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2:1	0.99921	1.12459	1.12
$\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 4:1	0.82766	1.51632	1.83
$\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$ 8:1	0.7206	1.37511	1.91

La Figura 32 muestra la relación de las bandas ${}^5D_0-{}^7F_1$ y ${}^5D_0-{}^7F_2$ para los diferentes aminoácidos; L-arg, L-pro y L-his. Se ve claramente que, al aumentar la concentración de estos, la intensidad aumenta, este estudio se hizo para los sistemas $\text{SiO}_2\text{-L-aminoacido-Eu}(\text{NO}_3)_3$ sin background (ver Figura. 70-72 en anexos).

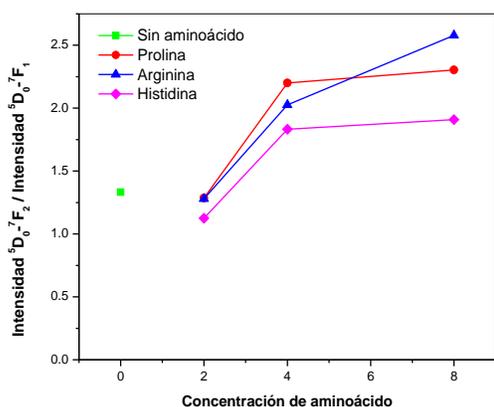


Fig. 32. Relación de intensidad para los aminoácidos L-pro, L-His y L-arg, respectivamente.

4.1.3.2 Después del tratamiento térmico (TT)

En la Figura 33 se pueden observar los espectros de emisión PL de los sistemas híbridos $\text{SiO}_2\text{-L-Gli-Eu}(\text{NO}_3)_3$. El espectro de emisión PL del sistema $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3$ presenta las emisiones características del Eu^{3+} . La banda ${}^5D_1-{}^7F_1$ se observa alrededor de 535 nm, la banda ${}^5D_1-{}^7F_2$ se observa alrededor de 555 nm, ${}^5D_0-{}^7F_1$ se observa alrededor de 591 nm, ${}^5D_0-{}^7F_2$ se observa alrededor de 615 nm, ${}^5D_0-{}^7F_3$ se observa alrededor de 650 nm, ${}^5D_0-{}^7F_4$ se observa alrededor de 693 nm. Además, se

puede observar una amplia banda de emisión que empieza aproximadamente en los 420 nm y se extiende hasta los 550 nm. En la figura se indican las emisiones características antes mencionadas. Las Figuras 34, 35 y 36 muestran los espectros de emisión para los diferentes aminoácidos utilizados después del tratamiento térmico, donde se aprecia que la banda monitoreada sigue variando la intensidad de acuerdo con la proporción de aminoácido que contiene.

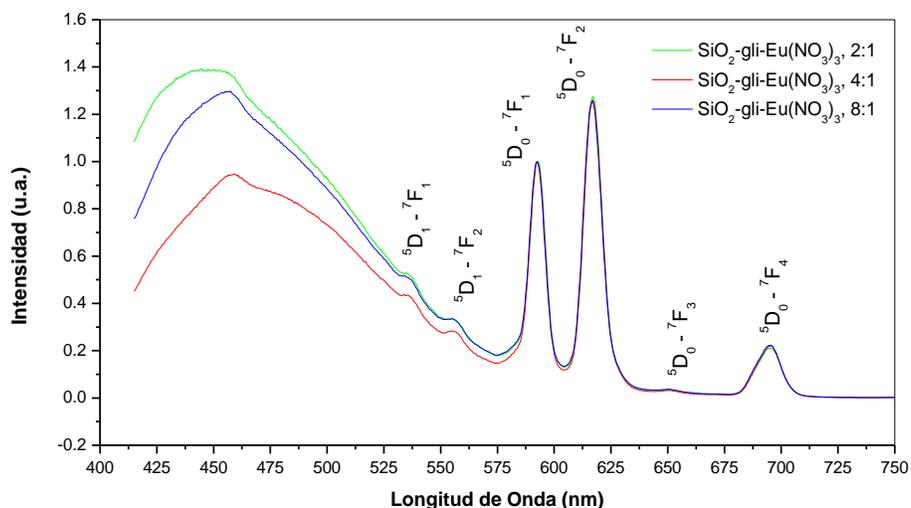


Fig. 33. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-gli-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

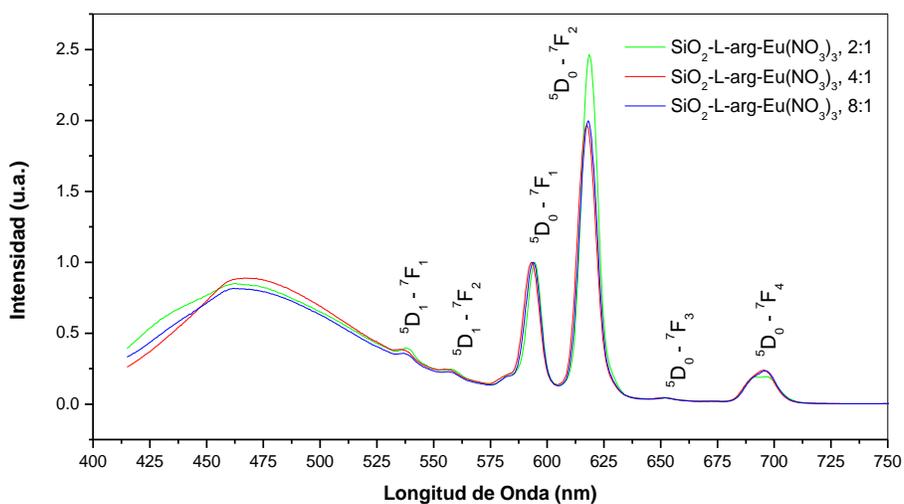


Fig. 34. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

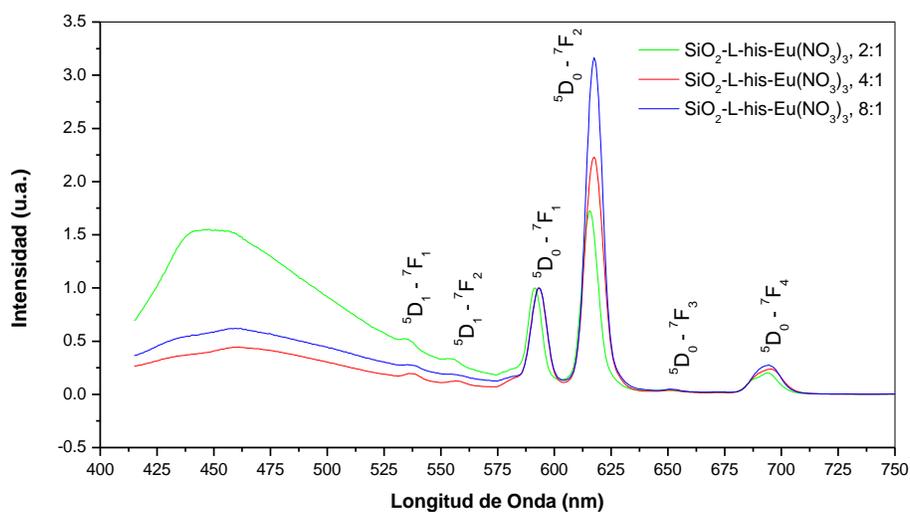


Fig. 35. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

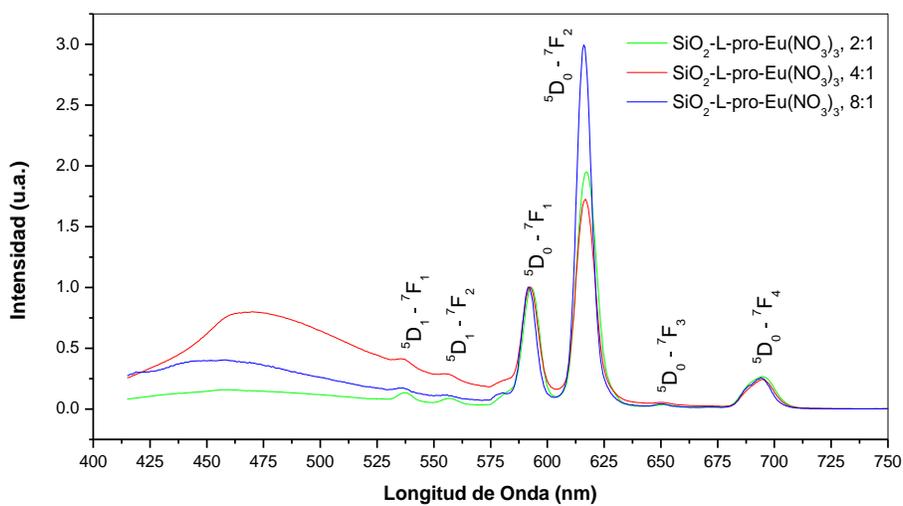


Fig. 36. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$.

5 Capítulo II

5.1 Sistemas SiO_2 -aminoácidos- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ (zona inmiscible)

5.1.1 Análisis térmicos

En la Figura 39 se tienen los gráficos de las curvas DSC para la muestra SiO_2 -L-pro- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, en la cual, se puede ver un proceso endotérmico alrededor de los 70°C para las muestras con aminoácidos en diferentes concentraciones. Este proceso se debe, al igual que en las gráficas anteriores, a la pérdida de solvente y agua que se encuentra dentro del vidrio. Si comparamos con su respectiva gráfica de TGA, como se muestra en la Figura 38, se tiene que hay una pérdida de 20% en peso aproximadamente. Después se tiene otro evento endotérmico, en 283°C aproximadamente para las diferentes muestras con L-prolina, este proceso se atribuye a que el material aún no ha perdido todo el solvente atrapado, así como el agua atrancada dentro del material. Por último, se muestran procesos endotérmicos los cuales son debidos a la deshidroxilación del sólido, es decir, a los grupos OH que contiene el material.

Además, entre 200 y 250°C hay una pérdida de peso la cual es debido a la eliminación del aminoácido L-prolina. Después de la expulsión de la parte orgánica, hay procesos térmicos atribuidos a la eliminación de la parte inorgánica. Alrededor de 300°C hay una pérdida de peso asociada a la formación de nitrito. Entonces arriba de los 350°C toma lugar la descomposición del nitrito y la liberación del óxido de nitrógeno. En el DSC, el proceso endotérmico alrededor de 300°C es atribuido a la descomposición de NaNO_3 seguidos por la fundición del nitrito [59].

La Figura 37 muestra los diagramas DSC para la muestra SiO_2 -L-arg- $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ en donde se puede ver la similitud de los evento térmicos comparada con la muestra anterior.

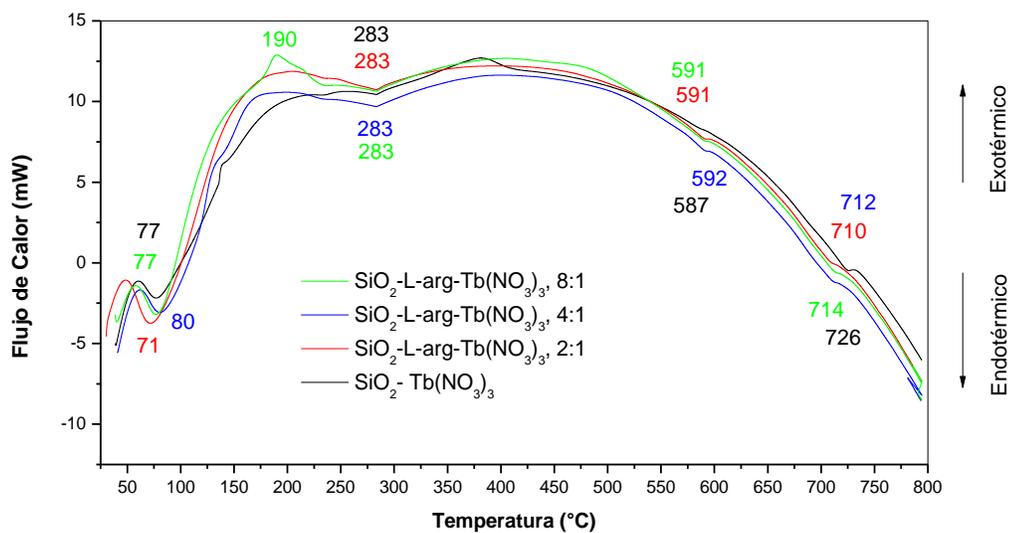


Fig. 37. Curvas DSC de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Tb(NO}_3)_3$ (negro).

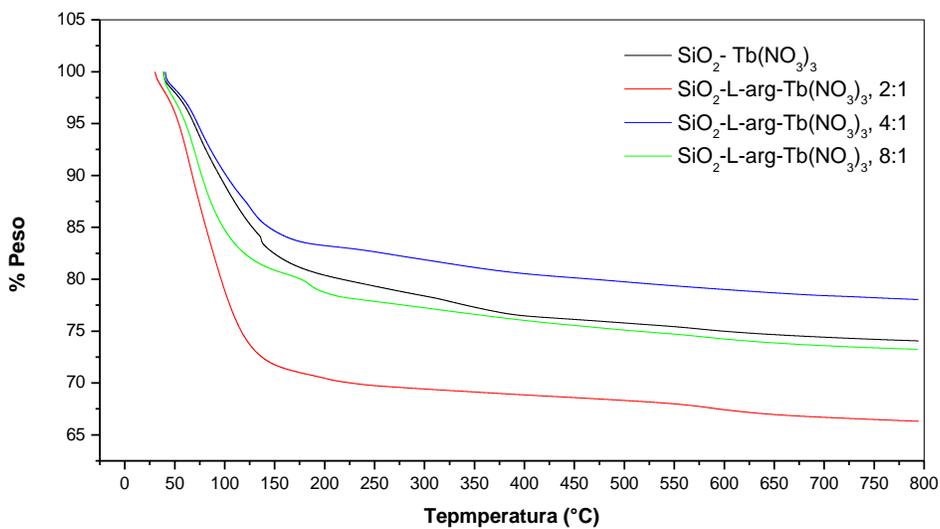


Fig. 38. Curvas TGA de las muestras: $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 2:1 (rojo); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 4:1 (azul); $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb(NO}_3)_3$ 8:1 (verde), junto con la matriz $\text{SiO}_2\text{-Tb(NO}_3)_3$ (negro).

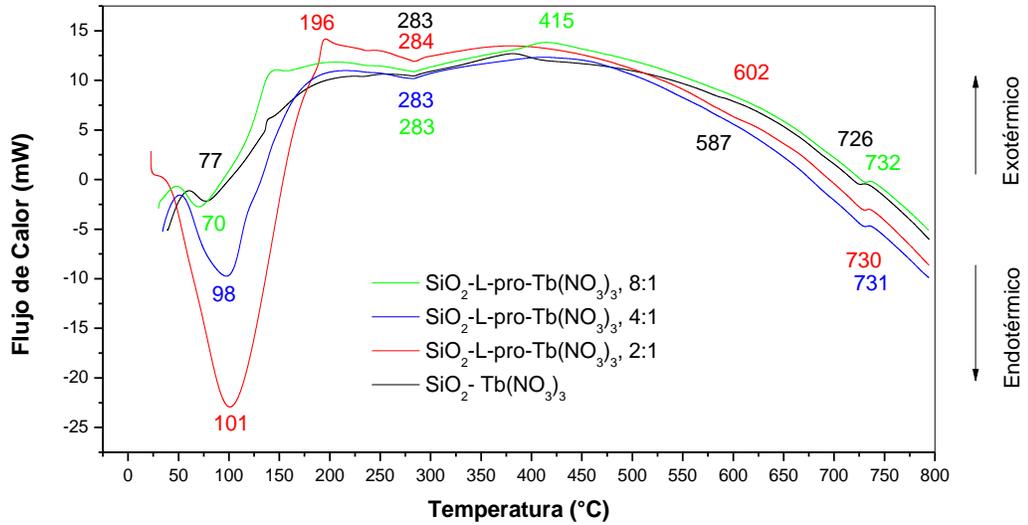


Fig. 39. Curvas DSC de las muestras: SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 2:1 (rojo); SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 4:1 (azul); SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 8:1 (verde), junto con la matriz SiO₂-Tb(NO₃)₃ (negro).

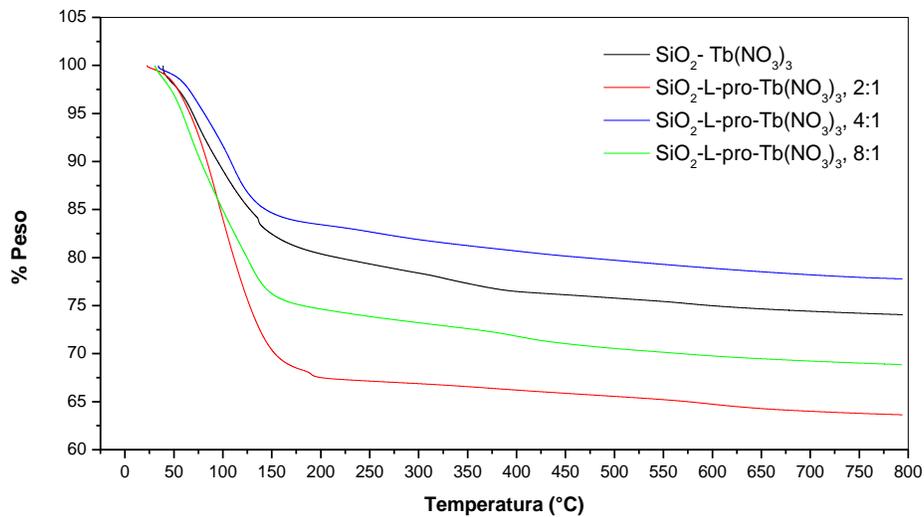


Fig. 40. Curvas TGA de las muestras: SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 2:1 (rojo); SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 4:1 (azul); SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃ 8:1 (verde), junto con la matriz SiO₂-Tb(NO₃)₃ (negro).

Tabla 19. Pérdidas de peso registradas en las muestras Tb (NO₃)₃ después del TT (80°C por 5 h) junto con las pérdidas obtenidas en los experimentos TGA.

Muestra	T _{inicio} [°C]	T _{pico} [°C]	Pérdida de peso [%] (TGA)	Pérdida de peso [%] (TT)	Flujo de energía	Evento térmico propuesto
Matriz Tb	63	77	6	20.89	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	283	381	17		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	450 726		4		Endotérmico Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro- Tb(NO ₃) ₃ 2:1	40	101	16	16.16	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	188	196	16		Exotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	250 445	284 730	1 4		Endotérmico Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro- Tb(NO ₃) ₃ 4:1	56	98	8	22.85	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	250	283	10		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	478 730		5		Endotérmico Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-pro- Tb(NO ₃) ₃ 8:1	51	70	9	17.98	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	130	145	15		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	250 464	284 732	4 5		Endotérmico Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-arg- Tb(NO ₃) ₃ 2:1	52	71	12	25.92	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	218	283	18		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
Tercer cuarto	475 609	593 709	2.5 1		Endotérmico Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-arg- Tb(NO ₃) ₃ 4:1	66	81	6	20.88	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	212	283	12		Exotérmico	-
Tercer	496	592	4		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
cuarto quinto	608 712		1		Endotérmico	Grupos OH
SiO ₂ L-arg- Tb(NO ₃) ₃ 8:1	60	77	10	25.42	Endotérmico	Perdida de solvente (H ₂ O, EtOH)
segundo	172	190	11		Endotérmico	-
Tercer	250	284	2		Endotérmico	Continúa la pérdida de solvente.
cuarto quinto	487 609	590 715	4 1		Endotérmico	Grupos OH

5.1.2 Espectroscopia Raman

5.1.2.1 Antes del tratamiento térmico

La Figura 41 muestra los espectros Raman de los sistemas $\text{SiO}_2[\text{L-arg-Tb}(\text{NO}_3)_3]$ junto con el de la matriz $\text{SiO}_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$ para comparar los sistemas con la presencia de aminoácido y la ausencia de este mismo. Se pueden observar los modos de vibración del SiO_2 en la banda 974 cm^{-1} y el enlace Si-O-Si en la banda 1044 cm^{-1} característicos de la sílice. En la Figura también se definen claramente las bandas para el aminoácido las cuales están en 1718 cm^{-1} y en 1393 cm^{-1} que corresponden a enlaces COOH, y finalmente en frecuencias más altas se aprecian las bandas de los grupos hidroxilos (OH) entre los 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} particulares del solvente que hay en los vidrios. Además, la banda en 2941 cm^{-1} indica la presencia de grupos CH del EtOH.

La Figura 42 muestra los espectros Raman de los sistemas $\text{SiO}_2[\text{L-his-Tb}(\text{NO}_3)_3]$ y $\text{SiO}_2[\text{L-pro-Tb}(\text{NO}_3)_3]$ junto con el de la matriz $\text{SiO}_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$. Entre las graficas se aprecia una similitud entre las bandas que caracterizan al material.

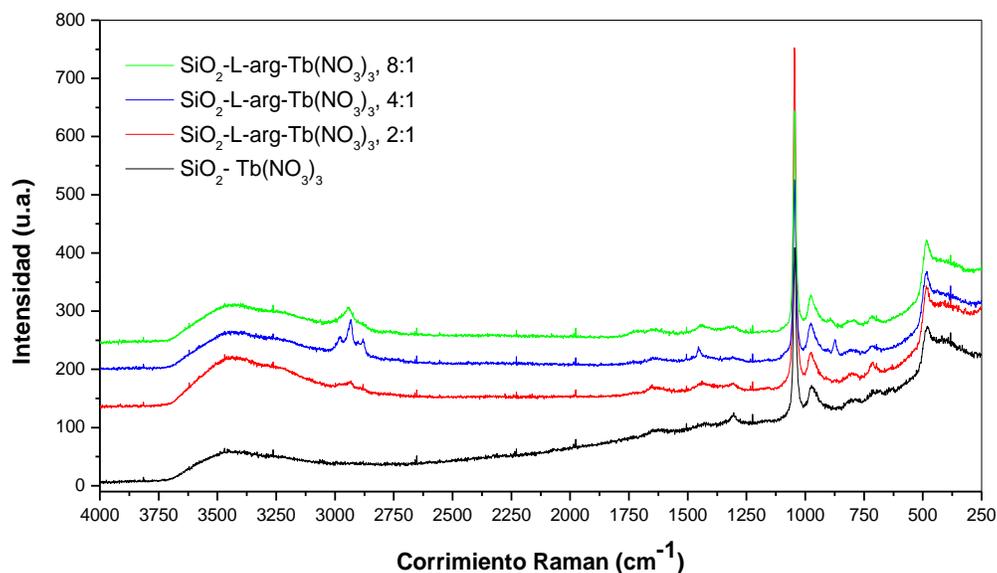


Fig. 41. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb}(\text{NO}_3)_3$.

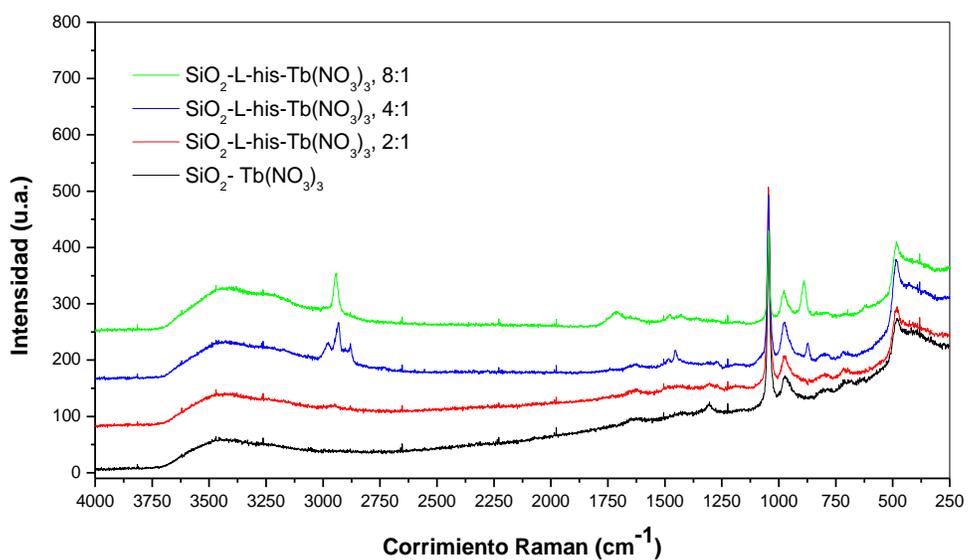


Fig. 42. Espectroscopía Raman para las muestras SiO₂-L-his-Tb(NO₃)₃.

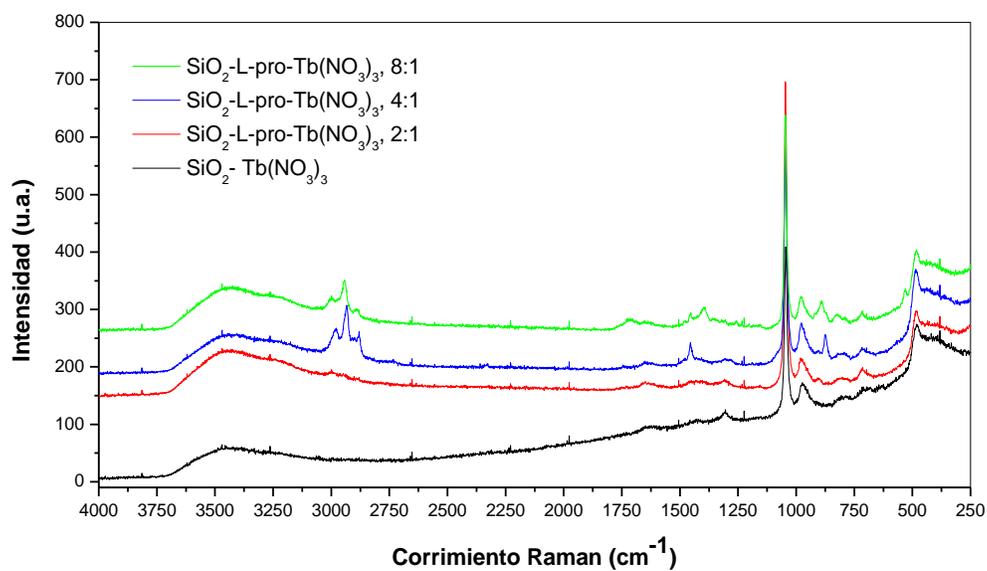


Fig. 43. Espectroscopía Raman para las muestras SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃.

5.1.2.2 Después del tratamiento térmico.

La Figura 44 muestra los espectros Raman de los sistemas $\text{SiO}_2[\text{L-arg-Tb}(\text{NO}_3)_3]$ junto con el de la matriz $\text{SiO}_2[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3]$ para comparar los sistemas con la presencia de aminoácido y la ausencia de este mismo. Se pueden observar los modos de vibración del SiO_2 en la banda 974 cm^{-1} y el enlace Si-O-Si en la banda 1044 cm^{-1} característicos de la sílice. En la figura también se definen claramente las bandas para el aminoácido las cuales están en 1718 cm^{-1} y en 1393 cm^{-1} que corresponden a enlaces COOH, y finalmente en frecuencias más altas se aprecian las bandas de los grupos hidroxilos (OH) entre los 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} particulares del solvente que hay en los vidrios. Además, la banda en 2941 cm^{-1} indica la presencia de CH del EtOH.

Las Figuras 45 y 46 muestran los espectros Raman de las muestras $\text{SiO}_2[\text{L-his-Tb}(\text{NO}_3)_3]$ y $\text{SiO}_2[\text{L-pro-Tb}(\text{NO}_3)_3]$. Se observan similares las bandas que caracterizan al material después del tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras. La Tabla 20 muestra los grupos funcionales particulares del material. También se ven pequeñas variaciones en las bandas que pueden ser debidas a la síntesis de los materiales.

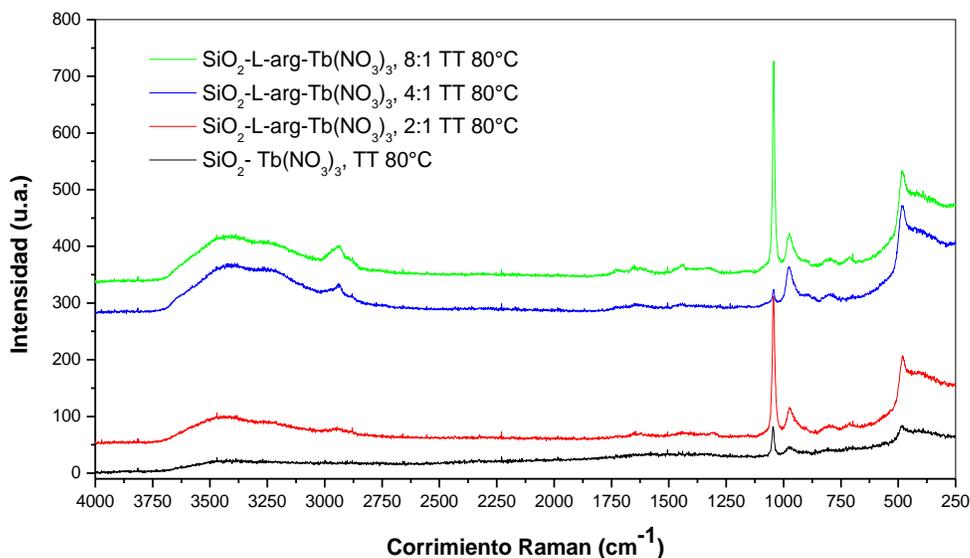


Fig. 44. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb}(\text{NO}_3)_3$.

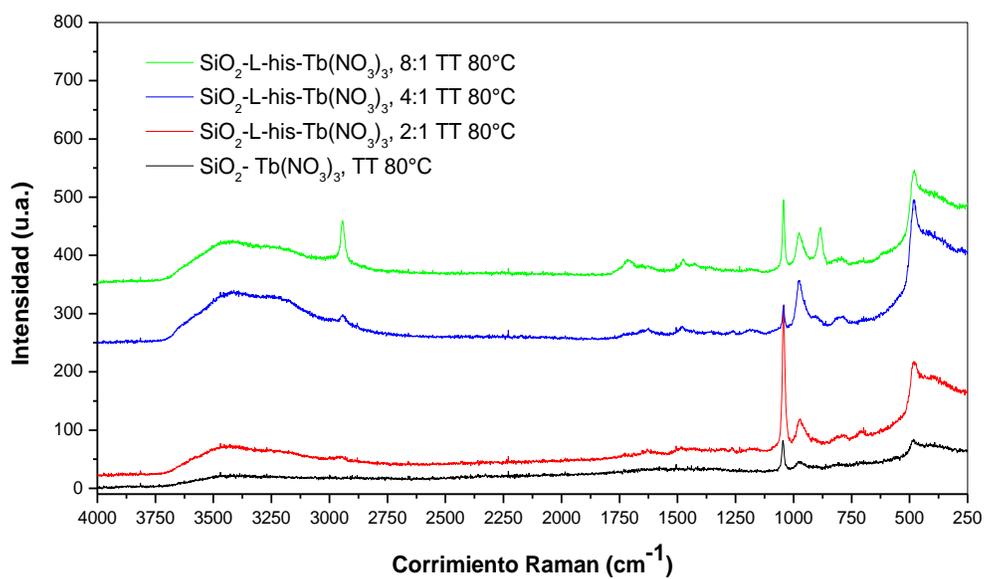


Fig. 45. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Tb}(\text{NO}_3)_3$.

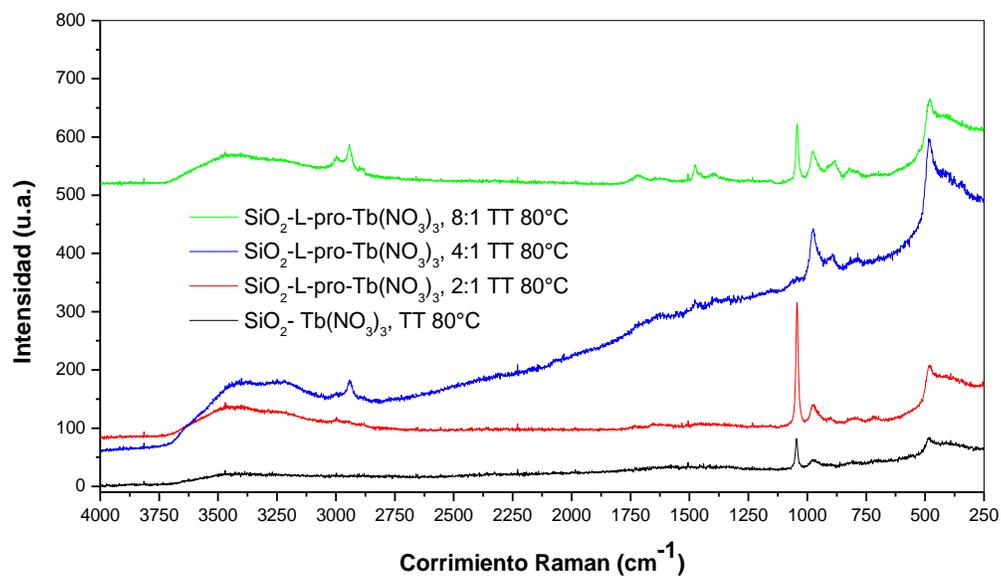


Fig. 46. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Tb}(\text{NO}_3)_3$.

Tabla 20. Frecuencias para cada grupo funcional de acuerdo a la espectroscopia Raman.

Corrimiento Raman (cm ⁻¹)	Grupos funcionales
3100-3700	OH
2999	CH ₂
2941	CH
2892	CH ₂
1718	COOH
1631	NO ₂
1454	CH ₂
1393	COOH
1304	NO ₂
1044	Si-O-Si
974	SiO ₂
891	Anillo
817	Si-O-Si
785	
713	NO ₂
570	Defecto Banda
528	CH
483	Defecto Banda

5.1.3 Espectroscopia PL

En la Figura 47 se pueden observar los espectros de emisión PL de los sistemas híbridos SiO₂-L-his-Tb(NO₃)₃ junto con el de la muestra SiO₂-Tb(NO₃)₃. El espectro de emisión PL del sistema SiO₂-Tb(NO₃)₃ presenta las emisiones características del Tb³⁺. La banda ⁵D₄-⁷F₆ se observa alrededor de 490 nm, la banda ⁵D₄-⁷F₅ se observa alrededor de 545 nm, ⁵D₄-⁷F₄ se observa alrededor de 586 nm, ⁵D₄-⁷F₃ se observa alrededor de 622 nm. Además, se puede observar una amplia banda de emisión que empieza aproximadamente en los 385 nm y se extiende hasta los 475 nm, la cual es debida a defectos como en el caso del Eu³⁺. En este caso se monitoreo la banda ⁵D₄-⁷F₅ que no es dependiente del ambiente químico donde se encuentra.

La Figura 48 muestra el espectro de emisión para la muestra SiO₂-L-pro-Tb(NO₃)₃, mientras que la Figura 49 muestra el espectro de emisión para la muestra SiO₂-L-arg-Tb(NO₃)₃. En ambas figuras se muestran las emisiones características del Tb³⁺.

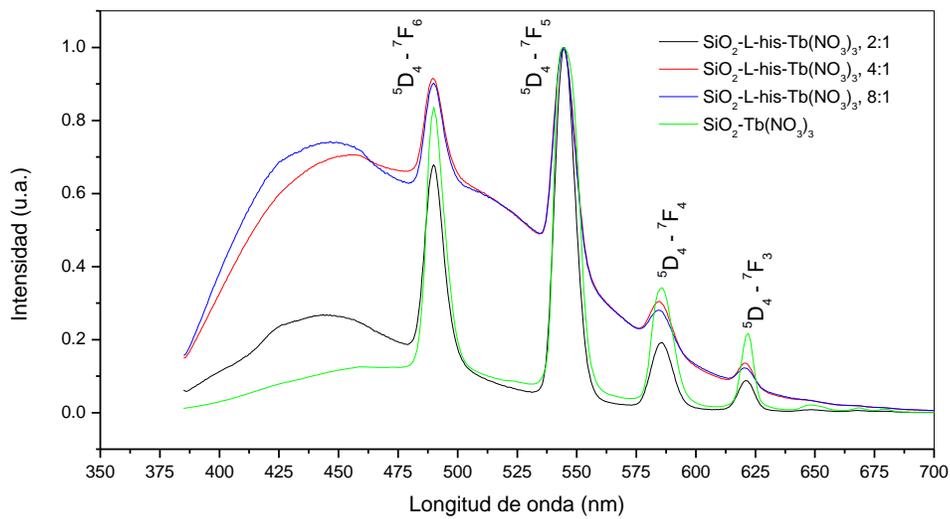


Fig. 47. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-his-Tb}(\text{NO}_3)_3$ comparadas con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (Excitación 395 nm).

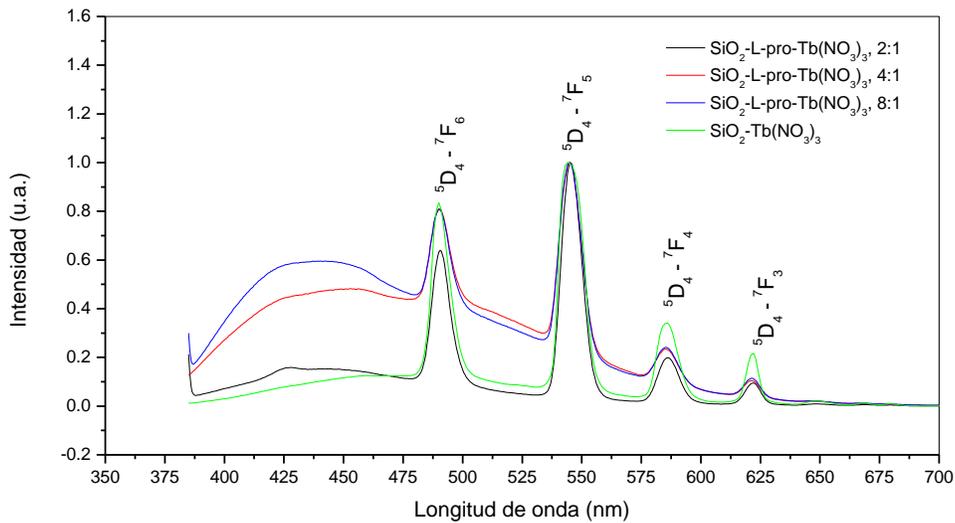


Fig. 48. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Tb}(\text{NO}_3)_3$ comparadas con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (Excitación 395 nm).

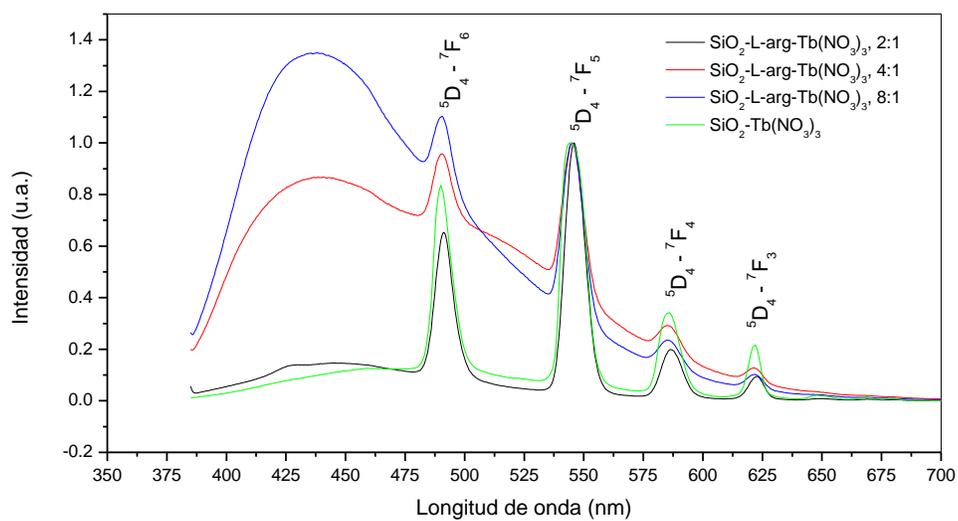


Fig. 49. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-arg-Tb}(\text{NO}_3)_3$ comparadas con la muestra $\text{SiO}_2\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$. (Excitación 395 nm).



Fig. 50. Emisión Tb con color verde.

6 Capítulo III

6.1 Sistemas SiO_2 -aminoácidos-Eu/ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ sin y con adiciones de NPs de Ag (zona miscible)

6.1.1 Parte 1 Síntesis de NPs de Ag

6.1.1.1 Espectroscopia UV-Vis

El espectro UV-Vis nos da información acerca de las nanopartículas, hay una relación directa entre el espectro de extinción con el tamaño de las nanopartículas, por ejemplo, la Figura 51 está centrada en 422 nm lo cual, teóricamente esperaríamos tamaños de nanopartículas entre 50 y 60 nm y formas definidas, generalmente esferas.

Este espectro se muestra en la Figura 51, el cual fue tomado de la muestra de NPs de Ag. En ella se observa una banda ancha, que empieza en 325 nm y se extiende hasta los 550 nm aproximadamente. La banda está centrada en 422 nm y tiene un hombro en 355 nm a la izquierda debido a que hay diferentes formas y tamaños dentro de la solución. Esta tiene características de las nanopartículas de plata. Después, con anterioridad a los 1000 nm no se observan bandas.

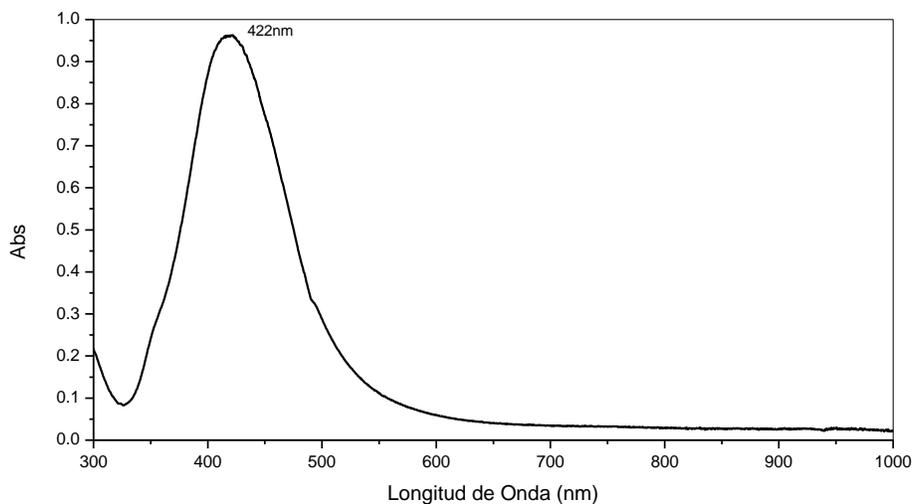


Fig. 51. Espectro de extinción de AgNPs con diámetro de 60nm.

El SPR de AgNPs con alta simetría, como esferas o elipsoides, puede calcularse con buenas expresiones analíticas al desarrollarse en el marco de la Teoría de Mie. Dicha teoría puede usarse para obtener un buen ajuste de los espectros UV-vis experimentales de nanopartículas esféricas de

oro y plata en solución y evaluar el tamaño medio de las nanopartículas. Sin embargo, cuando se baja la simetría de la partícula, la solución del problema electromagnético no es posible, y los enfoques numéricos son necesarios. Y para estos enfoques es utilizado con mayor frecuencia el cálculo del SPR en nanopartículas metálicas llamado la Aproximación de Dipolo Discreta (DDA).

En las longitudes de onda visibles, las AgNPs tienen una mayor resonancia plasmónica que las nanopartículas de oro y de cobre. Esto se debe a las diferentes propiedades dieléctricas originada por la pequeña superposición entre el SPR y las transiciones de interbanda de Ag que comienzan a 320 nm.

6.1.1.2 *Dispersión Dinámica de Luz (DDL)*

Se realizó medición DLS mediante Zetasizer, se encontró que hay dos poblaciones de nanopartículas de plata, una de 57.7 nm y otra de 7.5 nm, siendo la primera la población la más intensa. La Tabla 21 muestra los datos tomados del Zetasizer con intensidades para cada pico, tamaños y desviación estándar.

Tabla 21. Resultados de DLD para las muestras de AgNPs.

	Tamaño (nm)	% Intensidad	Desviación Estándar (nm)
pico 1	65.24	94.4	33.29
pico 2	7.868	5.6	2.013
pico 1	66.47	92.5	29.72
pico 2	9.601	7.5	2.414
pico 1	66.14	91.8	26.31
pico 2	10.3	8.2	2.304

6.1.1.3 *Microscopia electrónica de barrido (MEB)*

Para tener mayor información de la morfología, distribución y tamaño de las NPs de Ag se tomaron imágenes con diferentes ampliaciones. La figura 53a, muestra las características generales, las cuales son representativas de la muestra a bajas ampliaciones, de las NPs de Ag observadas con una ampliación de 19000X. Con ello se pueden observar diferentes formas y tamaños de manera usual.

Se observan esferas en su mayoría y algunas varillas, aunque muy pocas. Chen, et al., 2002 sintetizaron nanoplacas de plata triangulares utilizando un método en fase de solución en presencia de micelas de bromuro de cetiltrimetilamonio donde también obtuvieron diferentes formas, sin embargo, en su mayoría (cerca de un 78%) fueron triángulos. En este trabajo, (Chen, et al., 2002) los investigadores se encontraron con formas irregulares que son común de obtener, por ejemplo, ellos hallaron cuadrados, varillas, círculos, poliedros, entre otras formas, (ver Figura 52).

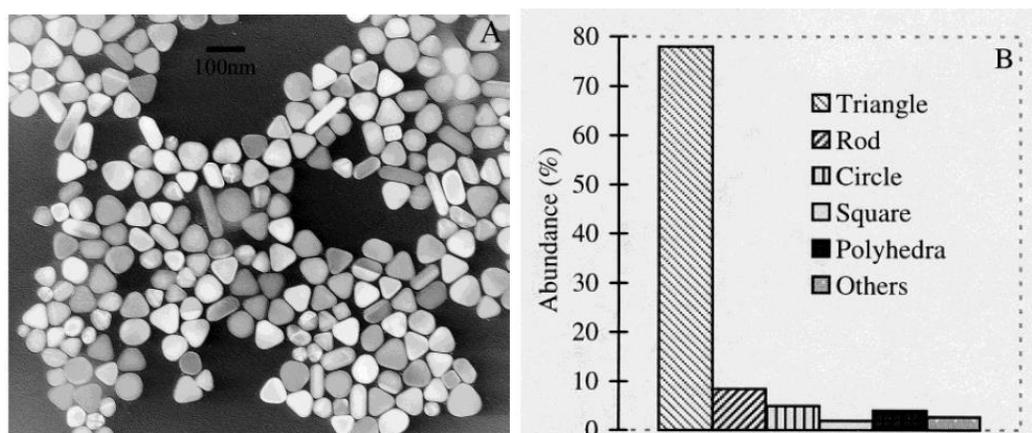


Fig. 52. A) Imagen TEM de partículas triangulares, B) Histograma que muestra la abundancia de diferentes formas (Chen, et al 2002).

En la Figura 53b se muestran las nanopartículas a una ampliación de 60000X, donde se aprecian las formas de las NPs ligeramente mejor que en la figura anterior. En la Figura 53c y 53d se tomaron de 100000X y 120000X respectivamente. Se puede observar que conforme se amplía se ven con más detalle las nanopartículas. En las Figuras 53e y 53f se tomaron de 140000X y 250000X, respectivamente. En las figuras se puede ver más claramente las formas de las nanopartículas, donde se mezclan triángulos, esferas y barras.

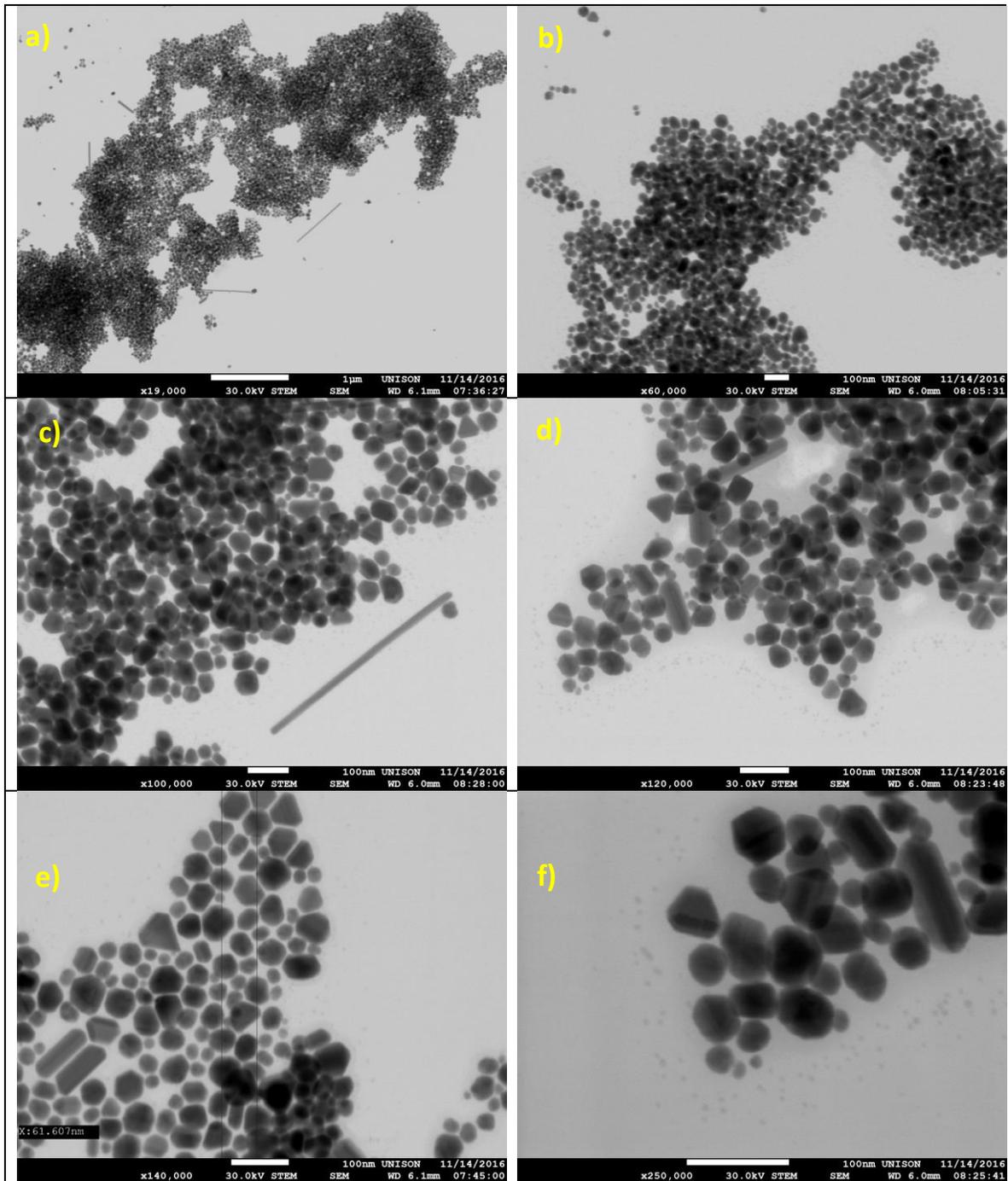


Fig. 53. Micrografías tomadas por MEB de nanopartículas de plata a diferentes ampliificaciones.

6.1.2 Parte 2 Sistemas SiO_2 -aminoacidos-Eu/ $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ para la emisión de luz blanca

6.1.2.1 Espectroscopia Raman

La Figura 54 muestra los espectros Raman del sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ sin nanopartículas. Se pueden observar los modos de vibración del SiO_2 en la banda 974 cm^{-1} y el enlace Si-O-Si en la banda 1044 cm^{-1} característicos de la sílice. En la figura también se definen claramente las bandas para el aminoácido las cuales están en 1718 cm^{-1} y en 1393 cm^{-1} que corresponden a enlaces COOH, y finalmente en frecuencias más altas se aprecian las bandas de los grupos hidroxilos (OH) entre los 3100 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} particulares del solvente que hay en los vidrios. Además, la banda en 2941 cm^{-1} indica la presencia de CH del EtOH. La Figura 55 muestra el espectro Raman del sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ con nanopartículas.

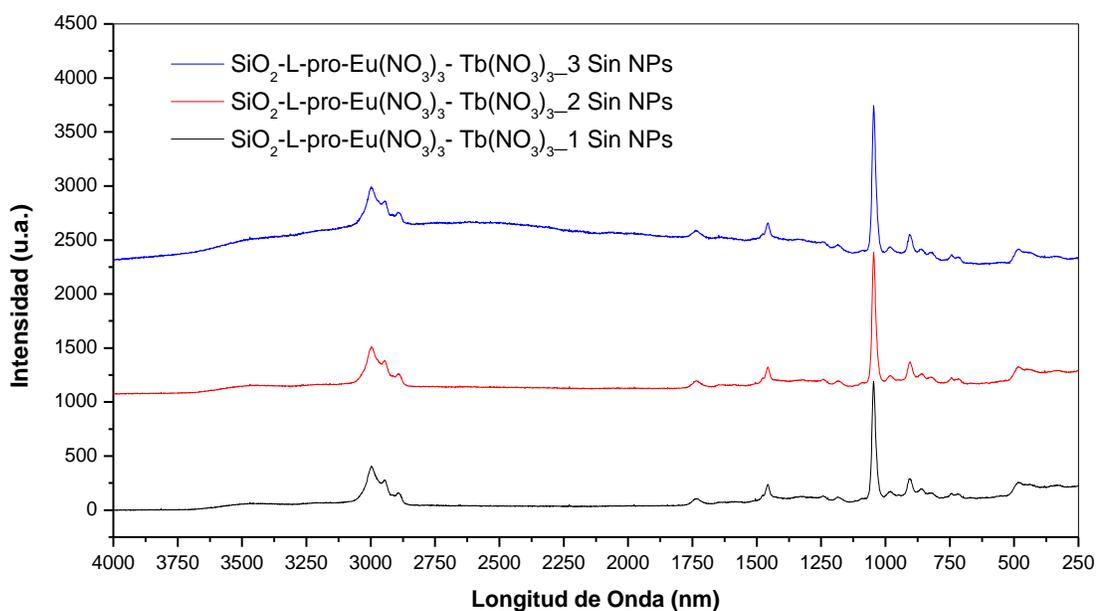


Fig. 54. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ sin nanopartículas.

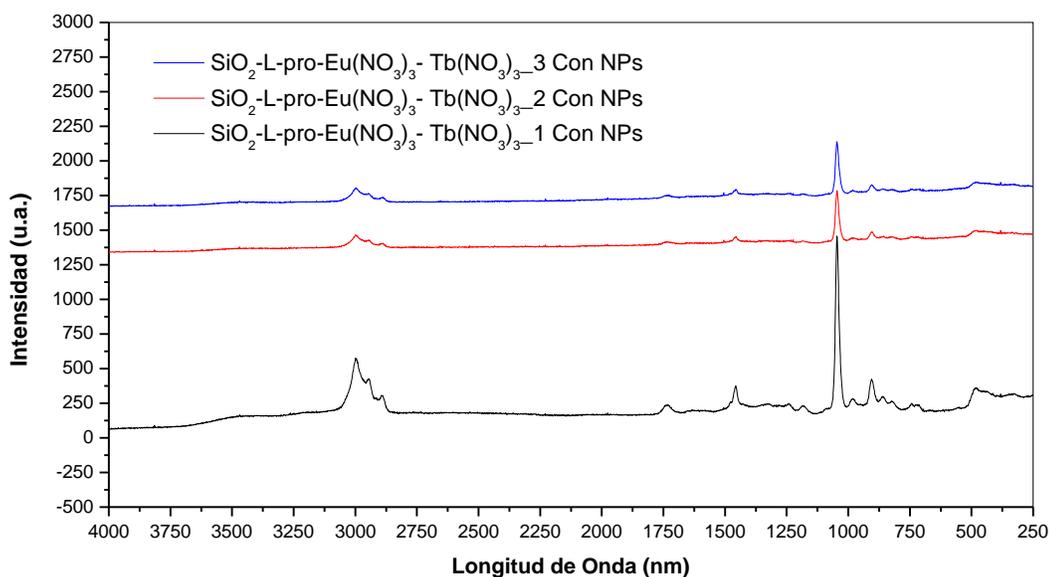


Fig. 55. Espectroscopía Raman para las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ con nanopartículas.

6.1.2.2 Espectroscopia PL

En la Figura 56 se pueden observar los espectros de emisión PL de los sistemas híbridos $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ sin nanopartículas. El espectro de emisión PL del sistema $\text{SiO}_2\text{-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ presenta las emisiones características del Eu^{3+} y del Tb^{3+} . La banda ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_6$ se observa alrededor de 489 nm, la banda ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_5$ se observa alrededor de 542.5 nm, ${}^5\text{D}_4\text{-}{}^7\text{F}_4$ se observa alrededor de 582.5 nm, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ se observa alrededor de 590.5 nm, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ se observa alrededor de 616 nm, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_3$ se observa alrededor de 649 nm, ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$ se observa alrededor de 690 nm. Además, se puede observar una amplia banda de emisión que empieza aproximadamente en los 410 nm y se extiende hasta los 475 nm.

La Figura 57 muestra los espectros de emisión PL de los sistemas híbridos $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ con nanopartículas. Entre los espectros sin y con nanopartículas se observa que en las gráficas del sistema con nanopartículas la banda debida a la sílice se intensifica, esto puede deberse al efecto del plasmon de resonancia superficial característico de las nanopartículas de plata.

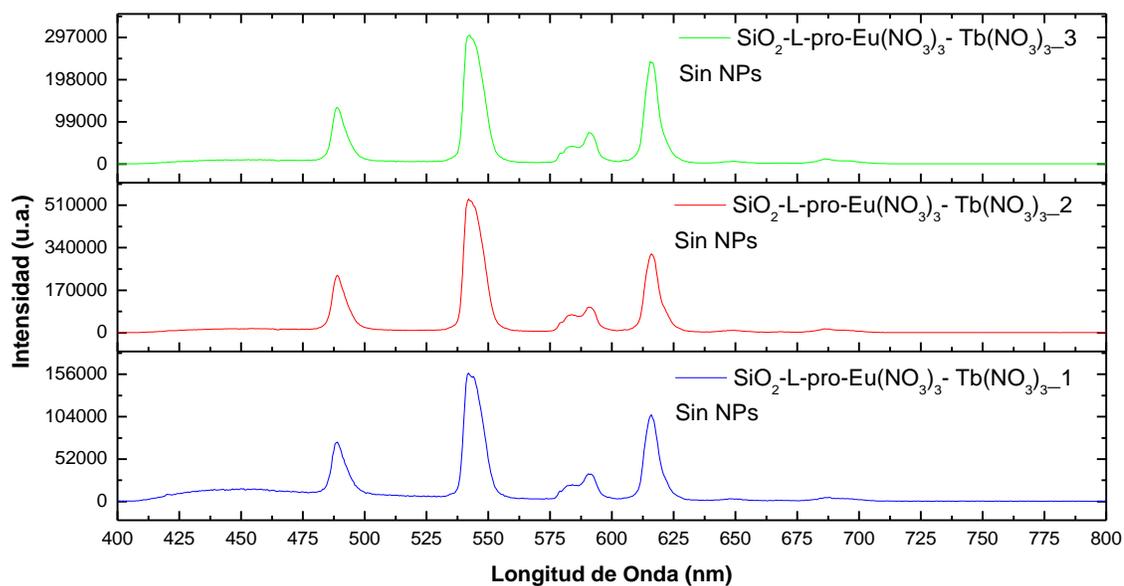


Fig. 56. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ sin nanopartículas.

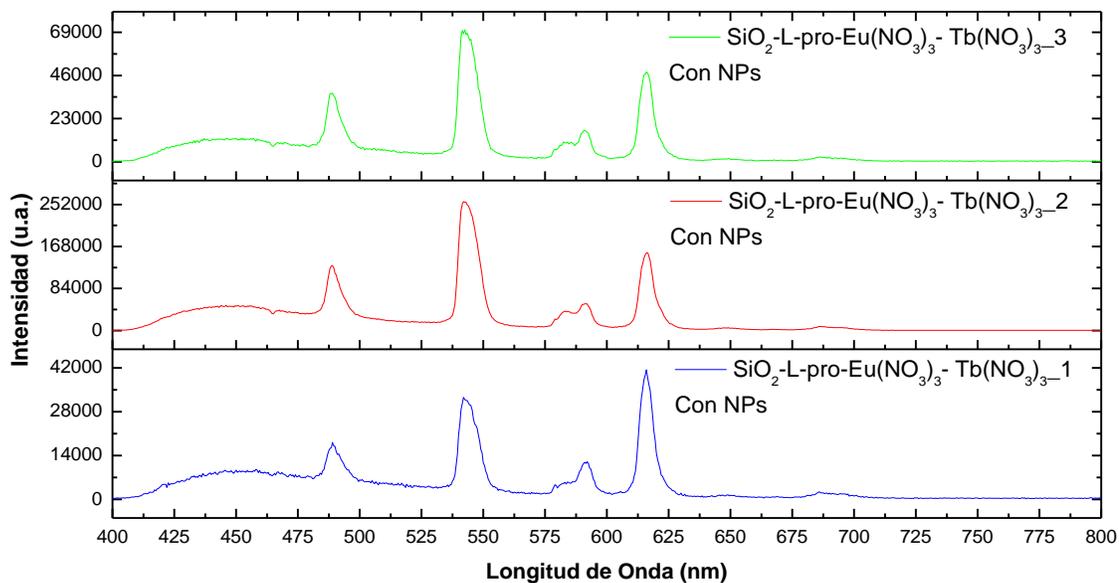


Fig. 57. Espectro de emisión PL de las muestras $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$ con nanopartículas.

6.1.2.3 Coordenadas de Cromaticidad.

La Tabla 22 muestra las coordenadas de cromaticidad para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones. Como se puede observar se utilizaron los 3 sistemas para la generación de luz blanca; $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_1}$, $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_2}$ y $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_3}$ sin y con nanopartículas cada uno de ellos.

Tabla 22. Coordenadas de cromaticidad “x” y “y” para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$.

Sistema	Sin NPs		Con NPs	
	Coordenada X	Coordenada Y	Coordenada X	Coordenada Y
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_1}$	0.33	0.42	0.32	0.33
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_2}$	0.37	0.49	0.29	0.36
$\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{_3}$	0.39	0.48	0.30	0.36

6.1.2.4 Colorimetría

La colorimetría maneja las medidas del color. La sensación de color es mucho más compleja que la sensación del brillo. Una descripción numérica de colores depende en un modelo simple de la visión humana y entonces puede no estar de acuerdo con ciertas observaciones subjetivas. Sin embargo, el concepto básico de colorimetría, tal como valores triestímulos, coordenadas de cromaticidad, temperatura de color y rendimiento del color, están bien formulados en la actualidad. Estos conceptos son de crucial importancia en la descripción de fuentes de luz e iluminación.

Describiendo colores por ciertos números, los valores triestímulos surgieron del hecho experimental de que la mayoría de los colores pueden ser exactamente imitados por una combinación de no más de tres colores primarios apropiados (estímulo), tal como rojo (R), verde (V) y azul (A). Esto hace posible especificar colores en cantidades de tres estímulos. Sin embargo, algunos colores, están cerca de ser monocromáticos, lo cual falla para que sean emparejados usando solo cantidades positivas de estos estímulos y se requieren cantidades negativas (sustracción del color). Esta inconveniencia fue destituida introduciendo estímulos imaginarios [X], [Y] y [Z]. Los valores triestímulos X, Y y Z son obtenidos de la integración del espectro con la función

de correlación de colores estándar $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, y $\bar{z}(\lambda)$, las cuales son características de un observador ideal [67].

$$X = \int \bar{x}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$$

$$Y = \int \bar{y}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$$

$$Z = \int \bar{z}(\lambda)S(\lambda)d\lambda$$

El observador estándar CIE 1931 es la base del sistema tricromático de la calorimetría moderna.

Por conveniencia, las coordenadas tricromáticas (x, y) de una fuente de luz con un espectro $S(\lambda)$ fueron introducidos:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

La Figura muestra el diagrama de cromaticidad CIE 1931 con las coordenadas (x, y) de los triestímulos imaginarios [XYZ] y un set arbitrario de colores primarios [RGB].

La Figura 58 y 59 muestran las coordenadas de cromaticidad para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones. Como se puede observar se utilizaron los 3 sistemas para la generación de luz blanca; $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-1}$, $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-2}$ y $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3\text{-3}$ sin y con nanopartículas, respectivamente. Se observa que el sistema con nanopartículas está más centrado en la región blanca.

CIE 1931

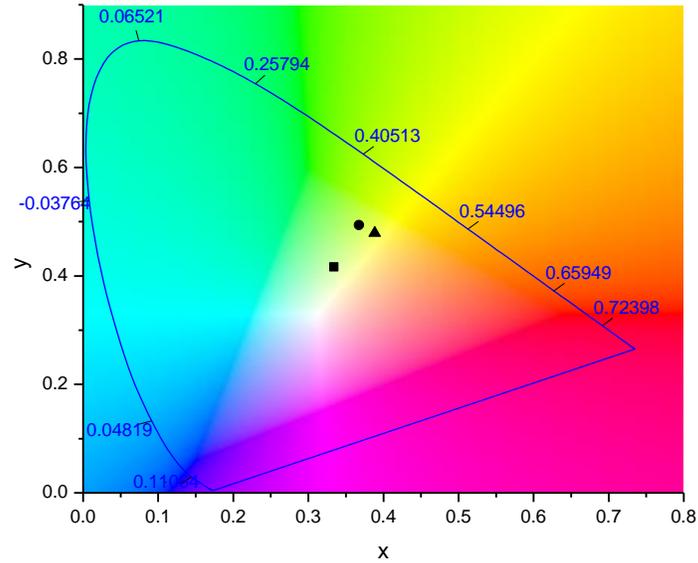


Fig. 58. Coordenadas de cromaticidad para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones sin nanopartículas. (▲) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_3$; (●) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_2$; (■) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_1$.

CIE 1931

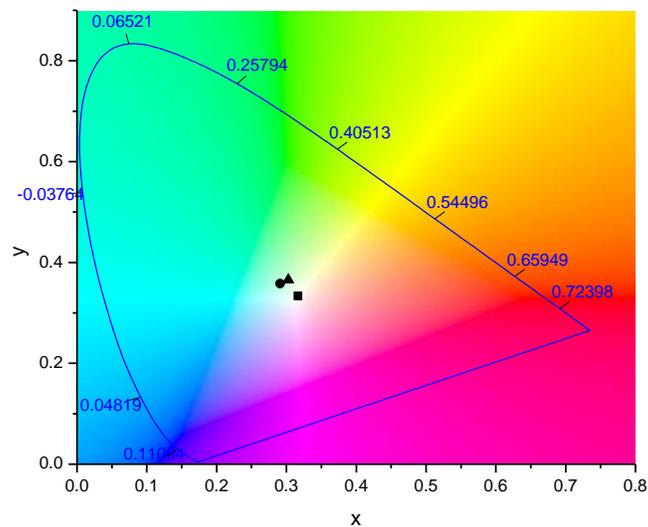


Fig. 59. Coordenadas de cromaticidad para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ a diferentes concentraciones con nanopartículas. (▲) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_3$; (●) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_2$; (■) $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3_1$.

La Figura 60 muestra al sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ excitado a una longitud de onda de 380 nm, donde se puede observar la emisión de luz blanca.



Fig. 60. Sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-Tb}(\text{NO}_3)_3$ emitiendo luz blanca y de color (rojo/verde).

La Figura 61 muestra los espectros de emisión de los diferentes aminoácidos, excitados a 380 nm.

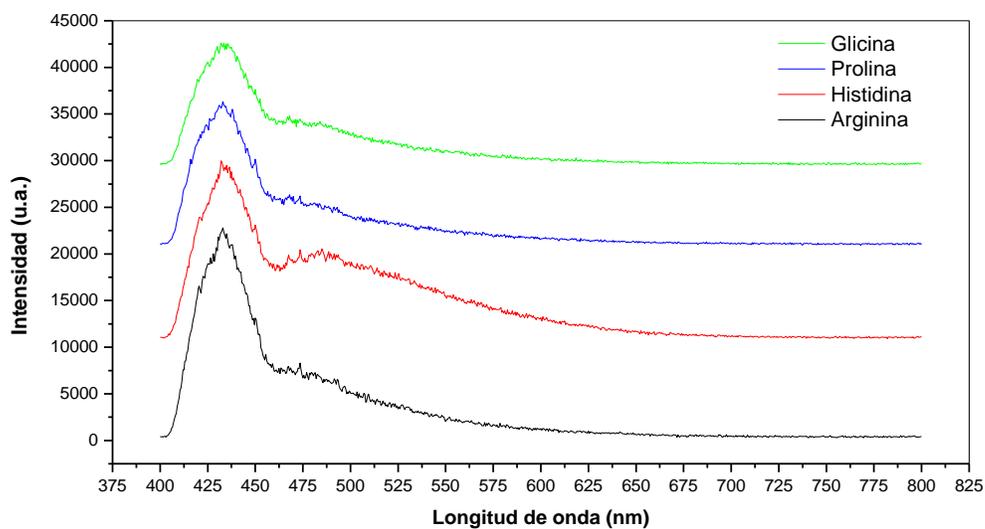


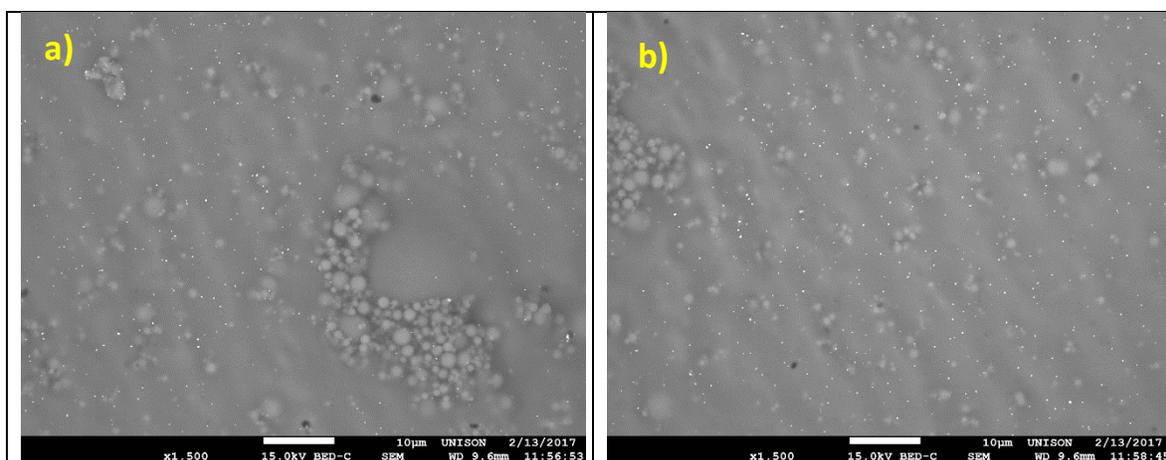
Fig. 61. Características luminiscentes de los aminoácidos a 380 nm.

6.1.2.5 Microscopia electrónica de barrido

La técnica de microscopia electrónica de barrido se realizó para tomar imágenes de las nanopartículas, las cuales se tomaron con electrones retrodispersados debido a que su ventaja, comparada con el detector de electrones secundarios (DES), consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie, por ejemplo, si tenemos una superficie totalmente lisa se pueden observar distintos tonos de gris en función de que existan varias fases con distintos elementos. Además, este detector permite obtener imágenes de composición y topografía de la superficie. Por estas razones se eligió este detector de electrones retrodispersados aunque sea de menor resolución comparado con DES.

En la Figura 62 se muestran las diferentes imágenes tomadas por MEB para las nanopartículas de plata. En la figura 62a y 62b, se puede ver, con una amplificación de 1500X, que las nanopartículas de Ag están dispersas en el SiO₂. Además, se observan imperfecciones del vidrio, y existen poros y burbujas. De manera general hay una dispersión relativamente homogénea.

En la figura 62c y 62d se muestran las imágenes MEB con amplificaciones a 1000X, donde se observan diferentes formas, entre ellas se nota claramente que hay dentro la matriz barras y esferas. La figura 62e y 62f fueron tomadas a amplificaciones más altas (ver figuras), y se distinguen mejor los agregados de nanopartículas que están incrustados dentro de la matriz.



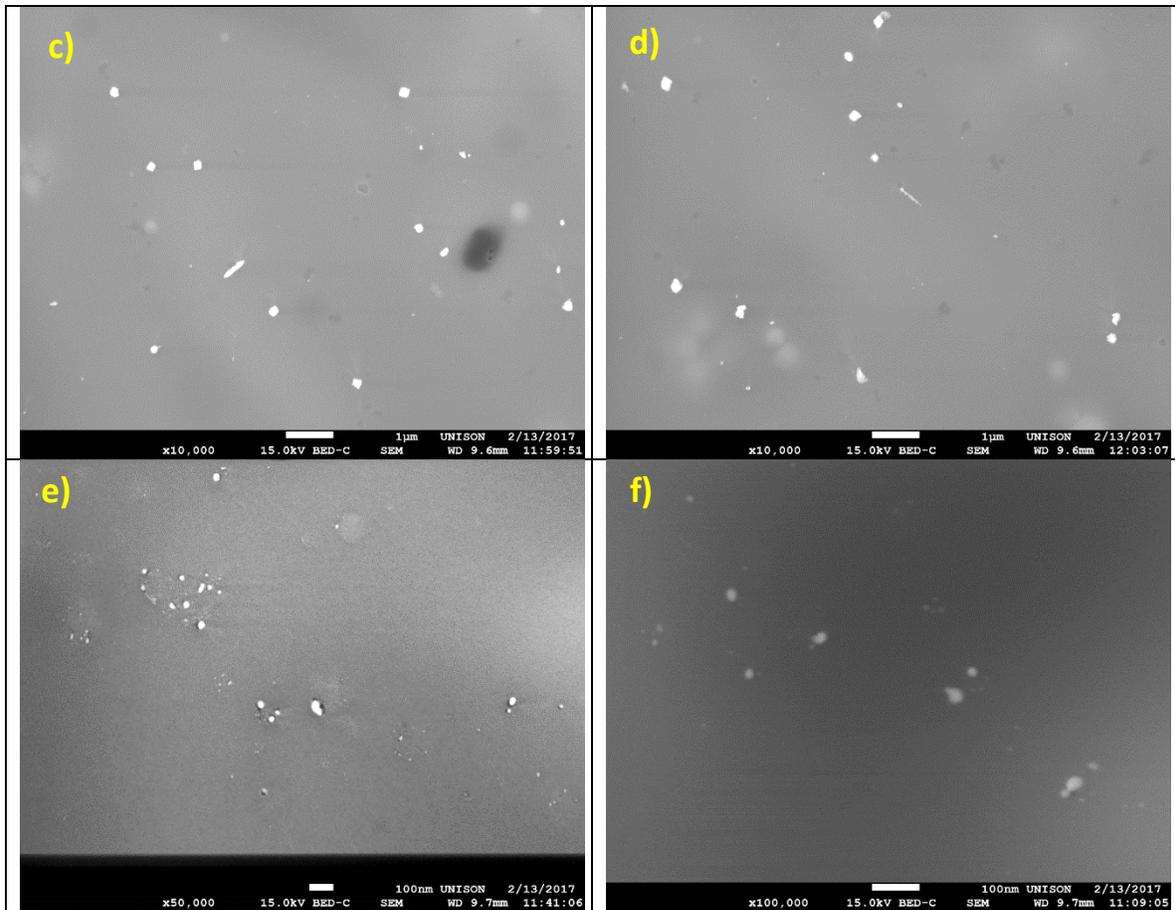


Fig. 62. Muestras tomadas por MEB a diferentes ampliaciones para las NP de Ag.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los mapeos de las NP de Ag. En la figura 63 se tiene el mapeo del área seleccionada, tal como lo muestra la figura 63a. Lo que se observa es la distribución de los elementos en la zona indicada.

La Figura 63a muestra la imagen donde se realizó el mapeo, el cual corresponde a la NP de Ag. La figura 63b y 63c muestran una distribución homogénea del O y del Si, mientras que la figura 63d nos indica que hay una zona rica en Ag que corresponde con las NPs.

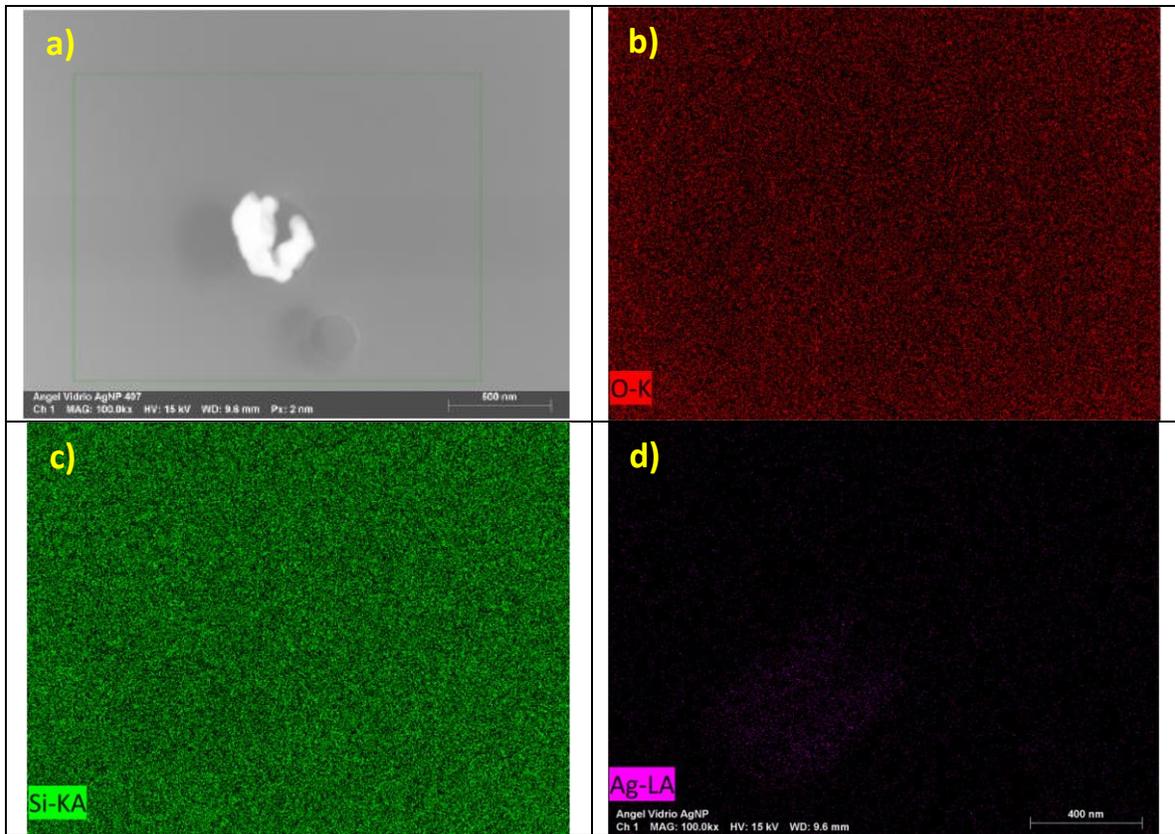
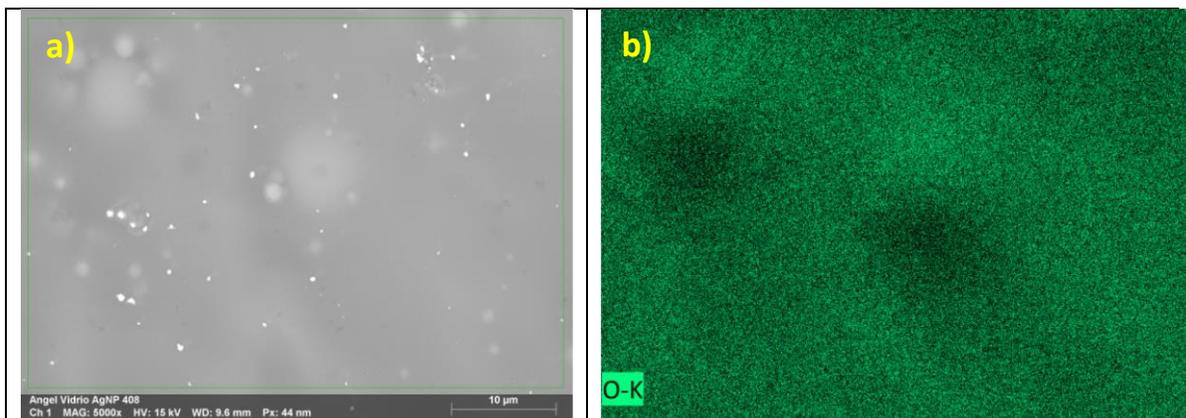


Fig. 63. Mapeo

En la Figura 64 se tomó una zona de varias nanopartículas de plata, como se puede ver en la Figura 64a. también se distingue una distribución homogénea de Oxígeno y Silicio, como se observa en la Figura 64b y 64c, respectivamente. En el inciso d, se ve pequeñas zonas ricas en plata, que corresponden a las zonas que se indican en la Figura 64a.



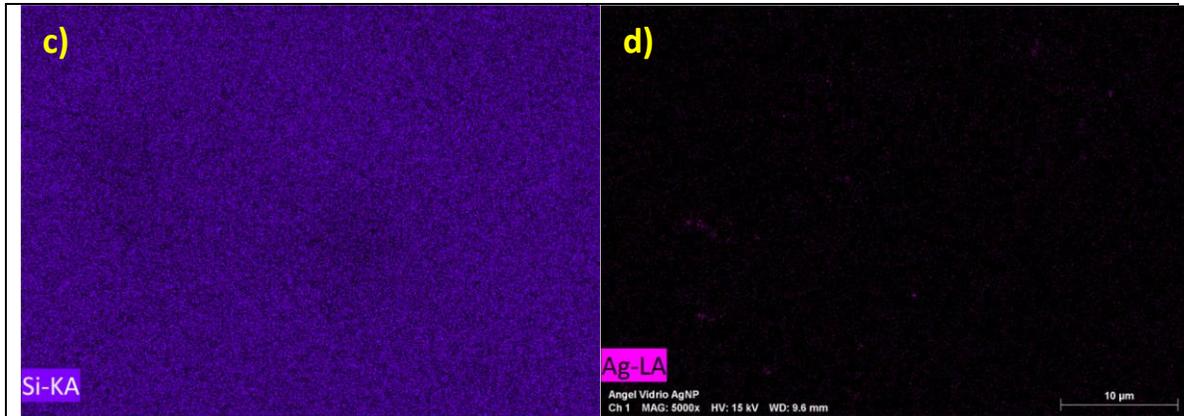


Fig. 64. Mapeo SEM.

Conjuntamente, con los espectros MEB y el mapeo, se realizó un análisis EDS para las nanopartículas de plata. La Figura 65, nos indica el área seleccionada para tal causa. Como se ve, fueron 5 zonas las que se seleccionaron para llevar a cabo el proceso de EDS. Sin embargo, solamente las zonas llamadas con terminación 203 y 204 se completaron, esto debido a que durante el transcurso del análisis hubo un corrimiento originado por las interacciones de la muestra y el haz de electrones. Fue difícil observar las señales de plata mediante estas técnicas, lo anterior se debe a la baja concentración de nanopartículas de plata dentro de la matriz y a la naturaleza misma de la muestra.

A pesar de esto, en la Figura 66, se observa el diagrama general de EDS, el cual nos indica la presencia de la plata dentro de la matriz, si observamos la Figura 67, al hacer una ampliación al espectro EDS, se puede notar la señal de plata en 2.98eV.

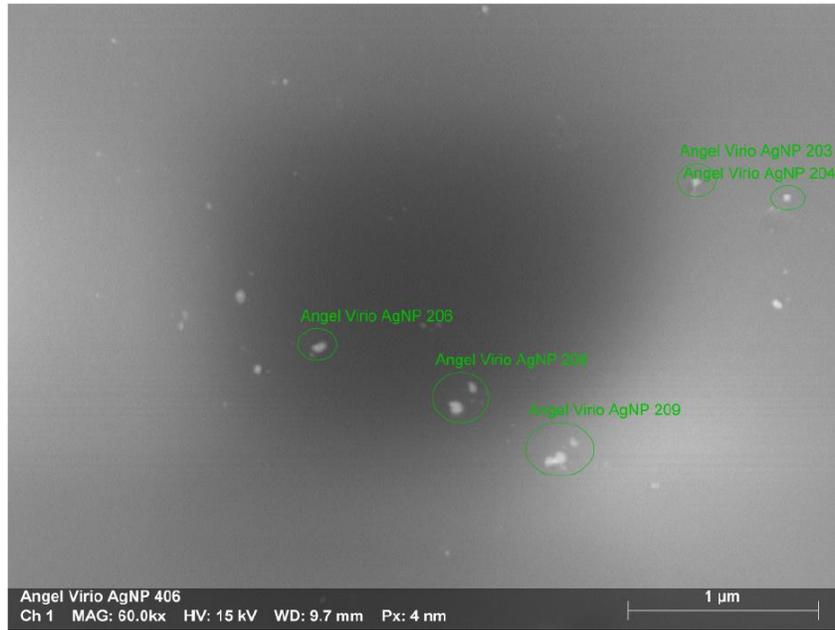


Fig. 65. Zona seleccionada para EDS.

Las Figuras 68 y 69 muestran los espectros EDS para las nanopartículas de plata, se observa que debido a la baja concentración de nanopartículas que se encuentra dentro del vidrio, en los espectros EDS la plata se detecta con un muy bajo porcentaje. El cálculo de la cantidad de nanopartículas se muestra a continuación.

$$C = \frac{N_{total}}{NV}$$

$$0.001g \rightarrow atoms$$

$$0.0091 \left| \frac{1mol}{107.8682g} \right| \left| \frac{N_A atoms}{1mol} \right| = \frac{0.0091}{107.8682} (6.022 \times 10^{23}) = 5.08 \times 10^9$$

$$C = \frac{5.08 \times 10^9 atoms}{30.6553 (58.8)^3 atoms [50mL]}$$

$$C = \frac{5.08 \times 10^9 atoms}{311,607,249.7 atoms/mL}$$

$$C = 1.63 \times 10^{11} nanoparticles/mL$$

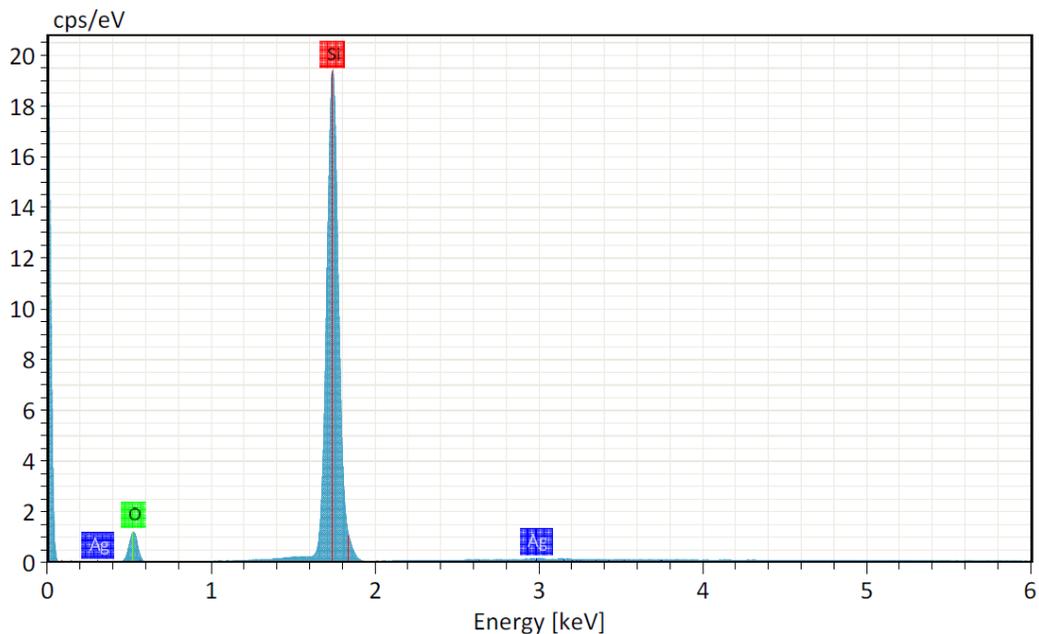


Fig. 66. Espectro EDS correspondiente a la zona 203.

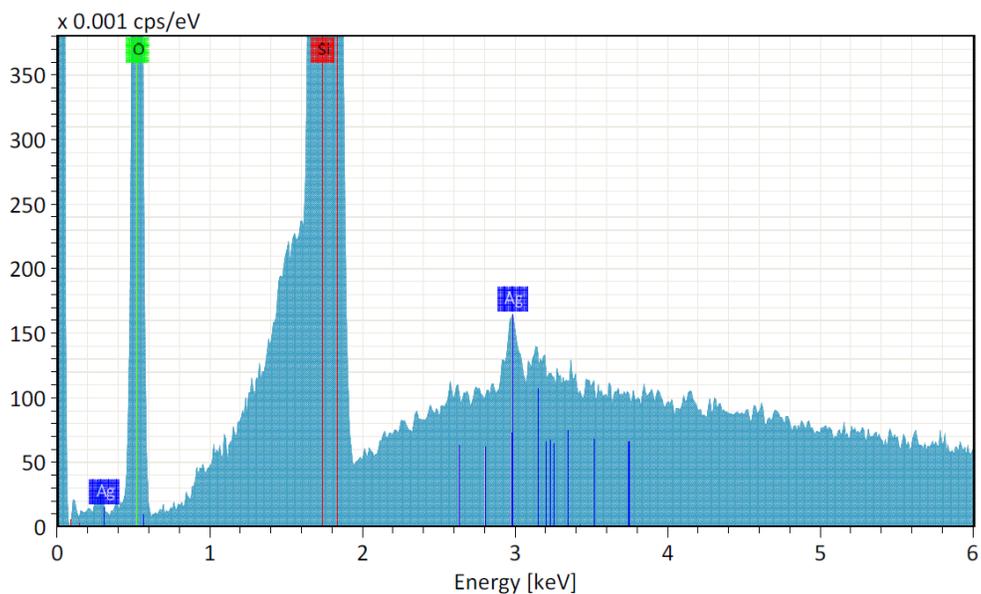


Fig. 67. Amplificación en la zona donde aparecen las bandas correspondientes a Ag (zona 203).

El espectro de las figuras EDS muestra la cantidad de plata presente dentro del sistema híbrido luminiscente, en la imagen se hizo un zoom debido a la poca cantidad de plata existente, aunque notable en aproximadamente 3 keV.

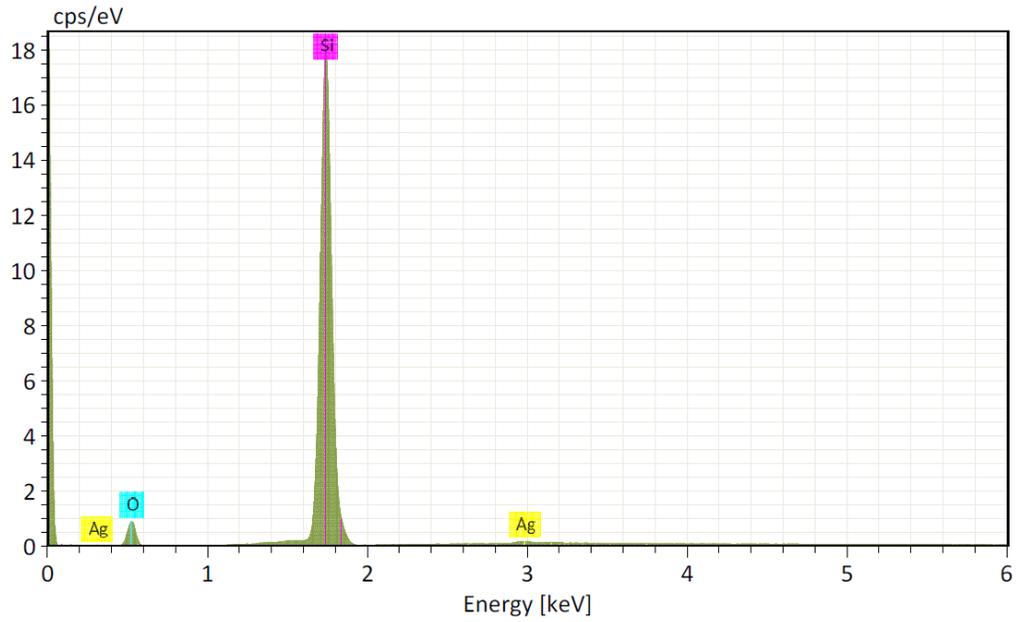


Fig. 68. Espectro EDS correspondiente a la zona 204.

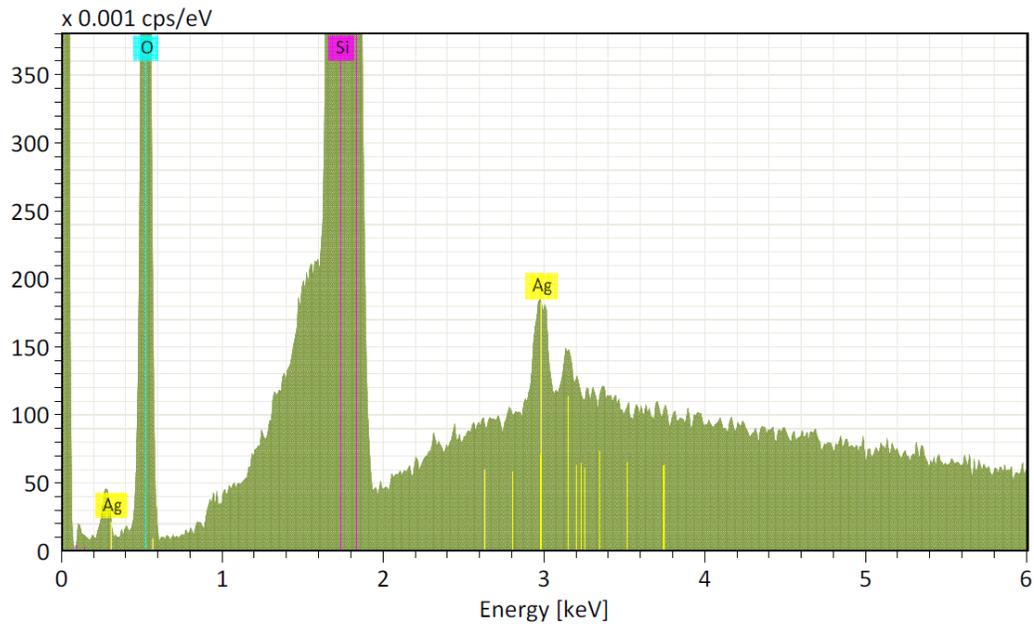


Fig. 69. Amplificación en la zona donde aparecen las bandas correspondientes a Ag (zona 204).

Las figuras 68 y 69 muestran los espectros EDS para la zona 204, en la cual se observa la plata al igual que en la zona 203.

7 Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

Con el presente trabajo de investigación en la elaboración de sistemas híbridos luminiscentes podemos concluir algunas características importantes;

Se logró sintetizar sistemas híbridos con propiedades luminiscentes.

El solvente modifico las propiedades fotoluminiscente, lo que sugiere que se coordina con los iones de tierras raras al igual que las otras moléculas del sistema. Al añadir aminoácidos al sistema luminiscente dopado con tierras raras, se modifica la banda del espectro, colaborando a aumentar la intensidad de la señal, lo cual, es importante debido a que el aminoácido está causando un efecto significativo dentro del sistema.

Los tratamientos térmicos son necesarios para retirar el solvente (EtOH, H₂O) atrapado en la matriz. Con los resultados que nos da el análisis térmico realizado dentro de este proyecto, se puede decir, que el material es estable térmicamente. Con los estudios de DSC-TGA y el análisis Raman antes y después del tratamiento térmico a 80°C, el material no sufre grandes cambios, es decir, continua estable antes y después de esto.

La adición de aminoácidos altera significativamente las propiedades luminiscentes de estos sistemas. Lo anterior se puede observar con las relaciones de intensidades de las bandas $^5D_0-^7F_2$ / $^5D_0-^7F_1$ para el Eu³⁺ y la banda $^5D_4-^7F_6$ para el Tb³⁺. La quiralidad no juega un papel importante como se había pensado. Esto lo sustentan los resultados de los sistemas híbridos con glicina.

El método Lee-Meisel permitió la obtención de nanopartículas de plata con las siguientes características: tamaños de 60 nm en su mayoría y formas de esferas. Existió un buen control en el proceso.

Las nanopartículas se adicionaron en las matrices exitosamente. Esto fue comprobado con imágenes de electrones retro-dispersados en SEM y con análisis EDS.

Con la adición de nanopartículas metálicas fue posible alterar las propiedades fotoluminiscente de las matrices preparadas para la emisión de luz blanca. Las matrices sin NPs mostraron buena PL, pero con las siguientes coordenadas (0.33423, 0.41669) en el mejor de los casos. Después de la adición de NPs las coordenadas fueron (0.3166, 0.3334) en el mejor de los casos, las cuales están el rango de la luz blanca.

7.2 Recomendaciones para trabajo futuro

Mediante el presente trabajo se pretendió llegar a la obtención de la luz blanca, para entenderla de mejor manera y encontrar la forma de llegar a ella a través de la manipulación de otros colores. Sin embargo, después de algunos intentos se logró el objetivo, llegando a generar esta luz, más al largo de la trayectoria hubo algunas fallas o algunos aspectos que pudieron ser importantes tomar en cuenta, como lo es algunas muestras que faltaron por sintetizar. La combinación de Eu-Tb-Ce, fue una parte importante que no se alcanzó a realizar, y subsecuentemente.

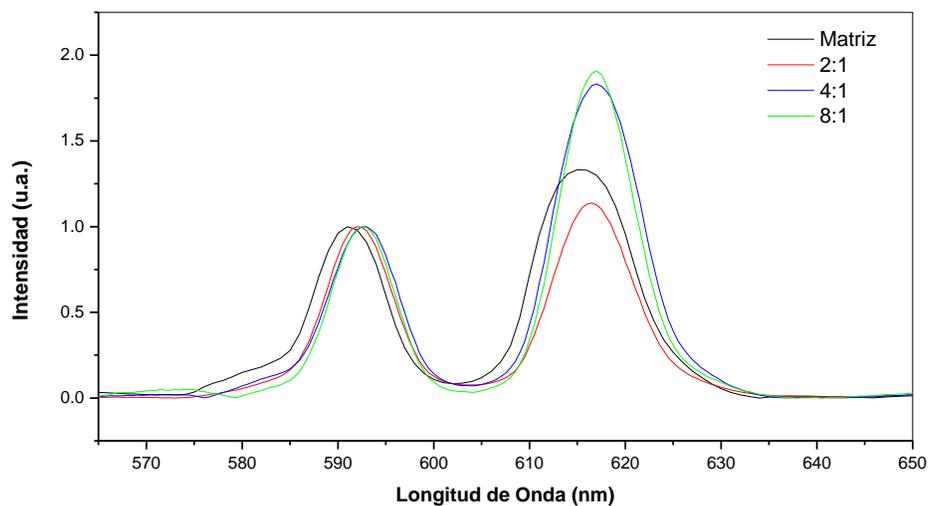
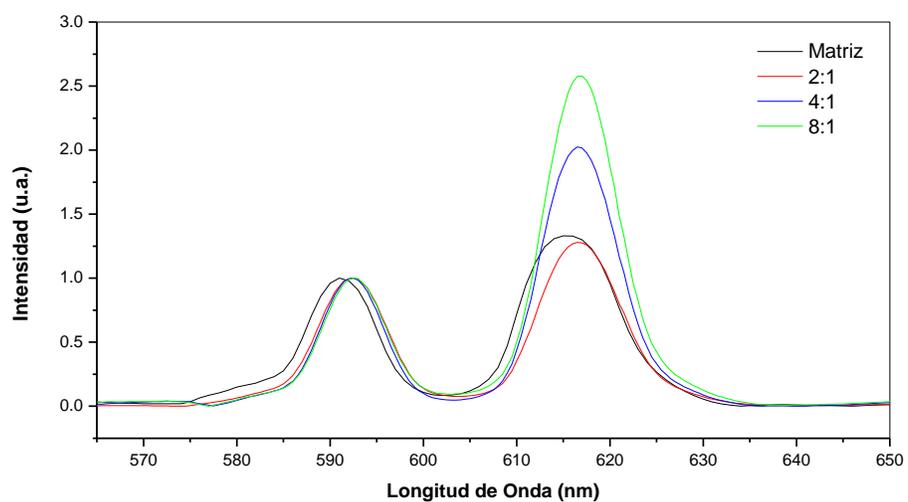
Sin embargo, aun alcanzando la luz blanca con Eu^{3+} y Tb^{3+} dentro de la matriz de SiO_2 , siendo este el material utilizado en esta ocasión, se pueden llegar a utilizar algunos otros para ello se propone investigar con otras tierras raras como el Cerio, el cual, tiene propiedades luminiscentes que pueden ayudar al cumplir con los objetivos que se buscan dentro de este trabajo, además se sugiere hacer pruebas con otro tipo de nanopartículas, diferentes tamaños y formas para comparar la eficiencia de la luminiscencia dentro de diferentes sistemas.

Al igual que la técnica utilizada para lograr el objetivo, hay otra técnica que se puede utilizar, la cual es denominada fotoluminiscencia a baja temperatura con láser. Esta técnica puede ayudar a obtener mejores espectros luminiscentes y mostrar emisiones más definidas. Además, otra técnica que puede ser muy útil es la difracción de rayos-X, que si bien se cree que el material es amorfo también pudieran tener cierto grado de cristalinidad por el aminoácido que se le agrega. Estas técnicas de caracterización pueden ayudar a comprender mejor los fenómenos y propiedades del material.

Si bien, durante este trabajo se probó con aminoácidos quirales y no quirales, también es recomendable explorar otro tipo de moléculas para ver el comportamiento y el efecto que estas tienen sobre el material, algunas de ellas pueden ser tintes y el estudio de la transferencia de carga.

Es importante no dejar a un lado la integridad estructural del material, que por falta de tiempo no se realizó en este estudio, debido a su limitación, pero existen pruebas para medir la resistencia en los vidrios tales como la dureza, y otros factores relevantes, que nos brindan información. Aunado a esto, la humedad juega un rol significativo, el cual hay que considerar, así como la luz UV afecta a estos sistemas.

ANEXOS



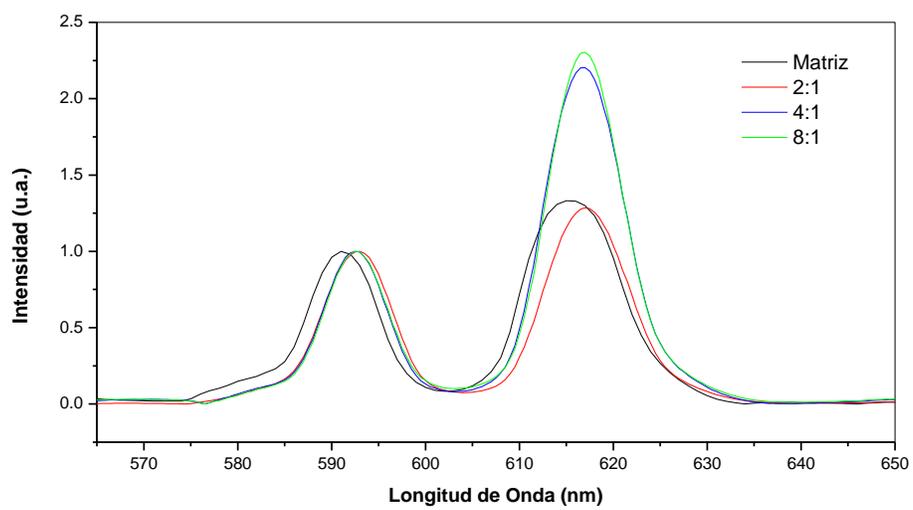


Fig. 72. Espectros de emisión para el sistema $\text{SiO}_2\text{-L-pro-Eu}(\text{NO}_3)_3$ sin background.

8 Literatura citada

- [1] S. Mukherjee and P. Thilagar, "Dyes and Pigments Organic white-light emitting materials," *Dye. Pigment.*, vol. 110, pp. 2–27, 2014.
- [2] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes : Recent advances in materials , techniques and properties," vol. 71, pp. 1–34, 2010.
- [3] M. E. Couprie, "Journal of Electron Spectroscopy and New generation of light sources : Present and future &," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 196, pp. 3–13, 2014.
- [4] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, and Z. Ji, "Advances in transparent glass – ceramic phosphors for white light-emitting diodes — A review," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 3, pp. 859–869, 2015.
- [5] N. Thejokalyani and S. J. Dhoble, "Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 448–467, 2014.
- [6] M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz, "White Organic Light-Emitting Diodes," pp. 233–248, 2011.
- [7] B. K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, and M. R. Bryce, "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs)," pp. 572–582, 2010.
- [8] B. B. W. D. Andrade and S. R. Forrest, "White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting **," no. 18, pp. 1585–1595, 2004.
- [9] B. B. W. D. Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Devices **," no. 15, pp. 1032–1036, 2002.
- [10] B. P. L. Burn, S. Lo, and I. D. W. Samuel, "The Development of Light-Emitting Dendrimers for Displays **," pp. 1675–1688, 2007.
- [11] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, "E ,,& p Hs &," vol. 815, no. 1994, pp. 1–4, 2003.
- [12] N. Kamata, "Photoluminescence Characterization of Nonradiative Recombination Centers in Light Emitting Materials by Utilizing Below-Gap Excitation :," vol. 43, pp. 1–9, 2015.
- [13] K. Leo, S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, and K. Walzer, "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency," vol. 459, no. May, 2009.
- [14] X. Zhang and M. Gong, "Photoluminescence properties and energy-transfer of thermal-stable Ce 3 + , Mn 2 + -codoped barium strontium lithium silicate red

- phosphors," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 2850–2855, 2011.
- [15] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche, and K. H. Ploog, "Nitride semiconductors free of electrostatic fields for efficient white light-emitting diodes," vol. 406, no. August, pp. 865–868, 2000.
- [16] J. L. Segura, "The chemistry of electroluminescent organic materials," pp. 319–344, 1998.
- [17] H. A. Höpfe, "Minireviews Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors **," pp. 3572–3582, 2009.
- [18] R. Xie, N. Hirosaki, R. X. Ā, and N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs — A review Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs — A review," vol. 6996, no. March, 2017.
- [19] N. Somaschi, V. Giesz, L. De Santis, J. C. Loreda, M. P. Almeida, G. Hornecker, A. Lemaître, A. Auffeves, A. G. White, L. Lanco, and P. Senellart, "Near-optimal single-photon sources in the solid state," vol. 10, no. May, 2016.
- [20] C. C. Lin and R. Liu, "Advances in Phosphors for Light-emitting Diodes," pp. 1268–1277, 2011.
- [21] A. S. Dorcheh and M. H. Abbasi, "Silica aerogel ; synthesis , properties and characterization," vol. 9, pp. 10–26, 2007.
- [22] S. Gai, C. Li, P. Yang, and J. Lin, "Recent Progress in Rare Earth Micro / Nanocrystals : Soft Chemical Synthesis , Luminescent Properties , and Biomedical Applications," 2014.
- [23] H. Aziz and Z. D. Popovic, "Degradation Mechanism of Small Molecule – Based Organic Light-Emitting Devices," vol. 283, no. March, pp. 19–22, 1999.
- [24] H. A. Popovic, S. Xie, A. Hor, N. Hu, C. T. Xu, and H. Aziz, "organic light-emitting devices Humidity-induced crystallization of tris „ 8-hydroxyquinoline ... aluminum layers in organic light-emitting devices," vol. 756, pp. 1–4, 1998.
- [25] K. Binnemans, "Interpretation of europium (III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, 2015.
- [26] K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials," pp. 4283–4374, 2009.
- [27] X. Zhang, R. Sun, Q. Zheng, T. K. Li, X. Zhang, R. Sun, Q. Zheng, and T. Kobayashi, "Temperature-dependent electroluminescence from (Eu , Gd) coordination complexes Temperature-dependent electroluminescence from „ Eu , Gd ... coordination complexes," vol. 2596, 1997.
- [28] L. Fu, H. Zhang, S. Wang, Q. Meng, K. Yang, and J. Ni, "Preparation and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Incorporated into an

- Inorganic / Polymer Matrix by a Sol-Gel Method,” vol. 55, pp. 49–55, 1999.
- [29] C. I. Lee, J. S. Lim, S. H. Kim, and D. H. Suh, “Synthesis and luminescent properties of a novel Eu-containing nanoparticle,” vol. 47, pp. 5253–5258, 2006.
- [30] S. Tasch, E. J. W. List, O. Ekström, W. Graupner, G. L. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, U. Scherf, K. Müllen, W. Graupner, and G. Leising, “Efficient white light-emitting diodes realized with new processable blends of conjugated polymers Efficient white light-emitting diodes realized with new processable blends of conjugated polymers,” vol. 2883, 1997.
- [31] J. Tang and P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*. Springer, 2015.
- [32] X. Chen, *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials*. .
- [33] P. Hanninen and H. Harma, *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological aspects*. Springer, 2011.
- [34] A. S. Editor, *Springer Series on Fluorescence*. .
- [35] D. G. Karraker, “Coordination of Trivalent Lanthanide Ions,” *J. Chem. Educ.*, vol. 47, no. 6, pp. 424–430, 1970.
- [36] N. Andre, “Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties,” vol. 304, pp. 66–74, 2000.
- [37] T. W. James, “Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes,” 1964.
- [38] Y. Hasegawa and T. Nakanishi, “RSC Advances Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 338–353, 2014.
- [39] J. Díaz Zagoya and M. A. Juárez Oropeza, *Bioquímica*, Primera ed. McGraw-Hill, 2007.
- [40] A. L. Lehninger, *Bioquímica*, Segunda Ed. Worth Publishers, 1995.
- [41] J. J. Hicks Gómez, *Bioquímica*, Segunda ed. McGraw-Hill, 2007.
- [42] D. Voet, J. G. Voet, and C. W. Pratt, *Fundamentos de Bioquímica*, Segunda Ed. Panamericana, 2007.
- [43] L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis, “Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles,” pp. 1–4, 2005.
- [44] A. Zhang, J. Zhang, and Y. Fang, “Photoluminescence from colloidal silver nanoparticles,” vol. 128, pp. 1635–1640, 2008.
- [45] P. D. Steven J. Oldenburg, “Silver Nanoparticles: Properties and Applications.” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>.

- [46] H. Horvath, "Gustv Mie and scattering and absorption of light by particles: Historis developments and basics," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, pp. 787–799, 2009.
- [47] M. Pelton and B. Garnett, *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*. Hoboken: WILEY, 2013.
- [48] D. A. Cruz, M. C. Rodríguez, J. M. López, V. M. Herrera, A. G. Orive, and A. H. Creus, "NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE : UNA RELACIÓN PROFUNDA METALLIC NANOPARTICLES AND SURFACE PLASMONS : A DEEP RELATIONSHIP," vol. 3, no. 2, pp. 67–78, 2012.
- [49] W. Liuya, L. Jingran, X. Huizhong, P. Atish, C. Zhe-Sheng, and C. Guofang, "Silver nanoparticles: synthesis, properties and therapeutic applications," *ELSEVIER*, vol. 20, 2015.
- [50] C. F. Bohren and J. Wiley, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. .
- [51] P. K. Gallagher, *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. Elsevier, 1998.
- [52] G. Vargas, Obaya, *Caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores*, Primera ed. Ciudad de México, 2014.
- [53] *Principles and Applications of Thermal Analysis*. .
- [54] G. Hohne, W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 1996.
- [55] M. Faraldos and C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Segunda ed. 2011.
- [56] L. Bergman, *LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of*. .
- [57] J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*. .
- [58] C. Lee and D. Meisel, "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols'," vol. 60439, no. 50 mL, pp. 3391–3395, 1982.
- [59] J. Hernández-paredes, F. J. Carrillo-pesqueira, H. E. Esparza-ponce, O. Hernández-negrete, and M. E. Alvarez-ramos, "L -Proline – sodium nitrate obtained from solvent drop grinding," vol. 91, pp. 84–88, 2015.
- [60] M. Asomoza, M. P. Dominguez, S. Solis, V. H. Lara, P. Bosch, and T. Lopez, "Hydrolysis catalyst effect on sol – gel silica structure," no. August, pp. 249–253, 1998.
- [61] T. Lpez, M. Asomoza, R. Gmez, P. Bosch, J. M. Rodriguez-izquierdo, and M. Angel, "Thermal decomposition and FTIR study of pyridine adsorption on Pt / SiO₂ sonogel catalysts," vol. 255, pp. 319–328, 1995.

- [62] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third edit. JHON WILEY & SONS.
- [63] W. B. Rippon and L. Koenig, "Raman Spectroscopy," vol. 960, no. 1957, 1970.
- [64] J. F. Mammone and S. K. Sharma, "Raman Spectra of Methanol and Ethanol at pressures up to 100 kbar," vol. 3134, no. 7, pp. 3130–3134, 1980.
- [65] T. A. Dolenko, S. A. Burikov, S. A. Dolenko, O. E. Alexander, I. V Plastinin, V. I. Yuzhakov, and S. V Patsaeva, "Raman Spectroscopy of Water – Ethanol Solutions : The Estimation of Hydrogen Bonding Energy and the Appearance of Clathrate-like Structures in Solutions," 2015.
- [66] P. By, "World's largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network : A Review."
- [67] A. Zukauskas, M. S. Shur, and R. Gaska, *Introduction to Solid-State Lighting*. 2001.