Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Escuela Profesional de Física

Síntesis y Caracterización de Materiales Ópticos dopados con Tierras Raras

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

José Javier GÓMEZ BARRÍA

ASESOR

Dr. Whualkuer Enrique LOZANO BARTRA

Lima, Perú

2023



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Gómez, J. (2023). *Síntesis y Caracterización de Materiales Ópticos dopados con Tierras Raras*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	José Javier Gómez Barría
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	25793909
URL de ORCID	
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Whualkuer Enrique Lozano Bartra
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	08212392
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-4564-9319
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Pablo Héctor Rivera Riofano
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08280449
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Miguel Ángel Mosquera Molina
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	41029100
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Whualkuer Enrique Lozano Bartra
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08212392

Miembro del jurado 3	
Nombres y apellidos	Moisés Humberto García Santivañez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09426075
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.7. Óptica Lineal y No Lineal
Grupo de investigación	Grupo de Espectroscopia Lineal Y NO Lineal para el uso tecnológico de materiales ópticos - GELYNOL
Agencia de financiamiento	Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Vicerrectorado de Investigación y Posgrado. Programa de Promoción de Tesis de Pregrado. B19130884-PTPGRADO. Perú. Ministerio de Producción – PRODUCE. Programa Nacional de Innovación y Desarrollo Productivo – INNOVATE, financiamiento del equipamiento del proyecto 316-PNICP-EC-2014
Ubicación geográfica de la investigación	Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Laboratorio de Óptica No Lineal, de la Facultad de Ciencias Físicas País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Latitud: -12.059197 Longitud: -77.081190 /
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Obligatorio. Ejemplo: Agosto 2019 - octubre 2023
URL de disciplinas OCDE	Óptica https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.06

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 15:00 horas del jueves 16 de noviembre del 2023, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano (Presidente), Mg. Miguel Ángel Mosquera Molina (Miembro Titular), Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra (Asesor), y el Lic. Moisés Humberto García Santivañez (Miembro Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

JOSÉ JAVIER GÓMEZ BARRÍA

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller a realizar una exposición de la Tesis titulada: titulado "Síntesis y Caracterización de Materiales Ópticos dopados con Tierras Raras".

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al Acta de sustentación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

APROBADO CON HONORES	17	DIECISIETE
(MENCIÓN)	(NÚMERO)	(LETRAS)

Finalmente, el presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller José Javier Gómez Barría, Siendo las 16:55 Horas, se levanta la Sesión.

Ciudad Universitaria, 16 de noviembre del 2023

Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano
PRESIDENTE

Mg. Miguel Ángel Mosquera Molina
MIEMBRO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS E.P. DE FÍSICA DIRECTOR U.N.M.S.M.

Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra
ASESOR

Lic. Moisés Humberto García Santivañez
MIEMBRO SUPLENTE

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú, Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

CALIFICACIÓN DEL JURADO

BACHILLER: GÓMEZ BARRÍA, JOSÉ JAVIER

SUSTENTACIÓN DE TESIS

"Síntesis y Caracterización de Materiales Ópticos dopados con Tierras Raras"

JURADO CALIFICADOR	NOTA	FIRMA
Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano PRESIDENTE	17	
Mg. Miguel Ángel Mosquera Molina MIEMBRO	17	
Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra ASESOR	17	
Lic. Moisés Humberto García Santivañez SUPLENTE	17	
PROMEDIO FINAL	17	

CONDICIÓN : APROBADO CON HONORES

HORA : 15:00 horas

FECHA : Jueves 16 de noviembre del 2023

Dirección: Calle Germán Amézaga N.º 375 - Lima
Facultad de Ciencias Físicas
Apartado Postal: 14-0149 – Lima 14 Perú

Escuela Profesional de Física
6197000 Anexo 3805
E-mail eapfis@unmsm.edu.pe

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

Anexo 1

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, **Whualkuer Enrique Lozano Bartra**, en mi condición de asesor acreditado mediante Resolución Rectoral N° 04692-R-19, de la tesis, cuyo título "Síntesis y Caracterización de Materiales Ópticos Dopados con Tierras Raras", presentado por el **bachiller José Javier GÓMEZ BARRÍA** para optar el Título Profesional de Licenciado en Física, **CERTIFICO** que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el 18% de similitud, nivel PERMITIDO para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del Título Profesional de Licenciado en Física.

Lima, 20 de Julio de 2026

Firma del Asesor 

Nombres y Apellidos del asesor: Whualkuer Enrique Lozano Bartra

DNI: 08212392

La vigencia del presente certificado corresponde a un período de noventa (90) días desde la fecha de su emisión; siempre que no haya observaciones en el texto durante el proceso de revisión por el jurado informante o surja alguna contingencia.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado por el financiamiento a través del Programa de Promoción de Tesis de Pregrado 2019 – B19130884. El Laboratorio de Óptica No Lineal, agradece también al Programa Nacional de Innovación y Desarrollo Productivo – INNOVATE PERÚ del Ministerio de Producción, por el financiamiento del equipamiento otorgado a través del proyecto 316-PNICP-EC-2014.

INDICE

	Página
Resumen……..	*i*
Abstract……	*ii*
Lista de figuras…….	*iii*
Lista de tablas……..	*v*

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCION

1.1 Antecedentes y Estado del Arte…….	1
1.2 Objetivos……	2
1.3 Planteamiento del Problema……...	2
1.4 Área de Estudio.....	2

CAPITULO 2 - MARCO TEÓRICO

2.1 Matriz Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$).....	3
2.2 Funcionalización……	3
2.3 Quitosona……...	5
2.4 Glutaraldeido……..	5
2.5 Iones de Tierras Raras – Lantanidos……	6
2.6 Teoría de Judd – Ofelt……...	11
2.6.1 La fuerza del Oscilador (Oscillator Strength)…….	11
2.6.2 Probabilidad De Transición Radiativa Para Emisión Inducida Por Dipolo Eléctrico……	15
2.6.3 Transiciones No Radiativas……..	16

2.7 Transferencia de Energía y Conversión Ascendente de Frecuencia

2.7.1 Transferencia de energía…….	19
2.7.2 Transferencia de energía resonante……..	20
2.7.3 Carácter microscópico de la transferencia de energía……	21
2.7.4 Carácter macroscópico de la transferencia de energía ……	22
2.8 Conversión Ascendente de Frecuencia (CAF)……..	22
2.8.1 Procesos de absorción de estados excitados……	23
2.8.2 Absorción secuencial de dos fotones……..	23
2.8.3 CAF por Luminiscencia Cooperativa……..	24
2.8.4 Caf Por Absorción De Dos Fotones……	24

CAPITULO 3

3.0 Introducción……. 25
3.1 Muestras Estudiadas ……. 26
3.2 Montaje Experimental…… 27
3.3 Análisis De Los Resultados Experimentales …….. 28

CAPITULO 4

Conclusiones…… 33

REFERENCIAS……. 34

Resumen

En este trabajo se estudió los procesos de transferencia de energía mediante los espectros de luminiscencia de tres muestras de $ZnAl_2O_4$ dopadas con Er^{3+} - Yb^{3+}, donde la superficie de dos de ellas fue modificada a través de un proceso de funcionalización con materiales orgánicos, convirtiéndose de este modo en muestras hibridas (orgánicas – inorgánicas). Las muestras fueron excitadas a una longitud de onda de 980 nm y se observaron bandas de emisión en $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del ion Er^{3+}, además componentes Stark del nivel $^4S_{3/2}$ del ion Er^{3+} se observaron en 545 nm y 561 nm, en una muestra funcionalizada. Nuestros resultados fueron entendidos en el marco de los espectros de luminiscencia a través de los procesos de absorción del estado fundamental, relajación cruzada, absorción de estados excitados y transferencia de energía del sintetizador.

Abstract

In this work, the energy transfer processes were studied through the luminescence spectra of three $ZnAl_2O_4$ samples doped with Er^{3+} - Yb^{3+}, where the surface of two of them was modified by a functionalization process with organic materials, thus becoming hybrid samples (organic – inorganic). Samples were excited at a wavelength of 980 nm and emission bands were observed at $^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ of the Er^{3+} ions were observed. In addition, Stark components of the $^4S_{3/2}$ level of the Er^{3+} ion were observed at 545 nm and 561 nm, in a functionalized sample. Our results were understood in the framework of luminescence spectra through the processes of ground state absorption, cross relaxation, excited state absorption, and synthesizer energy transfer.

LISTA DE FIGURAS

Pagina

Fig. 2.1. Estructura espinel de la molécula de $ZnAl_2O_4$ [19]…… 3

Fig. 2.2. Estructura de la molécula de la quitina…… 5

Fig. 2.3. Estructura de la molécula Glutaraldeido…… 6

Fig. 2.4. Cuadrado de la función de onda radial versus el radio cuadrado para los electrones 4f, 5s, 5p…… 7

Fig.2.5a. Ensanchamiento no homogéneo…… 9

Fig.2.5b. Ensanchamiento no inhomogéneo…… 9

Fig. 2.6. Niveles de energía de los iones de Tierra Rara trivalentes en $LaCl_3$…. 10

Fig. 2.7. Tasas de emisión multifononica de tierras raras en vidrios óxidos y ZBLAN como una función del "gap" de energía para el próximo nivel inferior…… 18

Fig. 2.8. Transferência de energia ressonante..... 20

Fig. 2.9. Niveles de energía en el caso de transferencia ser mediada por fonones…… 21

Fig. 2.10. Esquema general para absorción de estados excitados…… 23

Fig. 2.11. Esquema de CAF por absorción secuencial de dos fotones…… 23

Fig. 2.12. Esquema de CAF por luminiscencia cooperativa..... 24

Fig. 2.13 Esquema de CAF por absorción de dos fotones…… 24

Fig. 3.1. Espectro de absorbancia del espinel ZnAl2O4 dopado con Yb^{3+} - Er^{3+} sin funcionalizar…… 26

Fig. 3.2. Esquema experimental para medir absorbancia de las muestras espinel $ZnAl_2O_4$ dopado con Yb^{3+} - Er^{3+}…… 27

Fig. 3.3. Esquema experimental para medir la luminiscencia de las muestras espinel $ZnAl_2O_4$ dopado con Yb^{3+} - Er^{3+}…… 28

Fig.3.4. Una comparación de las intensidades de emisión CAF entre la muestra de Yb^{3+}-Er^{3+} sin funcionalizar (A) y funcionalizadas (B C), bajo excitación a 980 nm. …… 29

Fig.3.5. Dependencia de la intensidad de la luminiscencia I_{UC} por CAF versus la intensidad del láser I_L …… 30

Fig. 3.6. Diagrama de niveles de energía del Er3+ e Yb3+ para el mecanismo propuesto de CAF mostrando: la absorción de estados excitados (ESA), los procesos de transferencia de energía (ET), los procesos de relajación cruzada (CR) y los decaimientos no radiativos (líneas cortadas)…… 31

LISTA DE TABLAS

Pagina

Tabla 2.1. Configuración electrónica de los lantánidos……. 8

Tabla 3.1. Valores de los niveles de energía del Er e Yb en las nanopolvos de $ZnAl_2O_4$…… 27

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE

Varias décadas atrás el campo de fotones de mayor energía convertidos por conversión de frecuencia con fotones de menor energía se encontraban en una gran expansión en materiales bulk (cristales, vidrios y fibras ópticas) dopados con iones de tierras raras [1-5], siendo uno de los principales temas dentro de la comunidad científica. En este contexto, la ciencia de los materiales vino creciendo a través de los años y presento diversas formas de sintetizar materiales en la escala nanométrica, siendo las más conocidas las de combustión y precipitación [6,7]. Los nanomateriales son generalmente definidos como estructuras entre 1 nm y 100 nm de diámetro, y presentan propiedades determinadas por su tamaño y morfología con una adecuada correlación en sus propiedades fisicoquímicas. De esta forma, las propiedades fotoluminiscentes por conversión de frecuencia de nanomateriales compuestos de tierras raras (lantánidos) se convirtió en un tópico muy atractivo por sus aplicaciones que se extendieron desde las básicas como las celdas solares hasta la biotecnología [8,10]. Debido a las muchas aplicaciones usando materiales con propiedades ópticas apareció la fotónica; la cual es una disciplina que utiliza luz en lugar de electrones para transmitir y procesar información [11]. Entre las ramas de la fotónica, se encuentra la biofotonica [12], donde la luz de una cierta longitud de onda interacciona con un material biológico y nos proporciona una manera de poder detectar enfermedades en una fase temprana o nuevas modalidades de terapias usando luz. Sin embargo, uno de los problemas que se debe enfrentar cuando se quiere usar nanomateriales inorgánicos en sistemas biológicos es su toxicidad [13]. La búsqueda para resolver este problema fue crear un material que pueda ser funcionalizado como un material inorgánico y orgánico [14-15]. Estos materiales híbridos combinan la estabilidad química y térmica de los materiales inorgánicos con las propiedades mecánicas y ópticas de los polímeros orgánicos, dando origen a un único material con propiedades diferenciadas de aquellas que le dieron origen. En este sentido, hay un gran interés en materiales híbridos orgánicos – inorgánicos basados en compuestos lantánidos luminiscentes debido a que tienen un gran potencial para diferentes aplicaciones biológicas, tales como sondas y biomarcadores [16-18]. Para obtener un nanomaterial hibrido con características

luminiscentes, se necesita que, en lo mínimo, presenten grupos funcionales en sus superficies de modo que puedan interaccionar con las biomoléculas. Para esto, es necesario la modificación de la superficie o la funcionalización de las nanopartículas con el auxilio de un agente de acoplamiento, haciendo el material compatible con las moléculas biológicas. De esta forma, la incorporación de iones de tierras raras en una matriz orgánica, combina las características ópticas de los lantánidos con las propiedades de los óxidos inorgánicos, que al ser funcionalizadas resultan en materiales híbridos orgánico-inorgánico.

1.2 OBJETIVOS

En este trabajo estamos interesados en estudiar mediante los espectros de luminiscencia, la influencia de la funcionalización de una matriz de aluminato de zinc codopado con iones de Er^{+3} – Yb^{+3} con materiales orgánicos tales como quitosona y glutaraldeido.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La biofotonica es una disciplina de la óptica donde podemos aplicar una luz de una cierta longitud de onda que interaccione con un material biológico y nos pueda proporcionar una manera de detectar enfermedades en una fase temprana o implementar nuevas modalidades de terapias usando luz. Sin embargo, uno de los problemas que se debe enfrentar cuando se quiere usar nanomateriales inorgánicos en sistemas biológicos es su toxicidad. La manera de resolver este problema es realizar la funcionalización de un material inorgánico con un material orgánico. Sin embargo, en este estudio nosotros estamos interesados en estudiar los procesos de transferencia de energía y la influencia de la funcionalización en la luminiscencia, debido a que no contamos con el equipo necesario para demostrar si la funcionalización disminuyo la toxicidad del material.

1.4 ÁREA DE ESTUDIO

Física de la materia condensada - Óptica lineal y No lineal

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Matriz Aluminato de Zinc ($ZnAl_2O_4$)

$ZnAl_2O_4$ es una molécula perteneciente a las espinelas, por lo tanto, sigue una estructura y/o formula química (AB_2O_4). El nombre proviene del italiano spinella, en español significa espina, debido a la forma de los similares cristales puntiagudos. Es un óxido doble, cúbico, representativo de estructuras de coordinación de compuestos ternarios ccp, en los que A es un metal divalente que ocupa posiciones tetraédricas y B unión trivalente que por norma ocupa posiciones octaédricas. Cada Oxigeno enlaza con 1A+2 y 3B+3. Por tanto, la estructura está formada por tetraedros y octaedros de oxígeno de modo que cada oxigeno pertenece a 1 tetraedro y 3 octaedros. Normalmente Las posiciones pueden sufrir múltiples variantes según el catión y estado de oxidación. El $ZnAl_2O_4$ es un espinel tipo oxido que tiene una estabilidad térmica y química, gran resistencia mecánica y baja acides superficial, siendo adecuado para una amplia gama de aplicaciones, tales como recubrimientos ópticos y matriz hospedera.

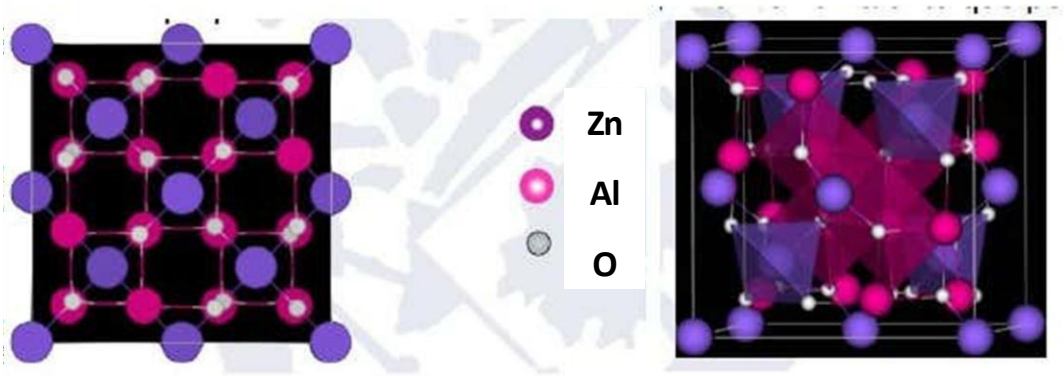


Fig. 2.1. Estructura espinel de la molécula de $ZnAl_2O_4$ [19].

2.2 FUNCIONALIZACIÓN

La funcionalización es un método de modificación de la superficie de una nanopartícula, mediante un enlace químico entre ella y un medio orgánico, de forma a ajustar las propiedades globales de estas y poder adecuarse a una aplicación específica [7]. La modificación de la superficie de las nanopartículas por moléculas, partículas o polímeros, tiene diferentes ventajas que podemos citar:

1) Proporciona grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas para un posterior uso biológico.
2) Aumenta la solubilidad de las nanopartículas en varios solventes para ampliar la capacidad de su aplicación.
3) Puede modificar las propiedades químicas de las nanopartículas, proporcionando una nanoherramienta controlable.
4) Mejora el desempeño mecánico y químico de la superficie de las nanopartículas, para protegerla contra la oxidación.
5) Reduce la toxicidad de las nanopartículas.

El uso sistemático de la bio-inmovilización usando superficies funcionalizadas viene despertando el interés en diversas áreas de la biomedicina, debido a que permite desarrollar nuevos materiales que aumenten la eficiencia y rapidez en los sistemas de detección. De esta forma, la funcionalización es importante en sistemas con propiedades luminiscentes para posibles aplicaciones como son los marcadores ópticos, ya que permite mantener una foto-estabilidad elevada, una alta luminiscencia, biocompatibilidad y sobre todo una baja toxicidad. La baja toxicidad garantiza que estas nanopartículas luminiscentes funcionalizadas no tengan cualquier efecto adverso sobre el sistema inmunológico y pueda ejecutar su función, sin provocar cualquier efecto secundario local o sistémico en células, tejidos u organismos enteros, en un corto o largo tiempo de uso. La modificación de la superficie de las nanopartículas inorgánicas es muy importante para hacerlas adecuadas en ensayos y marcadores biológicos, permitiendo monitorearlas por medio de la luminiscencia de las nanopartículas. La funcionalización mejora la interacción entre las superficies de las nanopartículas inorgánicas y biomoléculas, obteniendo como resultado la formación de enlaces estables tales como los enlaces covalentes. Moléculas orgánicas poliméricas o no poliméricas han sido utilizadas como agentes funcionalizantes, y como tales podemos citar al polisacárido quitina, conocido como quitosona; y a un dialdeido como el glutaradeido. Estas moléculas han sido usadas para funcionalizar materiales inorgánicos con una propiedad especifica deseable a una determinada aplicación tecnológica, por ejemplo, en materiales luminiscentes que presenten buenas propiedades ópticas. Entre las moléculas orgánicas, la quitosona que es una molécula polimérica, y el glutareldeido que es una molécula no polimérica pequeña conteniendo solo 5 átomos de carbono, se han mostrado eficientes en la funcionalización de nanopartículas.

2.3 QUITOSONA

La quitosana es un producto natural derivado de la quitina con un grado de desacetilación comprendido entre 60-98 %, es un polímero lineal formado por monómeros de D-Glucosamina, unidos por enlaces β(1,4) y nombrada químicamente: 2-Amino-2-Desoxi-β-D-Glucopiranosa. La quitina actualmente, sólo se extrae de manera comercial a partir de los caparazones de crustáceos, principalmente de cangrejos, langostas, krill y langostinos. La quitosana es considerado un producto con una amplia gama de aplicaciones en distintas ramas como la biomedicina, biotecnología, medicina, tratamientos de aguas, industria alimenticia, floculación y coagulación de proteínas y aminoácidos. En el área biomédica, la quitosona viene siendo estudiada para diferentes aplicaciones por ser biodegradable, bio-compatible y bio-activa, no antigénico y por poder formar películas de alta permeabilidad en agua [20].

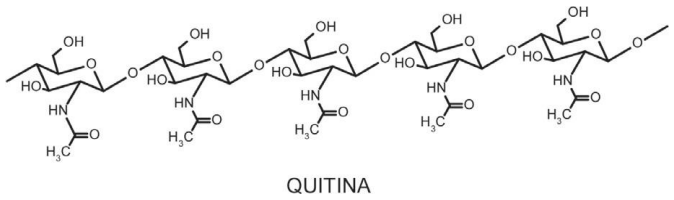


Fig. 2.2. Estructura de la molécula de la quitina [20].

2.4 GLUTARALDEIDO

El glutaraldehído es un dialdehído saturado que se obtiene de forma comercial como una solución con pH ácido al 2%, 25% o 50%, es un líquido aceitoso, incoloro, de olor agudo penetrante. Es una molécula orgánica bio-compatible, hidrofilia, de biodegradación rápida que lo hace muy atractivo para aplicaciones en medicina y farmacia. También se conoce como pentanodial, glutaral, 1,5-pentanodial y sus nombres comerciales. En su forma pura no es estable, esto significa que sus propiedades pueden cambiar de acuerdo con su concentración, en especial su toxicología y eficacia biocida. Cuando se usa en solución, el glutaraldehído es un producto muy reactivo que polimeriza en soluciones ácidas, relativamente estables y que se puede combinar añadiendo productos específicos como el metanol o amonios cuaternarios para formular desinfectantes con excelente acción desinfectante y efectividad. En cambio, cuando se usa en un medio alcalino, su reactividad es más alta y puede ser violenta en un pH elevado, donde reacciona rápidamente con los grupos amino de las proteínas y las desnaturaliza, por lo que se usa como antiséptico. Cuando el glutaraldehído se utiliza con cloruro de benzalconio presenta una excelente actividad

viricida, bactericida y fungicida, por lo que reduce la carga microbiana en lugares de alto riesgo biológico como laboratorios, quirófanos, superficies hospitalarias, entre otras donde se debe reducir el riesgo de infecciones por microorganismos resistentes a otros productos. Sin embargo, entre más alta es su concentración, su toxicidad aumenta [21].

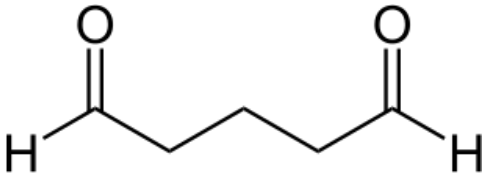


Fig. 2.3. Estructura de la molécula Glutaraldeido [21].

2.5 IONES DE TIERRAS RARAS – LANTANIDOS

Los lantánidos tienen la propiedad de que sus transiciones ópticamente activas dentro de la capa $4f^N$ están protegidas de campos externos. Los átomos de tierras rara en el estado fundamental presentan una configuración electrónica de capas completas del xenón más la capa *4f* parcialmente llena con N electrones (ver Tabla 2.5.1).

$$[\mathrm{Xe}]4f^N5s^25p^66s^2 \qquad N = 0,1,2,\ldots.,14$$

Las tierras raras pueden ser ionizados por la sucesiva remoción de los electrones, asumiendo diferentes posibles configuraciones. La configuración divalente (TR^{+2}), y la tetravalente (TR^{+4}) son menos estables y abundantes que las trivalentes (TR^{3+}), donde dos electrones de la subcapa 6s y una de la subcapa *4f* son removidos (o sea, el ion tiene tres electrones de valencia a menos que su configuración neutra).

La Fig. 2.4, muestra la distribución radial de cargas para las subcapas *4f. 5s, 5p y 6s*. En la figura se puede ver que los electrones 4f están en su mayoría localizados más próximos al núcleo que los electrones *5s* y *5p*, y también que la probabilidad de encontrar estos electrones *4f* además de sus subcapas *5s*, *5p* es pequeña. Podemos decir así que los electrones *4f* de un ion de tierra son “blindados” por sus dos capas electrónicas más externas ($5s^2$ y $5p^6$), de modo que el campo cristalino del hospedero constituye una pequeña perturbación en los niveles de energía.

El blindaje de las capas más externas a la *4f*, o sea, el llenado total de las capas *5s* y *5p*, hace que las propiedades químicas de los lantánidos sean muy semejantes. Las diferencias están en las propiedades físicas y entre ellas, nuestro principal interés es en

las propiedades ópticas. Entre las características importantes de los lantánidos, son su alta solubilidad y una gran ventana en el espectro de absorción y emisión, que van del infrarrojo al ultravioleta. Sus espectros tienen una débil dependencia con la matriz,

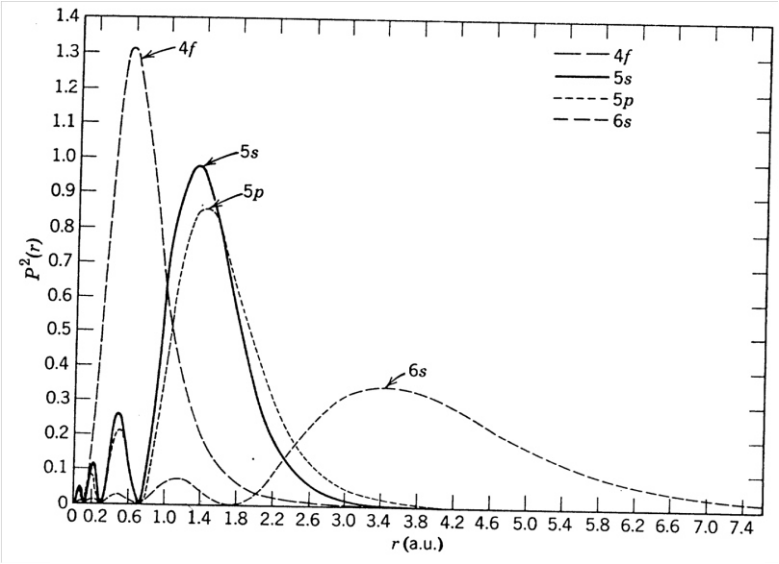


Fig. 2.4. Cuadrado de la función de onda radial versus el radio cuadrado para los electrones 4f, 5s, 5p. [22]

siendo mínimas las alteraciones en sus niveles de energía (desplazamiento del orden de 1 a 500 cm^{-1}) y los tiempos de vida de algunos estados son muy grandes (del orden de 10 ms), comparados con otros medios ópticamente activos como las moléculas orgánicas que tienen tiempos de vida en la orden de nanosegundos (ns) a picosegundos (ps). Las transiciones de los iones lantánidos trivalentes (TR^{3+}) son básicamente de naturaleza dipolo eléctrico. Por tanto, transiciones intra configuracionales f^n son prohibidas por la regla de Laporte, la cual afirma que las únicas transiciones permitidas son aquellas acompañadas por un cambio de paridad. Para explicar la observación experimental de las transiciones intra-configuracionales de los iones trivalentes de tierras raras, B. Judd y G. Ofelt [23,24], mostraron independientemente que basta que el campo cristalino no presente centros de inversión para que la teoría este de acuerdo con el experimento. Ellos consideraron que las transiciones de los iones trivalentes pueden ser alcanzados a través de una mezcla de estados de la configuración $4f^N$ con el de configuraciones opuestas, como $4f^n - 15d$. De esta forma aparece el concepto de transición de dipolo eléctrico forzado y esa teoría pasa a ser conocida como la teoría de Judd-Ofelt [23], que será resumida en la próxima sección.

Las transiciones intraconfiguracionales presentan una pequeña fuerza del oscilador cuando comparada con las transiciones del tipo dipolo eléctrico. El ancho de línea, en

la frecuencia medida experimentalmente, muestra el comportamiento de muchos átomos, considerando que los átomos interactúan entre sí y con la vecindad. Los iones de tierras raras en redes amorfas tienen un ancho de línea mayor del que en redes regulares, esto es porque cada ion siente la perturbación producida por el campo de la vecindad de manera distinta uno del otro, cuando sumadas expanden el ancho de línea. En el caso en que los iones son dopados en redes cristalinas, el efecto que sienten por los iones es el mismo, debido a la semejanza de la vecindad local de cada ion, como es representado en la Fig.2.5.

Elemento	Símbolo	Z	Configuración Electrónica (Ln)	Configuración Electrónica (Ln^{3+})	Oxidación
Lantano	La	57	$[Xe]\,4f^0\,5d\,6s^2$	$[Xe]\,4f^0$	2,3
Cerio	Ce	58	$[Xe]\,4f^2\,6s^2$	$[Xe]\,4f^1$	2,3,4
Praseodimio	Pr	59	$[Xe]\,4f^3\,6s^2$	$[Xe]\,4f^2$	2,3,4
Neodimio	Nd	60	$[Xe]\,4f^4\,6s^2$	$[Xe]\,4f^3$	2,3
Promecio	Pm	61	$[Xe]\,4f^5\,6s^2$	$[Xe]\,4f^4$	3
Samario	Sm	62	$[Xe]\,4f^6\,6s^2$	$[Xe]\,4f^5$	2,3
Europio	Eu	63	$[Xe]\,4f^7\,6s^2$	$[Xe]\,4f^6$	2,3
Gadolinio	Gd	64	$[Xe]\,4f^0\,5d\,6s^2$	$[Xe]\,4f^7$	2,3
Terbio	Tb	65	$[Xe]\,4f^9\,6s^2$	$[Xe]\,4f^8$	2,3,4
Disprosio	Dy	66	$[Xe]\,4f^{10}\,6s^2$	$[Xe]\,4f^9$	2,3
Holmio	Ho	67	$[Xe]\,4f^{11}\,6s^2$	$[Xe]\,4f^{10}$	2,3
Erbio	Er	68	$[Xe]\,4f^{12}\,6s^2$	$[Xe]\,4f^{11}$	2,3
Tulio	Tm	69	$[Xe]\,4f^{13}\,6s^2$	$[Xe]\,4f^{12}$	2,3
Iterbio	Yb	70	$[Xe]\,4f^{14}\,6s^2$	$[Xe]\,4f^{13}$	2,3
Lutecio	Lu	71	$[Xe]\,4f^{14}\,5d\,6s^2$	$[Xe]\,4f^{14}$	3

Tabla 2.1. Configuración electrónica de los lantánidos [25].

Un enfoque más completo sobre los niveles de energía de las tierras raras, es mostrada en la figura 2.6. Cada ion trivalente presenta un estado fundamental muy debajo de su primer estado excitado, con excepción apenas del Samario (Sm^{3+}) y el europio (Eu^{3+}), que poseen sus respectivos primeros estados excitados suficientemente próximo del estado fundamental, pudiendo estar poblados por electrones a temperatura ambiente, Como la influencia del campo cristalino es perturbativa, la estructura de los niveles de energía de las tierras raras no se alteran significativamente en redes de matrices diferentes, pudiendo la figura 2.6 ser una referencia en los valores de los niveles de energía de los tierras raras. Los iones de tierras raras pueden ser divididos en tres grupos [26]:

1. Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} y Dy^{3+} son fuertes emisores, todos estos iones tienen luminiscencia en la región visible (Tb^{3+}: 545 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$; Eu^{3+}: 614 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; Dy^{3+}: 573 nm, $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$; Sm^{3+}: 643 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$).

2. Er^{3+}; Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+} y Yb^{3+} tienen una débil luminiscencia en el infrarrojo cercano. La débil luminiscencia de estos iones es atribuida al hecho de que ellos tienen niveles de energía electrónicos muy cercanos uno de otro, haciendo que las transiciones no radiativas sean favorecidas. Para el ion erbio, aún existen dos transiciones características: una en la región visible, alrededor

3. de 550 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) y otra en 1.55 micrómetros ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), la más importante de ellas debido a su uso en amplificadores ópticos.

4. La^{3+}, Gd^{3+} y Lu^{3+} no exhiben luminiscencia porque su primer nivel excitado está muy arriba de los niveles tripletes de cualquier matriz o enlace usado comúnmente.

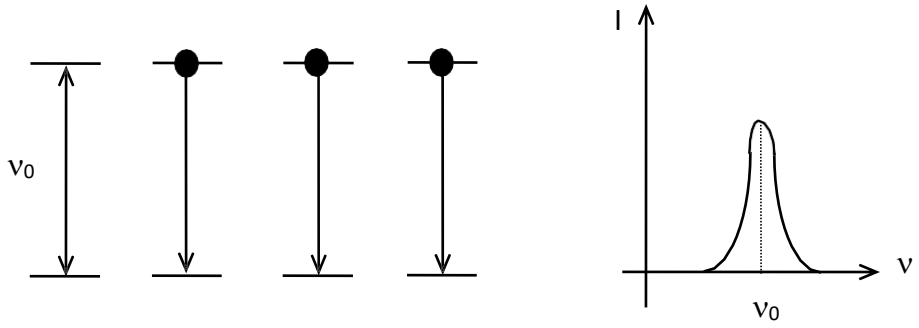


Fig.2. 5a. Ensanchamiento homogéneo

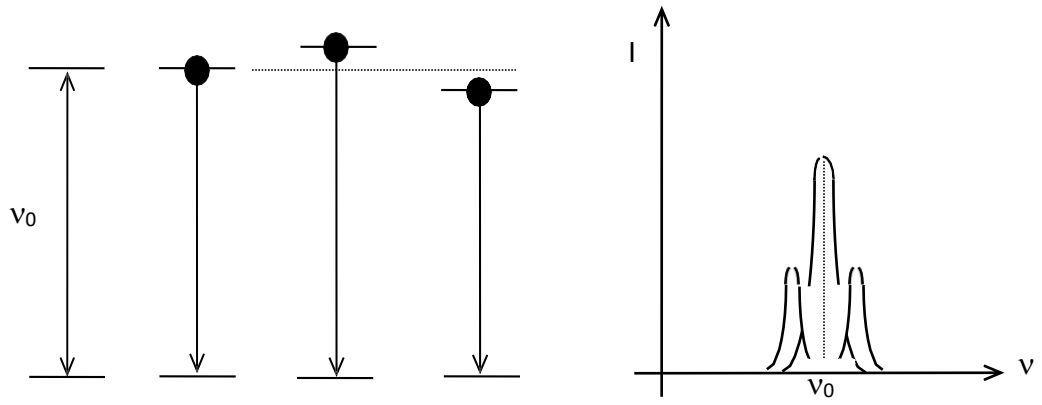


Fig.2.5b. Ensanchamiento no homogéneo

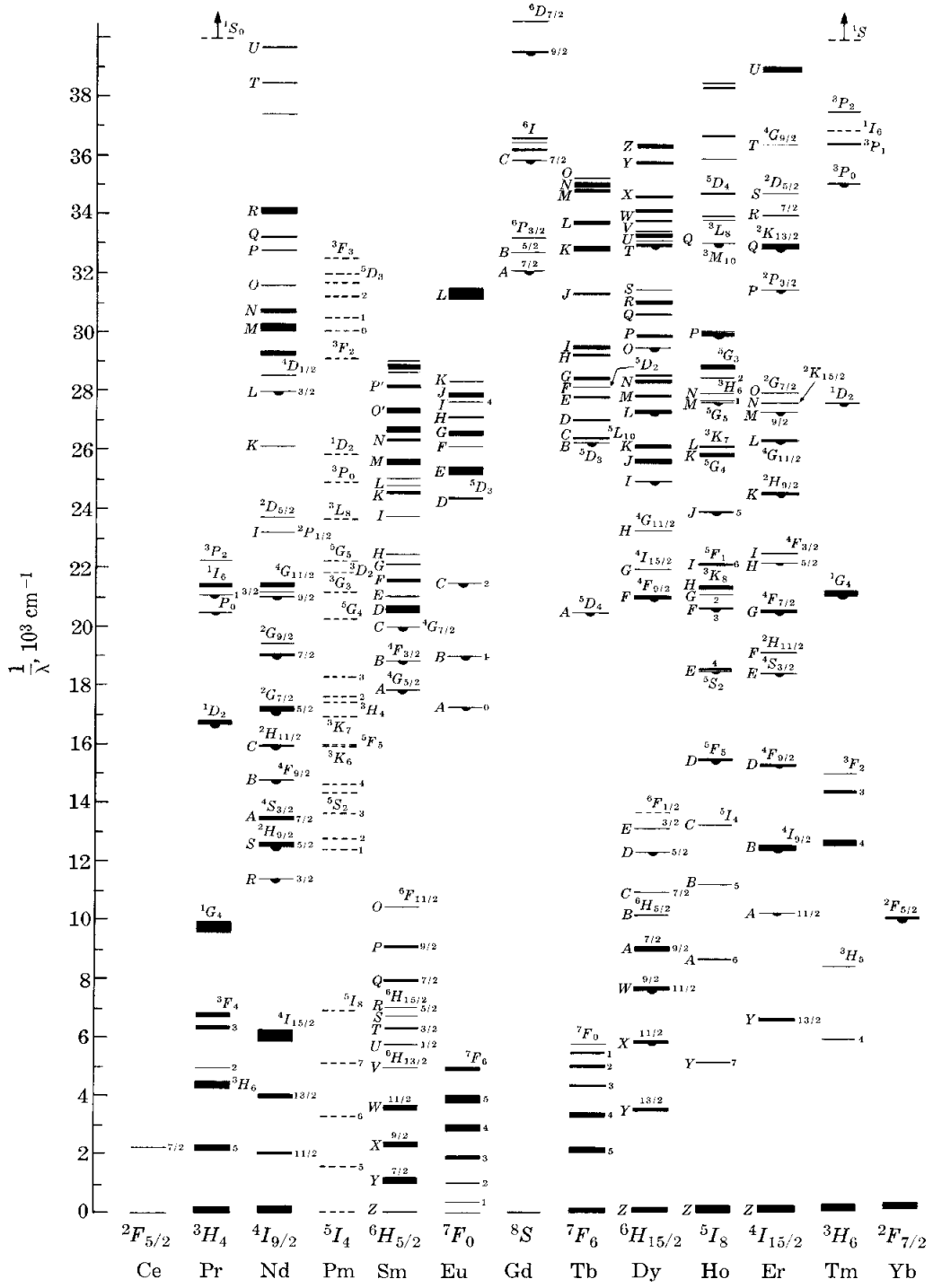


Fig. 2.6. Niveles de energía de los iones de Tierra Rara trivalentes en $LaCl_3$ [27].

2.6 TEORIA DE JUDD – OFELT

La teoría de Judd-Ofelt ha sido satisfactoriamente usada para estimar las intensidades de las transiciones de los iones de tierras raras. Esta teoría define un conjunto de tres parámetros Ω_λ (λ = 2,4,6) que son sensibles al medio hospedero de los iones. De estos parámetros, propiedades ópticas importantes tales como la probabilidad de transición radiativa para emisión espontanea, tiempo de vida radiativo de los estados excitados, y la razón de ramificación de la luminiscencia ("*branching ratio*") pueden ser estimados y usados para examinar la dependencia de los parámetros espectroscópicos con la composición del vidrio. Por ejemplo, para aumentar la eficiencia laser de una transición particular, la sección de choque da emisión estimulada puede ser aumentada optimizándose la composición del hospedero, los parámetros Ω_λ y la probabilidad de transición radiativa (la cual determina la sección de choque de emisión estimulada). Los espectros de absorción de los iones de tierras raras sirven como una base para la comprensión de sus propiedades. La forma de línea de absorción surge de las transiciones electrónicas 4*f*-4*f* que pueden ser de dipolo eléctrico, dipolo magnético o cuadrupolo eléctrico. El cálculo de las intensidades de estas transiciones fue desarrollado independientemente por Judd y Ofelt [23,24], un breve resumen de esta teoría será dado más adelante.

Para un ion libre de tierra rara las transiciones dipolo eléctrico entre dos estados dentro de la configuración 4*f* son prohibidas por reglas de paridad. En contrapartida las transiciones de dipolo magnético y de quadrupolo eléctrico son permitidas. Para un ion en un hospedero, las transiciones de dipolo eléctrico se hacen permitidas debido a la mezcla de estados de las configuraciones de paridad opuestas (por ejemplo $4f^{N-1}5d$). La probabilidad de transición depende entonces del porcentual de la mezcla.

2.6.1 LA FUERZA DEL OSCILADOR (OSCILLATOR STRENGTH)

La intensidad de una banda de absorción es expresa en términos de una cantidad llamada la "fuerza del oscilador". Experimentalmente esta magnitud es obtenida por el área debajo de la banda de absorción. La fuerza del oscilador f_{osc} puede ser expresa en términos del coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ en una cierta longitud de onda λ, y es dada por:

$$f_{osc} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N} \int \frac{\alpha(\lambda) d\lambda}{\lambda^2} \ , \qquad (2.1)$$

donde

$$\alpha(\lambda) = \frac{(2.303) D_0(\lambda)}{d}, \qquad (2.2)$$

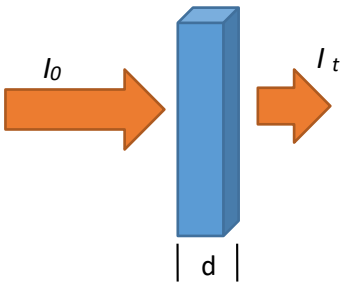
es el coeficiente de absorción medido en una cierta longitud de onda, $D_0(\lambda)$ es la densidad óptica ($log_{10}\ (I/I_0)$), en función de la longitud de onda λ ; d es el espesor de la muestra en cm ; m y e son la masa y la carga del electrón, respectivamente; c es la velocidad de la luz ; y N es el número de iones de tierra rara por unidad de volumen. las bandas de absorción en vidrios son ensanchadas debido al desorden existente (ensanchamiento no-homogéneo) y generalmente no son Gaussianas puras. Jorgensen [28] hizo una aproximación para describir la variación del coeficiente de extinción molar ε como una función de la frecuencia ν, de la siguiente manera:

$$\varepsilon = 2^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_{1/2}^2}} \varepsilon_{max}, \qquad (2.3)$$

donde

$$\varepsilon_{max} = \frac{D_0(\nu)}{dN}, \qquad (2.4)$$

El coeficiente de extinción molar ε es obtenido a partir de la densidad óptica de una muestra de concentración conocida N y espesor d.



$$I_t = I_0\, 10^{-\varepsilon N d}$$

$$D_0(\nu_0) = \varepsilon N d = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

Aquí ν_0 es la frecuencia central de la banda de absorción en la cual el coeficiente de extinción molar ε es máxima, $\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1}) es la mitad del ancho de banda. Entonces la expresión para la fuerza del oscilador, Ec. (2.1) puede ser escrita como:

$$f_{osc} = (2.303)\frac{mc^2}{\pi e^2 N}(2.1289)\varepsilon_{\max}\Delta\nu_{1/2}\ , \qquad (2.5)$$

De acuerdo a la teoría de Judd-Ofelt la fuerza del oscilador de una transición entre un multipleto *J* inicial $[S,L,J]$ y un multipleto final $[S',L',J']$ es dado por

$$f_{teor}(aJ,bJ') = \frac{8\pi^2 m\nu}{3h(2J+1)}\left[\frac{(n^2+2)^2}{9n}S_{ed} + nS_{md}\right] \qquad (2.6)$$

donde *n* es el índice de refracción, y

$$S_{ed}\left[(S,L)J;(S',L')J'\right] = \sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda \left|\left\langle (S,L)J\left\|U^{(\lambda)}\right\|(S',L')J'\right\rangle\right|^2 , \qquad (2.7)$$

y

$$S_{md}\left[(S,L)J;(S',L')J'\right] = \sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda \left|\left\langle (S,L)J\left\|L+2S\right\|(S',L')J'\right\rangle\right|^2 , \qquad (2.8)$$

representan las intensidades de línea para las transiciones inducidas por dipolo eléctrico y dipolo magnético, respectivamente. Las transiciones de dipolo eléctrico de las tierras raras en la teoría de Judd - Ofelt son expresas como la suma de tres parámetros de intensidad Ω_λ y elementos de la matriz reducida del operador tensorial $U^{(\lambda)}$, llevándose en cuenta la regla de selección $|\Delta J| \le 2\ell$.

Los tres parámetros de intensidad Ω_λ (λ = 2,4,6) son característicos de cada ion de tierra rara (en una matriz dada) y están relacionadas con las funciones de ondas radiales de los estados $4f^{N-1}5d$ o $4f^{N-1}5g$ y con los parámetros del campo ligante que caracteriza el medio, siendo dado por

$$\Omega_\lambda = (2\lambda+1)\sum_{s,p}\left|A_{s,p}\right|^2 \Xi^2(S,\lambda)(2S+1) \ , \qquad (2.9)$$

$$\lambda = 2,4,6$$

donde $A_{s,p}$ son los parámetros del campo cristalino de orden S y están relacionados con la estructura alrededor de los iones de tierra rara. $\Xi(S,\lambda)$ está relacionado con los elementos de matriz de transición entre las dos funciones de onda radiales $4f$ y los estados mezclados, tales como: $5d$, $5g$, y las diferencias de energía entre estos dos niveles. Fue sugerido por J. D. Dunitz et al [29] que Ξ está relacionado al parámetro β, lo cual indica el grado de covalencia del enlace R-O por

$$\Xi(S.\lambda) \propto \beta = \frac{h\nu_f - h\nu}{h\nu_f}, \qquad (2.10)$$

donde $h\nu_f$ y $h\nu$ son las energías de transición del ion libre y del ion en el hospedero, respectivamente.

Las cantidades $\left|\left\langle \left\| U^{(\lambda)} \right\| \right\rangle\right|^2$ representan el cuadrado de los elementos de matriz del operador tensorial unitario $U^{(\lambda)}$ asociado a los estados inicial y final e los elementos de matriz son calculados en la aproximación del acoplamiento intermediario. Debido al blindaje electrostático de los electrones $4f$ por la capa cerrada de electrones $5p$, los elementos de matriz del operador tensorial unitario entre dos multipletos de energía en un ion no varía significativamente cuando este varia de hospedero. Por eso, los elementos de matriz calculados para el ion libre pueden ser usados para cálculos en diferentes medios y son representados por Weber [30] y Carnall [31]. Los elementos de matriz reducida $\left\langle \left\| L + 2S \right\| \right\rangle$ para transiciones dipolo magnético son presentados por Neilson y Foster [32].

La intensidad de línea para transiciones de dipolo eléctrico y magnético están relacionadas por el coeficiente de absorción integrada y son dadas por [33,34]

$$\int_{banda} K(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi^3 \lambda N}{3ch(2J+1)n^2} \left[\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md} \right], \qquad (2.11)$$

donde

$$\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)}{9}, \qquad (2.12)$$

y

$$\chi_{md} = n^3, \qquad (2.13)$$

son los términos que corrigen el campo efectivo en un centro bien localizado en un medio de índice de refracción isotrópico *n*. $K(\lambda)$ es el coeficiente de absorción en la longitud de onda λ, N es la concentración de iones de tierra rara, *c* es la velocidad de la luz, *h* es la constante de Planck, *e* es la carga del electrón, y J es el momento angular total del estado inicial. La fuerza del oscilador f_{cal} puede ser calculada usando los valores del coeficiente de absorción integrada de varias bandas usando la expresión:

$$f_{cal} = \frac{mc^2}{N\pi}\int \frac{K(\lambda)}{\lambda^2}\,d\lambda \qquad \text{ou} \qquad f_{cal} = \frac{mc^2}{N\pi}\int K(\nu)\,d\nu \quad , \tag{2.14}$$

donde *m* es la masa del electrón.

2.6.2 PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN RADIATIVA PARA EMISIÓN INDUCIDA POR DIPOLO ELÉCTRICO

Los valores de Ω_λ obtenidos de las medidas de absorción son usados para calcular la probabilidad de transición radiativa, tiempo de vida radiativo de los estados excitados y la razón de ramificación de la luminiscencia. La probabilidad de transición radiativa $A_{rad}(aJ,bJ')$ para emisión del estado inicial aJ para el estado final bJ' es dado por:

$$A_{rad}(aJ,bJ') = \frac{64\pi^4\nu^3e^2}{3hc(2J+1)}\left[\frac{n(n^2+1)^2}{9}S_{ed} + n^3 S_{md}\right]. \tag{2.15}$$

En el caso de emisión dipolo eléctrico, esta ecuación se hace

$$A_{rad}(aJ,bJ') = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3(2J+1)}\frac{n(n^2+1)^2}{9}e^2\sum_{\lambda=2,4,6}\Omega_\lambda\left|\langle (S,L)J\,\|U^{(\lambda)}\|(S',L')J'\rangle\right|^2. \tag{2.16}$$

La probabilidad de emisión radiativa total $A_t\,(aJ)$ del estado excitado $S'L'J'$ es dada por la suma de los términos $A_{rad}\,(aJ,bJ')$ calculados sobre todos los estados terminales *b*

$$A_T(aJ) = \sum_{bJ'} A_{rad}(aJ,bJ') \quad . \tag{2.17}$$

La razón de la ramificación de la luminiscencia β_R es dada por

$$\beta_R = \frac{A(aJ, bJ')}{A_T(aJ)}, \qquad (2.18)$$

Y el tiempo de vida radiativo τ_R del estado de emisión es

$$\tau_R = \frac{1}{A_T(aJ)}. \qquad (2.19)$$

El error experimental asociado con la concentración de los iones de tierra rara con el índice de refracción y con el espesor de la muestra son llevados en cuenta. Para estimar la precisión de los parámetros de intensidad obtenidos por el ajuste se usó el método de desvío de mínimos cuadráticos (δ_{RMS}), usándose la expresión

$$\delta_{RMS} = \left\{ \frac{\sum (f_{teor} - f_{med})^2}{\sum f_{med}^2} \right\}, \qquad (2.20)$$

donde f_{teor} y f_{med} son las fuerzas del oscilador medida y calculada respectivamente, y la sumatoria es realizada sobre todas las bandas usadas para calcular los parámetros Ω_λ

2.6.3 TRANSICIONES NO RADIATIVAS

Iones hospederos interactúan con las vibraciones locales en la red vía el acoplamiento electrón - fonón. Transiciones no radiativas entre niveles de energía separados por valores menores que la máxima energía de los fonones ocurren por procesos de relajación directa. En este caso un ion sufre una transición directa de un nivel para otro y la diferencia de energía δE es usada para crear un fonón de la misma energía δE. Puede también ocurrir la absorción de un fonón de energía δE para hacer la transición energéticamente viable. Otra posibilidad ocurre a través del efecto Raman, donde un fotón es absorbido a partir del estado fundamental no resonantemente y otro es simultáneamente emitido. El ion va para un estado excitado (proceso Stokes) y para conservar energía fonones son creados. Estos mecanismos de uno o más fonones causan transiciones rápidas y reducción del tiempo de vida de los estados de energía. El acoplamiento electrón - fonón (tratado vía teoría de perturbaciones significa decir que cuanto mayor el número de fonones envueltos en la transición más alta es el orden perturbativo y menor la probabilidad de transición, de ahí podemos decir que los fonones más energéticos son los que promueven los procesos de decaimiento no radiativo) y el ensanchamiento homogéneo resultante en sitios individuales del ion varían debido a la diferencia en la separación de los niveles de energía y la amplitud de los campos locales.

Cuando la diferencia de energía entre un estado excitado y el próximo nivel inferior excede a la máxima energía de los fonones, procesos multi fonónicos son requeridos para conservar la energía en una transición puramente no radiativa. Cuanto mayor sea el "gap" de energía, mas fonones son requeridos y menos probable el proceso. Estudios de relajación no radiativa de tierras raras excitados en cristales y vidrios muestran que, para un cierto ion de tierra rara y cada hospedero, las tasas de estos procesos de mayor orden son determinados principalmente por el tamaño del "gap" de energía tanto más que los modos particulares de los estados electrónicos o fonones envueltos. La dependencia de las tasas de emisión multi fonónica ha sido estudiada para una serie de vidrios óxidos (telurato, silicato, fosfato) progresivamente con menor energía fonónica [ver Fig. (I.5)]. Como el acoplamiento electrón -fonón es dependiente del sitio, tenemos también un rango de valores para las tasas de emisión multi fonónica. Por ejemplo, la relajación del estado $^4S_{3/2}$ del Er^{3+} en muchos vidrios es predominantemente dominada por la emisión multi fonónica para el estado $^4F_{9/2}$.

El tiempo de vida de un estado excitado *i* es gobernado por una combinación de probabilidades para todas las posibles transiciones radiativas y no radiativas. Si W_{ij}^R denota la probabilidad para decaimiento radiativo del estado *i* al estado *j* y W^{NR} para el correspondiente decaimiento no radiativo, entonces:

$$\frac{1}{\tau_i} = \sum_j W_{ij}^R + \sum_j W_{ij}^{NR} \quad , \qquad (2.21)$$

donde la sumatoria es sobre todos los estados finales *j*.

Cuando la posibilidad de transición no radiativa es menor, los estados excitados de las tierras raras trivalentes en cristales presentan un carácter meta estable. Debido a este carácter los iones de tierra rara en sólidos pueden ser considerados como reservorios de excitación. La disponibilidad de la energía almacenada durante intervalos de tempos grandes permite la manifestación de nuevos efectos como la transferencia de energía entre iones, la cual hablaremos más adelante.

La interacción dinámica del ion de tierra rara con la red cristalina posibilita, en varios casos, la relajación no radiativa de la energía almacenada en el ion por emisión o absorción de uno o más fonones de la red y en consecuencia las tasas de relajación no-radiativas son en general función de la temperatura del sólido. Un modelo fenomenológico de emisión multifononica fue desarrollado por Riseberg y Moos [35] y

considera que fonones de una misma frecuencia participan de la transición. La expresión para la dependencia con la temperatura es [Ref.36]:

$$W_{NR}(T) = W_{NR}(0)\left[\frac{e^{\cdot\omega/KT}}{e^{\cdot\omega/KT}-1}\right]^{p} \quad , \qquad (2.22)$$

donde $W_{NR}(0)$ es la tasa de emisión multifononica en bajas temperaturas y p es el número de fonones participantes en el proceso.

En la mayoría de los casos, se hiciéramos un gráfico de la tasa de emisión multi-fonónica por el intervalo de energía entre un nivel y otro inmediatamente abajo, veremos que hay una dependencia exponencial. Esta es la llamada “ley de Gap” que puede ser expresa matemáticamente a través de la relación [36]:

$$W_{NR} = Ce^{-\alpha\Delta E} \quad , \qquad (2.23)$$

donde C y α son constantes positivas características del hospedero.

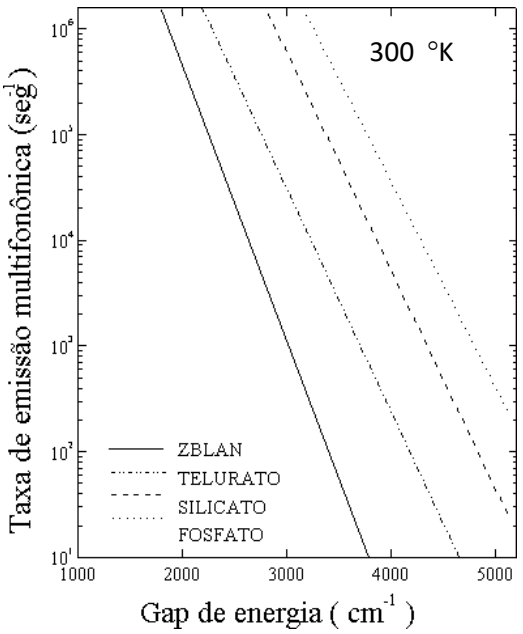


Fig. 2.7. Tasas de emisión multifononica de tierras raras en vidrios óxidos y ZBLAN como una función del “gap” de energía para el próximo nivel inferior [37].

En la figura 2.7 están representadas en un gráfico semi-logarítmico las tasas de emisión multi fonónica a temperatura ambiente versus el gap de energía al próximo nivel inferior el cual muestra la dependencia de las tasas de emisión multi fonónica con el gap de energía en diferentes vidrios. El comportamiento de la fuerte dependencia de la tasa de emisión en el medio hospedero es debido a la variación de la energía fonónica de los vidrios [($E_{fon} \leq 500$ cm^{-1})ZBLAN < telurato < germanato < ($E_{fon} \leq 1000$ cm^{-1}) silicato].

2.7 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA Y CONVERSIÓN ASCENDENTE DE FRECUENCIA

2.7.1 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Otros tipos de dinámicas envolviendo el estado excitado de iones en sólidos surgen de las interacciones ion-ion que ocurren frecuentemente cuando la concentración del dopante es aumentada, resultando en transferencia de energía y/o difusión dentro del sistema activo. El estudio de la transferencia de energía de excitación electrónica entre iones o moléculas en sólidos fue objeto de muchas pesquisas en el pasado y recientemente aumento bastante debido al interés en diversas aplicaciones. La transferencia puede ser usada para aumentar la eficiencia de bombeamiento de los iones activos o moléculas en estos materiales, aunque también, pueda causar la disminución en la emisión de la luminiscencia a través de interacciones que reducen el tiempo de vida del nivel emisor (“quenching”). La transferencia de energía es generalmente tratada en uno de los siguientes casos: el primero es una transferencia directa de un “sensitizador” excitado a uno no excitado (“aceptador”). Un tratamiento de esta teoría fue dado por Chow et al.[38]. El segundo caso es de transferencia de energía para activadores después de ocurrir difusión entre sensitizadores. Una descripción de esta transferencia de energía de difusión de excitones fue dada por Yokota et al. [39]. Un segundo problema envolviendo migración de energía es respecto a la distribución espacial de sensitizadores. Todas las teorías consideran una rede uniformemente distribuida de sensitizadores y por tanto el camino aleatorio de excitones puede ser descrito a través de una media de saltos. Esto puede ser válido para transferencia de energía “hospedeiro-sensitizador” u otras situaciones envolviendo grandes concentraciones de sensitizadores. La intensidad de la luminiscencia puede ser aumentada o drásticamente reducida (“quenching”) incrementando la concentración y/o incorporando otros tipos de iones trivalentes de tierra rara [40]. La transferencia de energía puede ser radiativa o no radiativa. La transferencia radiativa ocurre cuando el perfil de emisión del ion donador se superpone

al espectro de absorción del ion aceptador, pudiendo los iones donador y aceptador ser del mismo elemento químico. La transferencia no radiativa, cuenta con el auxilio de la red para ocurrir, pasa de un ion a otro envolviendo oscilaciones que se propagan en la red (fonones). También la transferencia de energía puede ser resonante o no resonante. La transferencia de energía resonante es asistida por fonones. En tal proceso la diferencia de energía o es proporcionada o es recibida de la red vía fonones [41].

2.7.2 TRANSFERENCIA DE ENERGÍA RESONANTE

Entre los procesos básicos de transferencia de energía entre iones de tierra rara en cristales está la posibilidad de transferencia resonante. Esto es entre iones totalmente equivalentes, el ion donador va de su estado excitado $A*$ a su estado fundamental A y por ese medio excita otro ion, el aceptador, de su estado fundamental B a su estado excitado $B*$. En este proceso la energía es totalmente conservada, significando que la transición $A*\rightarrow A$ y la transición $B \rightarrow B*$ tienen la misma energía.

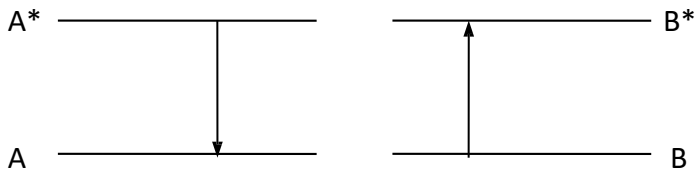


Fig. 2.8. Transferência de energia ressonante

La transferencia de energía asistida por fonones, ocurre cuando la diferencia de energía entre los niveles de energía de los iones donador y aceptador es compensada por la emisión simultanea o absorción de uno o más fonones. Este proceso de transferencia es debido a la interacción electrón - fonón [42]. En tal proceso la diferencia de energía es proporcionada o es recibida de la red vía fonones. La transferencia de energía asistida por fonones fue propuesta por Orbach [43] y extendida por Miyakawa y Dexter [34].

La Figura 2.9 ilustra el proceso en el cual el ion recibe energía del ion donador y es excitado; para conservar energía, un fonón de energía $\Delta E_{12} = E_1\text{-}E_2$ es emitido. Cuando la diferencia de energía ΔE_{12} entre los niveles de los iones donador y aceptador es grande, puede ocurrir la emisión de varios fonones. Orbach [43] mostró que la tasa de transferencia de energía depende exponencialmente de la diferencia ΔE_{12} en la forma

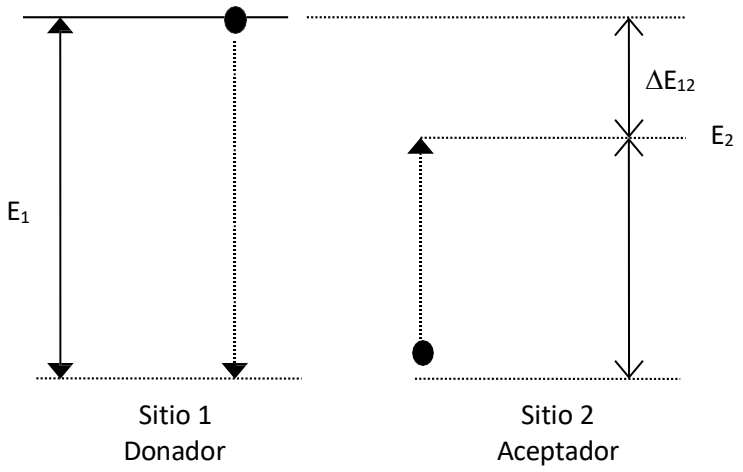


Fig. 2.9. Niveles de energía en el caso de transferencia ser mediada por fonones.

$$W_{12} \approx e^{-b\Delta E_{12}} \quad , \quad \Delta E_{12} > KT \tag{2.24}$$

donde el parámetro b depende del acoplamiento electrón-red y de la naturaleza del fonón.

El estudio del proceso de transferencia de energía, se caracteriza por dos aspectos principales:

2.7.3 CARÁCTER MICROSCÓPICO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGÍA

Está relacionado con la identificación de las interacciones responsables por la propagación de la energía en el estado excitado. Koster y Dexter [44, 45] propusieron independientemente un tratamiento teórico para el estudio cuantitativo del proceso de transferencia de energía cuando los niveles de energía de los iones donador y aceptador son resonantes. En la ausencia de transferencia aceptador-donador (back-transfer) la tasa de transferencia entre dos iones A e B es dada por:

$$W_{AB} = \frac{4\pi^3 J^2}{h^2} \int g_A(\omega) g_B(\omega) d\omega \ , \tag{2.25}$$

donde g(ω) es la función forma de línea espectral de las transiciones $A \rightarrow A^*$ y $B \rightarrow B^*$, y $J = \langle A^*, B \,|H_{int}|\, A, B^* \rangle$ es la matriz de interacción, la cual puede ser de cuatro tipos:

1) Interacción multipolar

2) Interacción de intercambio

3) Interacción virtual de fonones (A emite un fonón que es absorbido por el ion B).

4) Interacción magnética

La ecuación (2.25) es aplicable a las transferencias de energía resonantes, pues a medida que la diferencia de energía entre los niveles $A*$ y $B*$ aumenta, la integral de g_A y g_B tiende a cero rápidamente. En lo que concierne a los experimentos, lo que interesa es la dependencia de la interacción con la separación entre los iones (R_{AB}). Las interacciones más importantes son:

Dipolo - Dipolo $(R_{AB})^{-6}$

Dipolo - Cuadrupolo $(R_{AB})^{-8}$

Cuadrupolo - Cuadrupolo $(R_{AB})^{-10}$

2.7.4 CARÁCTER MACROSCÓPICO DE LA TRANSFERENCIA DE ENERGIA

Trata de la conversión de los parámetros microscópicos para los observables macroscópicos a través de un promedio por todo el cristal. Una buena manera de estudiar procesos de transferencia de energía es midiendo el tiempo de vida de la luminiscencia del donador. Esto se debe a la posibilidad de ocurrencia de transferencia de energía para un ion aceptador y también de donador a donador. Esto constituye un canal más de decaimiento para el estado fundamental, fuera de los decaimientos radiativos y no radiativos reduciendo el tiempo de vida del estado excitado del donador.

2.8 CONVERSIÓN ASCENDENTE DE FRECUENCIA (CAF)

El fenómeno de conversión ascendente de frecuencias en iones de tierras raras, fue propuesto por primera vez e investigado por el profesor Auzel, donde luz con longitud de onda menor que la de excitación es generada por el medio. Para un mecanismo de conversión ascendente la intensidad de la luz generada (I_{UC}) será proporcional a una potencia n de la intensidad de excitación (I), o sea, $I_{UC} \propto I^n$, donde n (= 2,3...) es el número de fotones absorbidos por el fotón generado. Un gráfico de $log(I_{UC})$ versus $log(I)$ nos dará una recta con inclinación n. El efecto puede ser resumido como sigue:

2.8.1 PROCESOS DE ABSORCIÓN DE ESTADOS EXCITADOS

Este es un proceso que envuelve un solo ion. Un fotón de energía E_1 es absorbido, y a seguir otro fotón de energía E_2 genera una transición de un estado meta estable 2 para un nivel de energía mayor. La energía del estado final 3 es, en lo máximo, igual a la suma de la energía de los dos fotones. El decaimiento anti-Stokes caracteriza la relajación del estado 3.

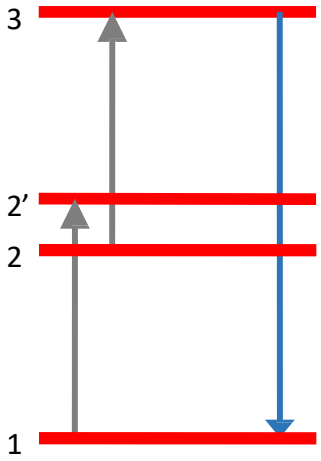


Fig. 2.10. Esquema general para absorción de estados excitados

2.8.2 ABSORCIÓN SECUENCIAL DE DOS FOTONES

Este también es un proceso de un solo ion en el cual dos fotones de energía E_1 y E_2, son absorbidos a través de un estado cuántico intermediarios. La energía del estado final 3 es igual a $E_1 + E_2$. Como en el caso anterior, el decaimiento de la fluorescencia anti-Stokes caracteriza la relajación del estado 3.

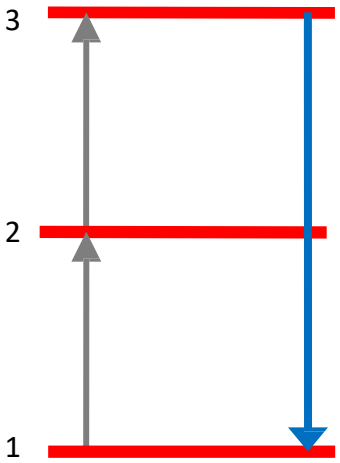


Fig. 2.11. Esquema de CAF por absorción secuencial de dos fotones.

2.8.3 CAF POR LUMINISCENCIA COOPERATIVA

Aquí, dos iones A* y B* transfieren energía simultáneamente para el vacío que emite un fotón de menor longitud de onda

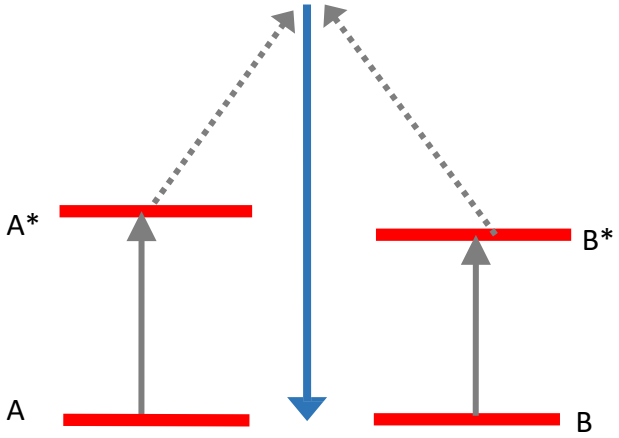


Fig. 2.12. Esquema de CAF por luminiscencia cooperativa.

2.8.4 CAF POR ABSORCIÓN DE DOS FOTONES

Aquí, un ion A es excitado directamente para el nivel A^{**} y decae para el estado fundamental emitiendo un fotón con el doble de energía.

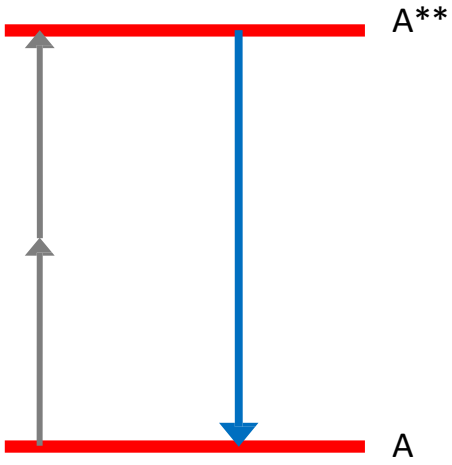


Fig. 2.13 Esquema de CAF por absorción de dos fotones.

CAPÍTULO 3

3.0 INTRODUCCION

Debido a las muchas aplicaciones usando materiales con propiedades ópticas apareció la fotónica; la cual es una disciplina que utiliza luz en lugar de electrones para transmitir y procesar información [12]. Entre las ramas de la fotónica, se encuentra la biofotónica, donde la luz de una cierta longitud de onda interacciona con un material biológico y nos proporciona una manera de poder detectar enfermedades en una fase temprana o nuevas modalidades de terapias usando luz. Sin embargo, uno de los problemas que se debe enfrentar cuando se quiere usar nanomateriales inorgánicos en sistemas biológicos es su toxicidad. La solución para resolver este problema fue crear un material que pueda ser funcionalizado como un material inorgánico y orgánico. Estos materiales híbridos combinan la estabilidad química y térmica de los materiales inorgánicos con las propiedades mecánicas y ópticas de los polímeros orgánicos, dando origen a un único material con propiedades diferenciadas de aquellas que le dieron origen. En este sentido, hay un gran interés en materiales híbridos orgánicos – inorgánicos basados en compuestos lantánidos luminiscentes debido a que tienen un gran potencial para diferentes aplicaciones biológicas, tales como sondas y biomarcadores.

En nuestro trabajo estamos interesados en describir los posibles procesos de transferencia de energía por conversión ascendente de energía de tres muestras de nanopolvos de $ZnAl_2O_4$ dopadas con iones de Er^{3+} - Yb^{3+} a temperatura ambiente, donde dos de ellas fueron funcionalizadas con quitosana y glutaraldeido. La transferencia de energía entre iones de Er^{3+} e Yb^{3+} debido a la funcionalización fueron investigados examinando las emisiones verde y roja por conversión ascendente de frecuencia excitado con un láser de diodo emitiendo en la longitud de onda central de 980 nm. Los resultados fueron entendidos considerando la influencia de procesos en el marco de los espectros de luminiscencia a través de los procesos de absorción del estado fundamental, relajación cruzada, absorción de estados excitados y transferencia de energía del sintetizador entre los iones activos.

El trabajo fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Óptica No Lineal, el cual se encuentra en el segundo piso del Instituto de Investigación de Física. El trabajo de tesis fue financiado en parte por el Vicerrectorado de Investigación a través del Programa de Promoción de Tesis de Pregrado 2019 – B19130884. Los equipos

electrónicos, opto-electrónicos y opto- mecánicos usados fueron adquiridos a través del proyecto de equipamiento INOVATE PERÚ, a través del proyecto 316-PNICP-EC-2014.

3.1 MUESTRAS ESTUDIADAS

Las muestras estudiadas fueron proporcionadas por el responsable del Laboratorio de Óptica No Lineal, las cuales fueron preparadas en el año 2012 por el grupo de Ingeniería de Procesos del Centro de Ciencias y Tecnología de la Universidad Federal de Campina Grande – Brasil. Las muestras son nanopolvos de aluminato de Zinc (ZnAl2O4) dopadas con iones de Er^{3+} - Yb^{3+}, dos de las cuales fueron funcionalizadas con quitosona y glutaraldehido, presentando la siguiente composición (mol%): $ZnAl_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_4$.

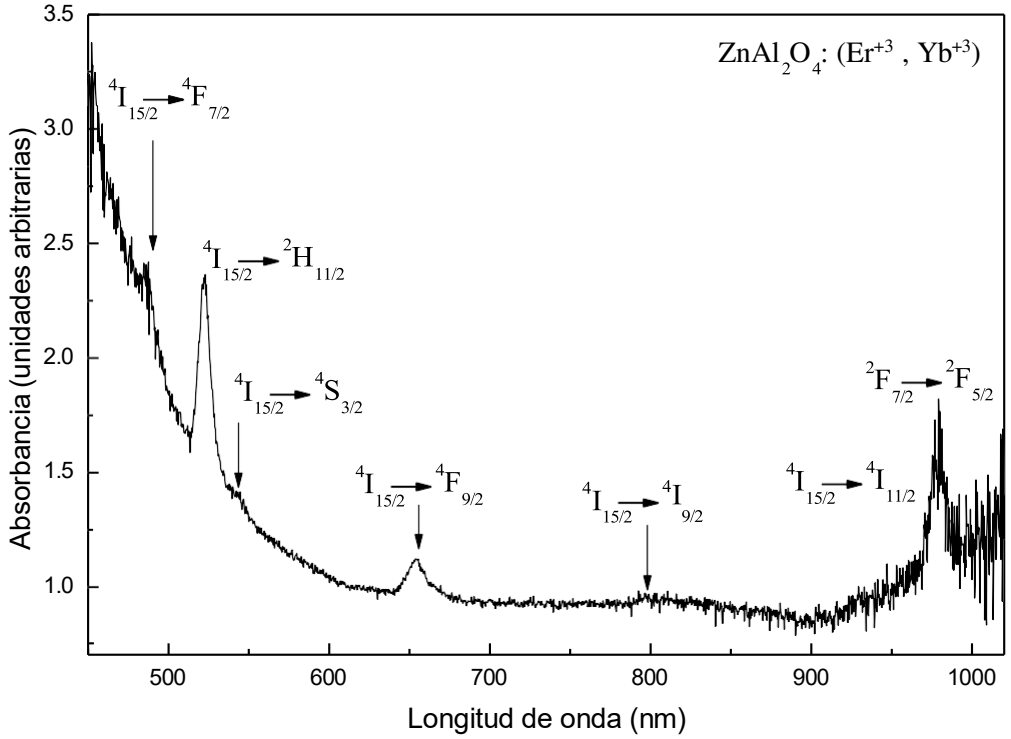


Fig. 3.1. Espectro de absorbancia del espinel ZnAl2O4 dopado con Yb^{3+} - Er^{3+} sin funcionalizar.

En la Fig.3.1 mostramos el espectro de absorción de un nanopolvo de $ZnAl_2O_4$ dopadas con iones de Er^{3+} - Yb^{3+}, sin funcionalizar. La muestra fue empastillada usando dos láminas de microscopio y teniendo como espesor 1 mm de muestra. El espectro de absorbancia fue registrado usando una lámpara de luz blanca de 300 nm a 2500 nm conectada a un espectrofotómetro OceanOptics dentro de la región de 400 nm a 1050 nm, tal como se muestra en la Fig.3.2. Las posiciones de las bandas y sus intensidades

son identificadas con los niveles de energía de los iones de Tierra Rara trivalentes en $LaCl_3$ [5]. Puede ser observado que el doble dopaje no altera las posiciones de los niveles del Er^{3+}. Los picos corresponden a transiciones del estado fundamental $^4I_{15/2}$, para los estados excitados del ion Er^{3+}, respectivamente. Los espectros de absorción con las muestras funcionalizadas con quitosona y el glutaraldehido, no son mostradas debido al mucho ruido, impidiendo identificar las bandas de absorbancia.

La posición de las bandas espectrales observadas y los estados electrónicos correspondientes están indicados en la Tabla 3.1.

TR	λ(nm)	Energía (cm^{-1})	Nivel de Energía $^4I_{15/2} \rightarrow$
Er^{3+}	487	20534	$^4F_{7/2}$
Er^{3+}	523	19120	$^2H_{11/2}$
Er^{3+}	545	18349	$^4S_{3/2}$
Er^{3+}	655	15267	$^4F_{9/2}$
Er^{3+}	799	12516	$^4I_{9/2}$
Er^{3+} , Yb^{3+}	979	10215	$^4I_{11/2}$, $^2F_{5/2}$

Tabla 3.1. Valores de los niveles de energía del Er e Yb en las nanopolvos de $ZnAl_2O_4$.

3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la Fig. 3.2 se muestra el montaje experimental para medir absorbancia, para esta medición se usó una lampara de luz blanca (350 nm hasta 2500 nm) conectada a través de una fibra óptica a una portamuestra, que a la vez está conectada a un espectrofotómetro USB200 que puede medir en una región de 350 nm a 1100 nm.

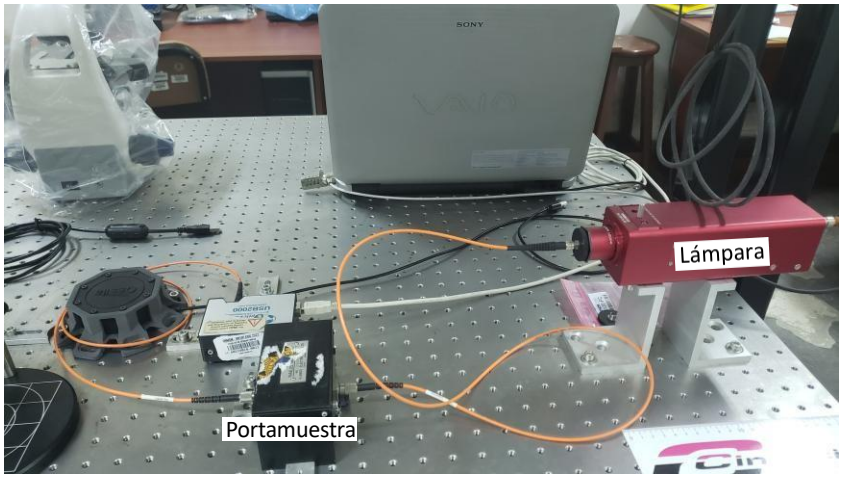


Fig. 3.2. Esquema experimental para medir absorbancia de las muestras espinel $ZnAl_2O_4$ dopado con Yb^{3+} - Er^{3+}.

En la Fig. 3.3, se muestra el montaje experimental para medir la luminiscencia de las muestras estudiadas. Se puede observar el láser de diodo que emite una luz centrada en 980 nm con 1 Watt de potencia media. La luz del láser fue focalizada con una lente de distancia focal igual a 10 cm, la luz emitida por las muestras fue colectada a través de una fibra óptica que estaba conectada a un filtro en 980 nm para impedir que la luz esparcida entre al espectrofotómetro. Para medir el tiempo de vida de la luminiscencia, se usó un Oscilador paramétrico óptico (láser pulsado) de 5 ns de duración de pulso centrado en la longitud de onda de 980 nm.

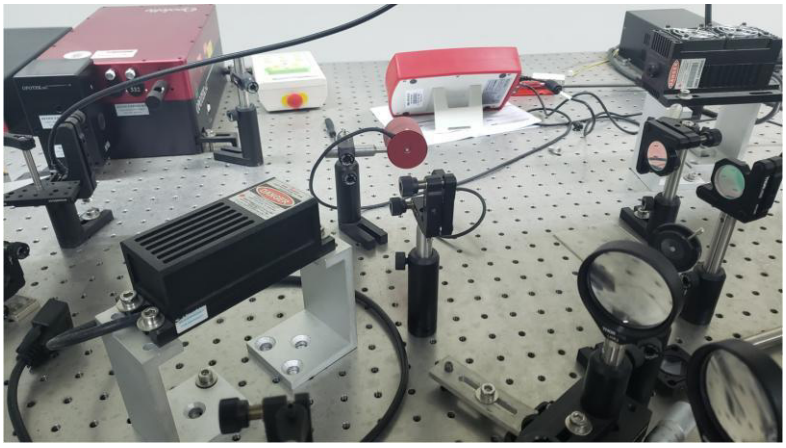


Fig. 3.3. Esquema experimental para medir la luminiscencia de las muestras espinel $ZnAl_2O_4$ dopado con Yb^{3+} - Er^{3+}.

3.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los espectros de emisión a temperatura ambiente por conversión ascendente de frecuencia de las muestras estudiadas son mostrados en la Fig. 3,4A sin funcionalizar, y en las Fig. 3.4B y Fig. 3.4C funcionalizadas respectivamente con glutaraldehido y quitosona. La dependencia de la intensidad de la luminiscencia I_{UC} por CAF versus la intensidad del láser I_L, en la ausencia de saturación, es descrita por $I_{UC} = K\, I_L^N$, donde N es el número de fotones infrarrojos absorbidos en el proceso CAF. Por lo tanto, el valor N correspondiente a cada transición CAF es obtenido de la inclinación de la línea recta que representa I_{UC} versus I_L en el ploteo log-log de las figuras 3.5. Se muestra en la Fig. 3.5, que la dependencia de la intensidad del láser de la banda foto luminiscente correspondiente a las emisiones en verde cuando es excitado a 980 nm tiene una inclinación que va de 1.6 a 1.8, lo cual nos indica que es un proceso de dos fotones. En cuanto que la dependencia correspondiente a la banda foto luminiscente en $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm) tiene una inclinación de 1.11 a 1.49, lo que podría indicarnos que la

probabilidad de la tasa de emisión proviene de diferentes canales de transferencia de energía y relajaciones no radiativas mencionadas líneas arriba.

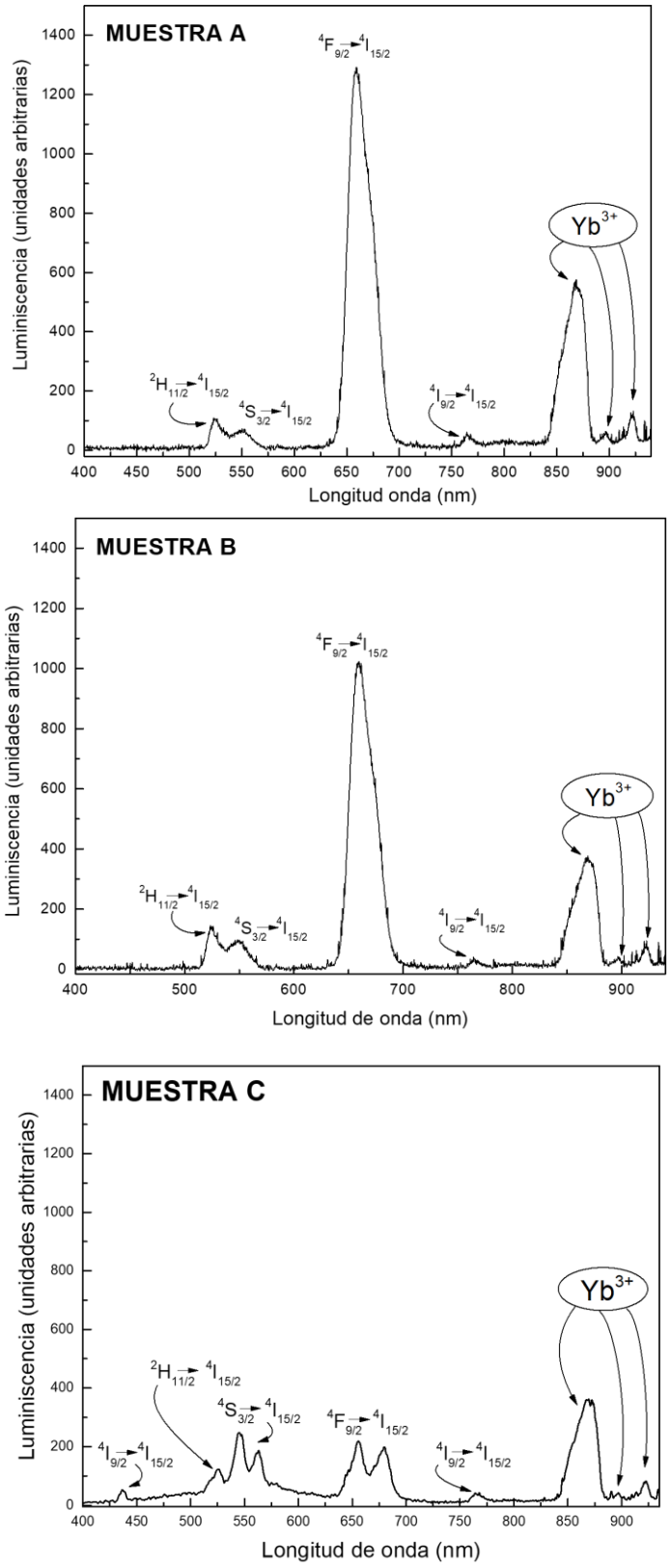


Fig.3.4. Una comparación de las intensidades de emisión CAF entre la muestra de Yb^{3+}-Er^{3+} sin funcionalizar (A) y funcionalizadas (B C), bajo excitación a 980 nm.

En las figuras 3,4, se pueden observar fuertes emisiones en la región verde provenientes de los estados $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 nm). En la Fig.3.4c, de la muestra funcionalizada con quitosona puede ser observado un pequeño pico en 437 nm correspondiente a la región azul procedente del estado $^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Así como también una fuerte emisión del estado $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm) correspondiente a la región roja, que es casi 10 veces más para las muestras sin funcionalizar así como con la de glutaraldehido. En 766 nm se puede observar un pequeño pico que correspondería a la emisión del estado emisor $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ del Er^{3+}. De acuerdo con M. K. Mahata et al., los picos observados en 869 nm, 896 nm y 923 nm corresponderían a los componentes Stark del nivel $^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} [46]. Los principales procesos que pueden envolver los estados excitados del ion Er^{3+} e Yb^{3+} con un láser infrarrojo de baja potencia en la emisión por conversión ascendente de energía son absorción del estado fundamental (GSA), absorción de estados excitados (ESA), relajación cruzada (CR), transferencia de energía (ET) entre los iones y relajaciones no radiativas.

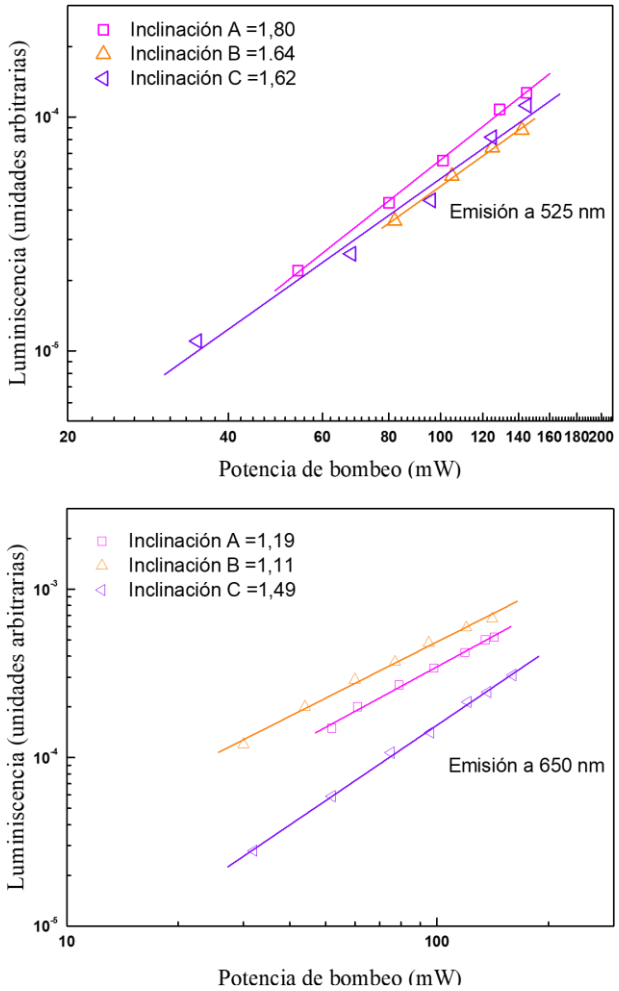


Fig. 3.5. dependencia de la intensidad de la luminiscencia I_{UC} por CAF versus la intensidad del láser I_L

El diagrama de los niveles de energía para los iones Er^{3+} e Yb^{3+} y varios posibles procesos de excitación son mostrados en la Fig.3.6. La longitud de onda de excitación del láser centrado en 980 nm está en resonancia con las transiciones de absorción $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ del ion Er^{3+} y con la transición de absorción $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ del ion Yb^{3+}. Para el caso de la muestra A y muestra B, a través de GSA los iones de Er^{3+} e Yb^{3+} son excitados resonantemente a los niveles $^4I_{11/2}$ y $^2F_{5/2}$, respectivamente. El ion Yb^{3+} transfiere su energía de excitación directamente de $^2F_{5/2}$ para poblar los niveles $^4I_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ y $^2H_{11/2}$ del ion Er^{3+}. Las emisiones de los estados $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (525 nm) y $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 nm) ocurren directamente por la ET del Yb^{3+} y por relajaciones no radiativas de los niveles ($^4F_{7/2}$;$^2H_{11/2}$), respectivamente. La emisión roja del nivel $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm), la cual es casi 10 veces más que la emisión verde, puede ser debido al proceso CR_1 ($^4I_{15/2}$;$^4S_{3/2}$) → ($^4I_{9/2}$;$^4I_{13/2}$) que favorece a la CR_2 ($^4I_{9/2}$;$^4S_{3/2}$) → ($^4F_{9/2}$;$^4F_{9/2}$) poblando eficientemente el estado $^4F_{9/2}$.

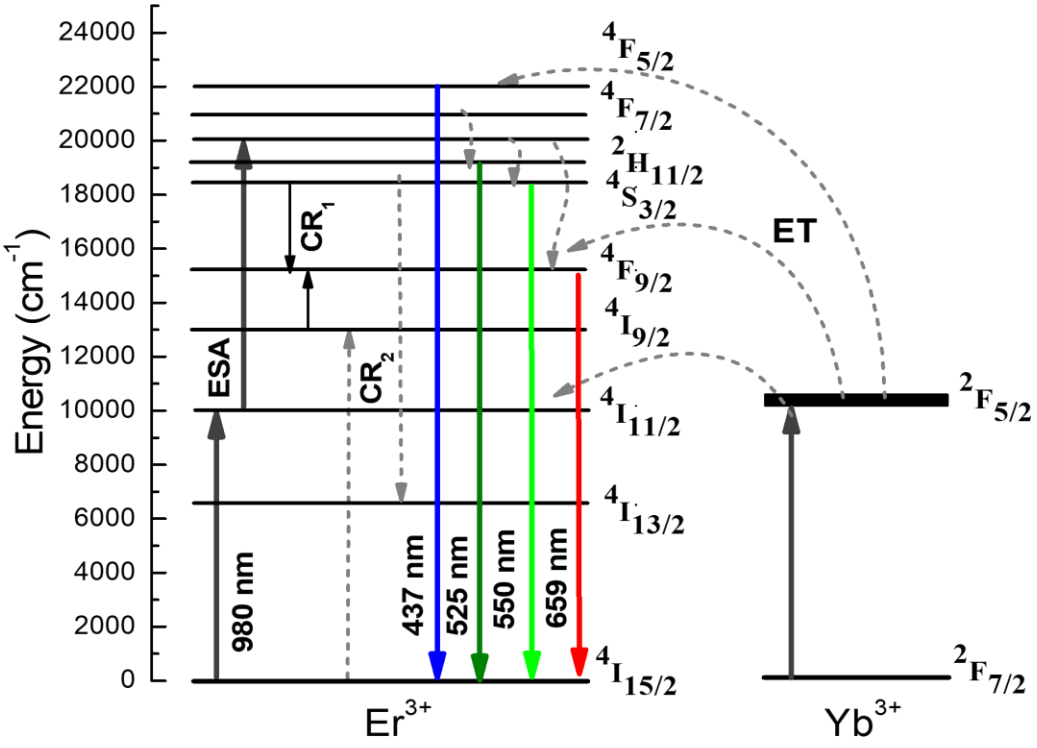


FIG.3.6. Diagrama de niveles de energía del Er3+ e Yb3+ para el mecanismo propuesto de CAF mostrando: la absorción de estados excitados (ESA), los procesos de transferencia de energía (ET), los procesos de relajación cruzada (CR) y los decaimientos no radiativos (líneas cortadas)

Con respecto a la muestra funcionalizada con quitosona, se puede especular que la débil fotoluminiscencia en el azul centrado en ≈ 437 nm, es debido a una ET directa del sensitizador Yb^{3+}. Se puede observar también una fuerte disminución por un

factor de 5 de la intensidad foto luminiscente en la banda correspondiente a 650 nm (rojo), esta disminución puede ser debido que el sintetizador al favorecer la emisión en 437 nm, disminuye las probabilidades de los otros procesos de emisión CAF. Los tres picos en la banda fotoluminiscentes verde y los dos picos en la banda fotoluminiscente roja, son debido a los componentes del efecto Stark del Er^{3+} [46]. De acuerdo a Gnach y Bednarkiewicz [14], estas estrechas bandas de emisión simplifican la separación espectral de los picos de emisión y favorecen a tener diferentes marcadores, haciendolas muy adecuadas para bioensayos muy sensibles y multiplexados.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

- ✓ Polvos cerámicos de estructura espinel $ZnAl_2O_4$ dopadas con iones de Er^{3+} - Yb^{3+} donde dos de ellas sufrieron el proceso de funcionalización con quitosona y glutaldehido fueron estudiadas por conversión ascendente de frecuencia bajo excitación en 980 nm.

- ✓ Las muestras preparadas mostraron una gran intensidad de emisión por conversión ascendente de frecuencia en las regiones verde $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 nm) y rojo $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 nm), respectivamente. Se observó un componente Stark en 923 nm en el espectro de absorbancia y otros componentes en el espectro de luminiscencia en 869 nm y en 896 nm, de $^2F_{7/2}$ del Yb^{3+}.

- ✓ Debido al proceso de funcionalización con quitosona se observó una fuerte disminución en la luminiscencia roja, especulando que el sintetizador al favorecer la emisión en $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (437 nm), disminuye las probabilidades de los otros procesos conversión ascendente de frecuencia.

- ✓ Finalmente, la muestra debido al proceso de funcionalización con quitosona mostró una separación espectral en las regiones verde y roja, lo que podría favorecer a que pueda ser usado como un marcador biológico o en bioensayos.

REFERENCIAS

[1] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, Chem. Rev. **104**, 139 (2004)

[2] M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for photonics,* Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

[3] R. A. H. El-Mallawany,*Tellurite Glasses Handbook – Physical Properties and Data,* CRC, Boca Raton, FL, 2001.

[4] N. Mehta, J. Sci. Ind. Res. **65**, 777 (2006).

[5] B. J. Eggleton, B. Lutter-Davies, and K. Richardson, Nature Photon. **5**, 141 (2011).

[6] Nikifor Rakov and Glauco S. Maciel. Near-infrared emission and optical temperature sensing performance of Nd^{3+}:SrF_2 crystal powder prepared by combustion synthesis.. J. Appl. Phys. 121, 113103 (2017).

[7] Kumbam Lingeshwar Reddy et al., Lanthanide Doped Near Infrared Active Upconversion Nanophosphors: Fundamental Concepts, Synthesis Strategies, And Technological Applications. Small 2018, 1801304, DOI: 10.1002/smll.201801304

[8] Fan Zhang, Nanostructure Science and Technology: Photon Upconversion Nanomaterials, Series Editor: David J. Lockwood – Springer.

[9] Carlos D. S. Brites et.al.Lanthanide-based luminescent molecular thermometers, New J. Chem., 2011, 35, 1177–1183

[10] F. Paz-Buclatin, F. Rivera-López, O. González. GdVO4:Er^{3+}/Yb^{3+} nanocrystalline powder as fluorescence temperature sensor. Application to monitor the temperature of an electrical component. Sensors and Actuators A 299 (2019) 111628.

[11] Izabela Kaminske et al., Synthesis of ZnAl2O4:(Er^{3+}, Yb^{3+}) spinel-type nanocrystalline upconverting luminescent marker in HeLa carcinoma cells, using a combustion aerosol method route. RSC Adv., 2014, 4, 56596.

[12] Paras N. Prasad and David J. Williams. Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers. John Wiley & Sons, Inc. A Wiley-Interscience Publication.

[13] Paras N. Prasad. Introduction to Biophotonics. A John Wiley & Sons, Inc., A Wiley-Interscience Publication.

[14] Anna Gnach et al., Upconverting nanoparticles: assessing the toxicity. Chem Soc Rev DOI: 10.1039/c4cs00177j

[15] Kanji Tsuru, Satoshi Hayakawa, and Akiyoshi Osaka. Medical Applications of Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications. Edited by Guido Kickelbick, Copyright © 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[16] Koen Binnemans, Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, Chem. Rev. 2009, 109, 4283–4374.

[17] Meng Wang, PhD. Et al., Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Surface Modification, and Biological Applications. Nanomedicine. 2011 December; 7(6): 710–729. doi:10.1016/j.nano.2011.02.013

[18] R. Sharma, A. Sharma and C.J. Chen. State of Art on Bioimaging by Nanoparticles in Hyperthermia and Thermometry: Visualization of Tissue Protein Targeting. The Open Nanomedicine Journal, 2011, 3, 10-23

[19] http://www4.uva.es/goya/Intranet/Pages/programas/sintesis/2014-2015/04-SyCEdelosM.pdf

[20] La quitosana: un producto bioactivo de diversas aplicaciones. Ileana Hernández, Cultivos tropicales 2004,25(3) ; Ana Moreno et al., Metodología factible para la obtención de quitosano con fines agrícolas, Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 13(2), Abril 2012

[21] Tomoko Takigawa and Yoko Endo. Effects of Glutaraldehyde Exposure on Human Health. J. Occup. Health 2006: 48: 75-87
[22] S. Hufner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, New York 1978.
[23] B. R. Judd. "Optical Absorption Intensities of Rare - Earth Ions". Phys. Rev. 127 750 (1962).
[24] Aleksandar Ćirić, Stevan Stojadinović, Miroslav D. Dramićanin. An extension of the Judd-Ofelt theory to the field of lanthanide thermometry. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116749.
[25] Dayanne Fernandes Amaral. Uso da luminescência do Eu^{3+} no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb^{3+} - Eu^{3+} em nanocristais óxidos. Tese de mestrado de Física - Universidade Federal Fluminense
[26] Pawan Kumar, Satbir Singh and Bipin Kumar Gupta. Future prospects of luminescent nanomaterials-based security ink: from synthesis to anti-counterfeiting applications. DOI: 10.1039/C5NR06965C
[27] Topics in Applied Physics, Springer-Verlag vol 49. Editado por W. M. Yen y P. M. Selzer, 1981
[28] C. K. Jorgensen. "Modern Aspects of Ligand Field Theory". (North Holland Publishing Company Amsterdam, 1971).
[29] "Organic Compound for Nonlinear Optics". Em "Structure and Bonding". Edited by J. D. Dunitz et al. (Springer - Verlag, Berlin, 1975) vol. 22.
[30] M.J. Weber. "Probabilities for Radiative and Non radiative Decay of Er^{3+} in LaF_3". Phys. Rev.157, 262 (1967).
[31] W. T. Carnall, Hannah Crosswhite, H. M. Crosswhite. "Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3". (The Johns Hopkins University. Maryland 1978).
[32] C. W. Neilson and G. F. Koster. "Spectroscopic Coefficients for the *p*, *d*, *f* Configurations". (MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1964).
[33] L. A. Riseberg and H. W. Moos. "Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare- Earth Ions in Crystals". Phys. Rev.174, 429 (1968).
[34] T. Miyakawa and D.L. Dexter. "Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids". Phys. Rev. B1, 2961 (1970).
[35] D.C. Yeh and W. A. Sibley, M. Suscavage and M.G. Drexhage. "Radiation Effects and Optical Transitions in Yb^{3+} Doped Barium Thorium Fluoride Glass". J. Non-Crystall. Solids 88 , 66 (1986).
[36] M. J. Weber. "Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate". Phys. Rev. B8, 54 (1973).
[37] J. L. Adam and W. A. Sibley. "Optical Transitions of Pr^{3+} ions in Fluorozirconate Glass". J. Non-Crystall. Solids 76, 267 (1985).
[38] H. C. Chow and Richard C. Powell. "Models for Energy Transfer in Solids". Phys. Rev. B21 3785 (1980).
[39] M. Yokota and O. Tanimoto. "Effects of Diffusion on Energy Transfers by Ressonance". J. Phys. Soc. Jpn. 22, 779 (1967).
[40] P. M. Selzer. "General Techniques and Experimental Methods in Laser Spectroscopy of Solids". Topics in Applied Physics, (Springer-Verlag, Berlim, 1981) vol. 49, cap.4.
[41] F. Auzel. "Materials and Devices Using Double-Pumped Phosphors with Energy Transfers". Proc. IEEE 61, 758 (1973).
[42] Arturo A. Lezama Astirraga. "Conversão Ascendente de Energia Aplicada ao Estudo de Grupos de Ions de Terras Raras em Cristais Isolantes". Tese de Doutorado, UFPE ,1986
[43] R. Orbarch. "Relaxation and Energy Transfer". Em "Optical Properties of Ions in Solids". Editado por B. Di Bartolo. Nato Advanced Study Institute Series, serie B, vol. 8 (Plenum Press, New York, 1974).

[44] Th. Forster, “Transfer mechanisms of electronic excitation”. Discussions Faraday Soc. 27, 7, (1959)

[45] D. L. Dexter, “A Theory of Sensitized Luminescence in Solids”, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)

[46] Manoj Kumar Mahata, Kaushal Kumar, Vineet Kumar Rai, Structural and optical properties of Er^{3+}/Yb^{3+} doped barium titanate phosphor prepared by co-precipitation method. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 124 (2014) 285-291.

, ,