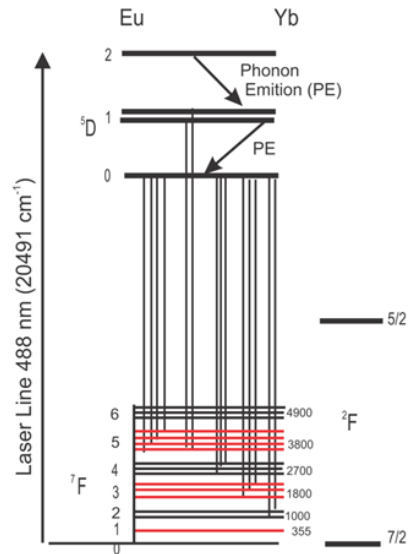
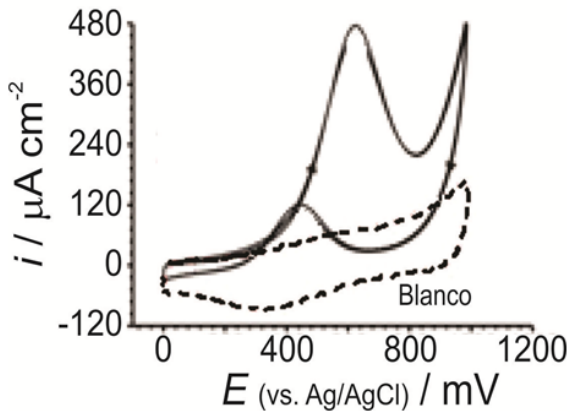


EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Editor
Rolando J. Tremont

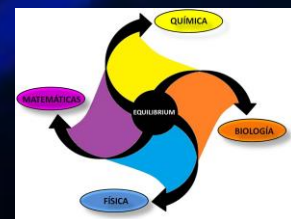


$$\begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) + f(t, z(t), u(t)), & t \in (0, \tau], t \neq t_k \\ z(0) + g(z) = z_0, \\ z(t_k^+) = z(t_k^-) + I_k(z(t_k), u(t_k)), k = 1, 2, 3, \dots, p, \end{cases}$$

<http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>



International Scientific Indexing



EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

VOLUMEN 1

2016

UPR
H U M A C A O

EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

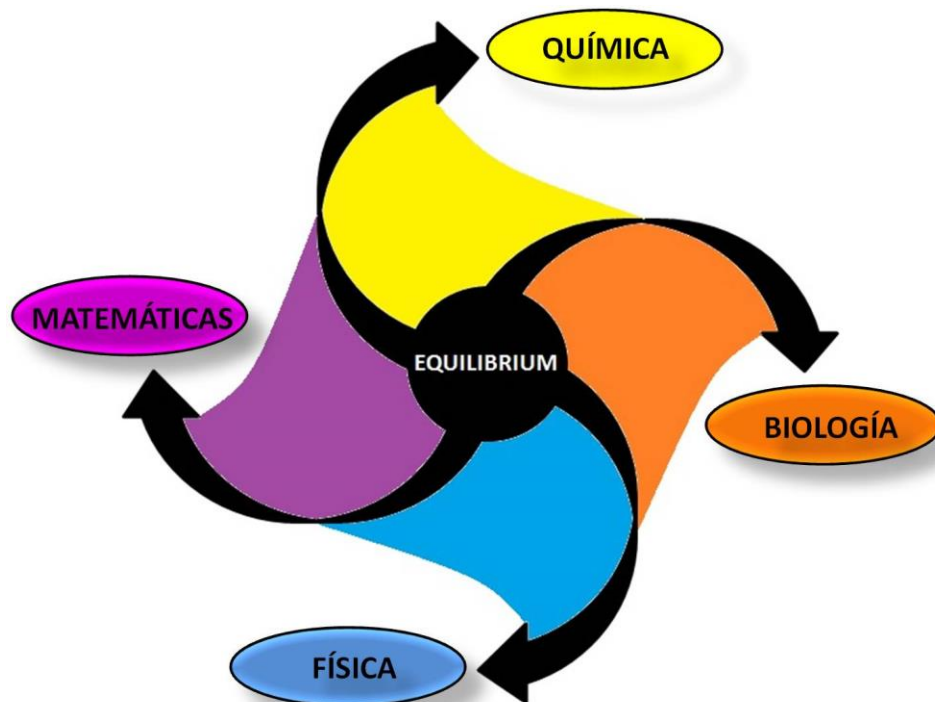
Universidad de Puerto Rico en Humacao
University of Puerto Rico at Humacao

Volumen 1

(2016)

Editor

Dr. Rolando Tremont



EQUILIBRIUM – 2016, Vol. 1

Copyright: EQUILIBRIUM,
Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences
Universidad de Puerto Rico en Humacao
University of Puerto Rico at Humacao

ISSN: 2470-2005

Las publicaciones en esta revista
no podrán ser reproducidas de
ninguna forma sin el consentimiento
de esta editorial. Se solicitará
una contribución económica para
reproducciones.

Publications can not be reproduced in any form
without the permission of this Journal. A fee will
apply for permissions.

EQUILIBRIUM

Dr. Rolando Tremont
Editor/Editor-in-Chief UPRH

Departamento de Química
Universidad de Puerto Rico en Humacao
Call Box 860, Humacao, PR 00792

Dr. Efraín Vázquez Vera, Rector/Chancellor UPRH
Dr. Carlos Galiano Quiñones, Decano de Asuntos Académicos/
Dean of Academic Affairs
Dr. Rolando Tremont, Director/Chairman
Departamento de Química/Department of Chemistry
Diseño y Arte del logo: Dr. Euclides J. Velazco Rivero,
Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela.
Fondo de Portada recuperada de <http://www.freepik.es/>

EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Dr. Rolando Tremont, UPR-Humacao
Editor / Editor-in-Chief

JUNTA EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

Profa. Bárbara L. Santiago Figueroa
Departamento de Matemática, Universidad de
Puerto Rico en Humacao

Dra. Belinda Rosario Castro
Departamento de Química, Universidad de
Puerto Rico en Humacao
Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad
Interamericana de Puerto Rico, Recinto
Metropolitana

Dr. Héctor Ayala del Río
Departamento de Biología, Universidad de
Puerto Rico en Humacao

Dr. Nicolás Pinto
Departamento de Física y electrónica,
Universidad de Puerto Rico en Humacao

Dr. Raymond Tremblay
Departamento de Biología, Universidad de
Puerto Rico en Humacao

INFORMACIÓN GENERAL DE LA PUBLICACIÓN

EQUILIBRIUM es una publicación periódica arbitrada en las áreas de Ciencias Naturales, producida en la Universidad de Puerto Rico en Humacao. *EQUILIBRIUM* está diseñada para publicar trabajos originales y revisiones en las áreas de Biología, Física, Matemáticas, Química y campos relacionados. Además, publica artículos tanto en español como en inglés. El texto debe estar en Word, a doble espacio, en letras "Garamond" tamaño 12, color de letra: negro. Deben estar enumeradas Todas las páginas en secuencia. Las figuras deben estar en un formato aceptable (TIFF o JPEG) y con la resolución correcta de al menos 300 dpi. Las tablas deben estar numeradas consecutivamente con números arábigos de acuerdo con su aparición en el texto. Los trabajos se enviarán por correo electrónico al editor (equilibrium.uprh@upr.edu). Información más detallada la encontrará en nuestra página de internet: <http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>.

GENERAL INFORMATION

EQUILIBRIUM is a peer reviewed journal in the fields of natural sciences, produced at the University of Puerto Rico at Humacao. Equilibrium is designed to publish both original works and reviews in the areas of Biology, Physics, Mathematics, Chemistry and related fields. Also, publishes articles in both Spanish and English. The text should be in Word, double spaced, in words "Garamond" size 12, font color: black. All must be numbered pages in sequence. Figures should be in an acceptable format (TIFF or JPEG) and the correct resolution of 300 dpi. Tables should be numbered consecutively with Arabic numerals according to their appearance in the text. The works will be sent by email to the editor (equilibrium.uprh@upr.edu). More detailed information can be found on our website: <http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>.

EQUILIBRIUM
Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Vol. 1 (2016)

Tabla de contenidos
Table of Contents

Cambios en la Actividad de Algunas Enzimas Hepáticas en Ratas Suplementadas con Zinc (Zn). Alarcón-Corredor, O. M.	9
Controllability of Semilinear Nonautonomous Systems With Impulses and Nonlocal Conditions. Hugo Leiva, Raúl A. Rojas P.	23
Evaluación de Nanopartículas de Pt/Rh/Ru Depositadas Sobre Carbón Vítreo Como Catalizador para la Electrooxidación de Metanol. Olga. P. Márquez, Erich Salazar, Jairo Márquez P., Yris Martínez, Luigi Manfredy	39
Caracterización de Muestras Minerales de Niobio y Tantalio del Sector Los Gallitos del Municipio Cedeño, Estado Bolívar, Venezuela. María G. Amundaraín, José L. Prin, Pablo R. Hernández, Luisa Rojas de Astudillo, Euclides J. Velazco	65
Derivatización Sobre Superficies Metálicas Modificadas. Rosa D. Brito Gómez	81
Materiales con Tierras Raras Para Láseres de Fibras y de Estado Solido S. A. López-Rivera, J. Martín, R. A. Rodríguez, P. Delgado-Niño, A. Florez	109

Cambios en la Actividad de Algunas Enzimas Hepáticas en Ratas Suplementadas con Zinc (Zn)

Alarcón-Corredor, O. M.

Laboratorio de Espectroscopia Molecular. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, 5101. Correo electrónico: alarcono@ula.ve.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la administración oral de 50, 100, 500 y 1000 ppm de Zn/kg de dieta/d, durante 30 días sobre la actividad enzimática hepática en 60 ratas macho Wistar, de 12 semanas de edad y con un peso entre 140-180 g. El grupo control estuvo integrado por 15 ratas sanas con características similares (edad y peso) a los animales tratados. La administración de zinc incrementó de manera significativa ($p < 0,05$) la actividad de la alanina aminotransferasa (ALT), aspartato aminotransferasa (AST), arginasa (ARG) y deshidrogenasa láctica (LDH) y disminuyó ($p < 0,05$) la actividad de la glucosa-6-fosfatasa, glucógeno fosforilasa, α -amilasa, maltasa ácida (α -1,4-glucosidasa ácida), proteasas ácidas y colinesterasa (CHE) al comparar con los controles no tratados. En conclusión, la administración oral de cinc disminuyó la actividad de algunas enzimas claves de los metabolismos glucídico, energético y proteico (glucosa-6-fosfatasa, glucógeno fosforilasa, amilasa, α -1-4-glucosidasa y proteasas ácidas) e incremento la actividad de las aminotransferasas y de la arginasa, enzimas marcadoras de daño hepático. La actividad disminuida de la CHE parece ser un marcador biológico válido de daño tisular. Los cambios en la actividad catalítica de estas enzimas claves se deben acompañar de alteraciones en diversas vías metabólicas y determinar un grave deterioro de la homeostasis corporal.

Palabras claves: enzimas, hígado, actividad, exceso de cinc, vías metabólicas

Changes in Activity of Some Liver Enzymes in Rats Supplemented with Zinc (Zn)

Alarcón-Corredor, O. M.

Laboratorio de Espectroscopia Molecular. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, 5101. Correo electrónico: alarcono@ula.ve.

ABSTRACT

In the present work, the effect of oral administration of 50, 100, 500 and 1000 ppm Zn/kg of diet daily for 30 days, on the liver enzyme activity in 60 white male Wistar rats, aged 12 weeks and weighing 140-180 g, was studied. The group control was integrated by 15 healthy rats with similar characteristics (age and weight) to treated animals. Excess of Zn produced a significant ($p < 0.05$) increase in the activity of alanine aminotransferase (ALT), aspartate aminotransferase (AST), arginase (ARG) and lactic dehydrogenase (LDH) while glucose-6-phosphatase, glycogen phosphorylase, α -amylase (AMS), cholinesterase (CHE), α -1,4-glucosidase and acid proteases decreased ($p < 0.05$) on comparing with the control group. These changes depend on the dose given of Zn. In conclusion, the oral administration of zinc decreased the activity of some key enzymes of carbohydrate, energy and protein metabolism (glucose-6-phosphatase, glycogen phosphorylase, amylase, α -1-4-glucosidase and acid proteases) and increased the activity of aminotransferases and arginase, enzymes marked of liver tissue damage. The decreased activity of cholinesterase seems to be a valid biological marker of organ damage. The changes in the catalytic activity of these key enzymes must produce alterations in several metabolic pathways and to determinate serious damage of body homeostasis.

Keywords: enzymes, liver, activity, zinc excess, metabolic pathways

1.- Introducción

El zinc (Zn), uno de los elementos traza más importantes en el cuerpo, es esencial por ser un ión catalítico, estructural y regulador, necesario para las funciones de un gran número de metaloenzimas, la síntesis del ADN, el crecimiento y la división celular, la estructura de las membranas, y el desarrollo del cerebro. También está implicado en la homeostasis, la respuesta inmune, el estrés oxidativo, la apoptosis y el envejecimiento [1].

El cinc, por lo general, se considera un nutriente relativamente no tóxico para el organismo, aunque su administración en cantidades relativamente elevadas puede iniciar el daño tisular que eventualmente conduce a la muerte [2]. Por consiguiente, la concentración del cinc libre está regulada estrechamente a nivel intracelular [3].

En ratones tratados con cinc se describen lesiones patológicas en hígado, riñón y corazón con una ligera inflamación gástrica e intestinal, sin cambios patológicos significativos en otros órganos [4]. En ratones también se describe edema, degeneración hidrópica y zonas de necrosis en los hepatocitos alrededor de la vena central. Otros estudios también informan del daño hepático determinado por la administración de dosis altas de cinc [5]. Por su parte, Piao y colaboradores [6] encontraron, en ratas, que la administración intraperitoneal de acetato de cinc en dosis altas causa daño hepático y disminuye la transaminasa glutámico-oxalacética sérica. En un caso confirmado de envenenamiento por cinc en un cisne trompetero, asociado con residuos mineros, Carpenter y colaboradores [7] encontraron en el hígado una amiloidosis difusa crónica de moderada a severa, acompañada por atrofia y pérdida hepatocelular y áreas multifocales dispersas de necrosis hepatocelular aguda con inflamación heteroflica.

Tomando en consideración que el zinc es capaz de determinar la lesión hepática, se sugiere que la administración de dosis altas de Zn debe producir una marcada alteración de la actividad de diversas enzimas, tales como: aminotransferasas, arginasa, colinesterasa, deshidrogenasa láctica, amilasa, glucosa-6-fosfatasa, glucógeno fosforilasa, α -1,6-glucosidasa ácida (maltasa ácida) y proteasas ácidas y a partir de un modelo experimental se pretende evaluar las alteraciones de estas enzimas en el hígado en relación a las diferentes dosis de Zn administradas a ratas sanas. Por esta razón, en el presente trabajo se estudió el efecto de la

administración oral de dosis altas de Zn (50, 100, 500 y 1000 ppm de Zn/kg de dieta, respectivamente) sobre la actividad de las enzimas señaladas en ratas blancas sanas.

2.- Materiales y Métodos

2.1.- *Químicos*

Todos los productos químicos empleados en el presente estudio fueron de grado analítico, Sigma-Aldrich y Merck. Todos los kits empleados para las determinaciones enzimáticas fueron obtenidos de los Laboratorios Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Mo, USA). El sulfato de cinc heptahidratado ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, V000283, ACS reagent) se obtuvo de Sigma-Aldrich, USA.

2.2.- *Animales y dieta*

Se utilizaron 75 ratas blancas macho Wistar, de edad y peso uniforme, provenientes del Bioterio de la Universidad de Los Andes (BIOULA), mantenidas en jaulas individuales de acero inoxidable, en el ambiente del Laboratorio, durante dos semanas, para las adaptaciones correspondientes. Se controló la temperatura y la humedad del cuarto a 23-25°C y 55-67°C respectivamente. Los animales tuvieron libre acceso al agua de bebida y a la comida durante el periodo de adaptación. La fórmula para la dieta basal fue similar a la recomendada por el American Institute of Nutrition [8] y preparada en nuestro Laboratorio con un nivel suficiente de Zn (6 ppm). El contenido de cinc de la misma se determinó después de la destrucción de la materia orgánica.

3.- *Método Experimental*

El Protocolo fue aprobado por el Laboratorio de Bioquímica Nutricional, que se encargó de velar por el buen uso y cuidado de los animales de laboratorio y avaló los procedimientos experimentales utilizados en estas ratas.

Al terminar el período de adaptación, las ratas con un peso promedio de 162 ± 9 g se distribuyeron al azar en 5 grupos, con 15 animales en cada uno, sin que hubiese diferencias significativas entre los promedios de los pesos de los mismos. El grupo control (GC) se alimentó con la dieta basal que contiene 6 ppm de Zn; los grupos experimentales (1 a 4) recibieron la dieta basal suplementada con 50, 100, 500 y 1000 ppm de

Zn/kg de dieta, respectivamente durante 30 días. El sulfato de cinc se añadió a la dieta basal (6 ppm) para proporcionar las concentraciones de 50, 100, 500, y 1000 ppm/kg de Zn de dieta empleados en la presente investigación.

Durante el periodo experimental, los animales recibieron el mismo alimento y tuvieron libre acceso al agua de bebida. Durante la ejecución de la investigación se siguieron las normas éticas nacionales e internacionales para realizar experimentos en animales de laboratorio, establecidas por el Consejo de Organizaciones Internacionales de las Ciencias Médicas, conjuntamente con la OMS y la UNESCO–CIOMS [9]. En este sentido se usó el número mínimo de animales de la especie y calidad apropiada para obtener resultados científicamente válidos.

Al finalizar el periodo experimental, las ratas, previa anestesia con éter etílico en campana de vidrio, se decapitaron con una guillotina Harvard y se desangraron durante 1-3 minutos. Se practicó laparotomía mediana dejando al descubierto los lóbulos hepáticos, que fueron resecados y colocados en cápsulas de Petri, sobre baño de hielo, para las determinaciones enzimáticas correspondientes. Los homogenatos hepáticos que se prepararon al 10% (p/v) en agua bidestilada, utilizando un homogenizador de Potter-Elvehjem, se congelaron de inmediato y se utilizaron para las determinaciones enzimáticas, en un plazo no mayor de 48 horas.

Las actividades de la glucosa-6-fosfatasa (G-6-Pasa, EC 3.1.3.9), glucógeno fosforilasa (GF, EC 2.4.1.1), α -amilasa (AMS, EC 3.2.1.1), maltasa ácida (MA o α -1,4-glucosidasa ácida, EC 3.2.1.20), aspartato aminotransferasa (AST) o transaminasa glutámico-oxaloacética (TGO; EC 2.6.1.1), alanina aminotransferasa (ALT) o transaminasa glutámico-pirúvica (TGP; EC 2.6.1.2), proteasa ácida (PAC, EC 3.4.1.14.), arginasa (ARG, 3.5.3.1), colinesterasa (CHE; EC) y deshidrogenasa láctica (LDH, EC 1.1.1.27) se determinaron de acuerdo con los procedimientos previos utilizados en homogenatos hepáticos [10, 11].

4.- Análisis Estadístico

Los resultados se expresaron como promedios y desviaciones típicas. Se asignó un valor de $p < 0.05$ como valor de α para el análisis de dos colas. El tamaño de la muestra utilizado en este estudio confiere un poder estadístico del 0,85 y un nivel de detección de diferencia del 20% con una desviación estándar de 10.

Para evaluar las diferencias en la actividad de las enzimas y las dosis administradas de Zn, entre el grupo control y los grupos tratados con Zn (G1-G4), se aplicó la prueba de ANOVA de una vía con post-test de Tukey (post-ANOVA) por ser muestras de múltiples rangos. Se realizó el análisis de regresión lineal para establecer las relaciones entre las diversas actividades enzimáticas y las dosis administradas de Zn. Se tomó el 95% como índice de confiabilidad estadística ($p < 0.05$). Los análisis estadísticos se realizaron utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS PLUS 5.0.

5.- Resultados

Las variaciones en las actividades de las enzimas hepáticas valoradas en las ratas tratadas se muestran en la tabla 1. De acuerdo con la tabla, las actividades de la ALT ($r = 0,803$; $r^2 = 52,56\%$), AST ($r = 0,808$; $r^2 = 57,70\%$), LDH ($r = 0,938$; $r^2 = 85,86\%$) y ARG ($r = 0,998$; $r^2 = 96,91\%$) incrementaron significativamente ($p < 0.05$) sus valores en relación a las dosis administradas de cinc, mientras que la α -amilasa ($r = -0,853$; $r^2 = 63,75\%$), la colinesterasa ($r = -0,869$; $r^2 = 75,68\%$), la G-6-Pasa ($r = -0,614$; $r^2 = 16,93\%$), la glucógeno fosforilasa ($r = -0,652$; $r^2 = 23,36\%$), la maltasa ácida ($r = -0,761$; $r^2 = 43,88\%$) y las proteasas ácidas ($r = -0,818$; $r^2 = 55,95\%$) disminuyeron su actividad en relación directa a la dosis administrada de cinc al realizar las comparaciones correspondientes. El ANOVA de una vía y cinco periodos también demostró que al menos dos grupos tratados con Zn difieren significativamente al ser comparados entre sí (especialmente los grupos con mayores dosis de cinc) y con el grupo control (en todos los casos $F = < 130,01$; $GL = 4/70$; $p < 0.001$).

TABLA 1. Actividades enzimáticas hepáticas en ratas suplementadas con Zn

Enzimas	UA	GC	G1	G2	G3	G4
		6 ppm	50 ppm	100 ppm	500 ppm	1000 ppm
Glucosa-6-Pasa	μmoles Pi /min/mg	19,52±4,27 ^a	6,61±1,10 ^{ab}	4,84±0,75 ^{abc}	3,46±0,76 ^{abcd}	2,19±0,68
Glucógeno fosforilasa	μmoles Pi /min/mg	120,00±7,19 ^a	53,00±5,84 ^{ab}	21,00±2,65 ^{abc}	11,00±2,65 ^{abcd}	8,00±0,69
Amilasa	mmoles/g/h	0,69±0,03 ^a	0,58±0,02 ^{ab}	0,43±0,01 ^{abc}	0,37±0,04 ^{abcd}	0,28±0,01
Proteasas ácidas	μg /mg/g	4,73±0,35 ^a	3,52±0,71 ^{ab}	3,19±0,37 ^{abc}	2,87±0,42 ^{abcd}	2,26±0,33
AST	UI/mg	60±4 ^a	257±37 ^{ab}	358±49 ^{abc}	461±3 ^{abcd}	702±33
ALT	UI/mg	68±3 ^a	334±42 ^{ab}	647±32 ^{abc}	669±40 ^{abcd}	873±61
LDH	UA/g	89±2	160±11	179±11	193±22	380±28
Arginasa	μg/h/g	11,00±1,59 ^a	14,00±1,73 ^{ab}	19,00±1,36 ^{abc}	28,00±1,29 ^{abcd}	42,00±1,02
LDH	UA/g	89±2 ^a	160±13 ^{ab}	179±11 ^{abc}	193±18 ^{abcd}	380±23
CHE	nmol/min	4,20±0,9 ^a	3,18±0,80 ^{ab}	2,50±0,50 ^{abc}	2,0±0,6 ^{abcd}	1,28±0,40
α-1,4-glucosidasa	mg/g/h	1,92±0,06 ^a	1,29±0,05 ^{ab}	1,17±0,04 ^a	1,09±0,06 ^{abcd}	0,82±0,12

Los resultados se expresan como promedios±desviaciones estándar

UA= Unidades de actividad. Pi= fósforo inorgánico. AST= aspartato aminotransferasa.

ALT= alanina aminotransferasa. LDH= deshidrogenasa láctica. CHE = colinesterasa.

^a p< 0.05 estadísticamente significativo al comparar el grupo control con los grupos tratados.

^b p<0.05 estadísticamente significativo al comparar el grupo 1 (50 ppm) con los grupos restantes.

^c p<0.05 estadísticamente significativo al comparar el grupo 2 (100 ppm) con los otros grupos.

^d p<0.05 estadísticamente significativo al comparar el grupo 3 (500 ppm) con el grupo 4 (1000 ppm) y los otros grupos.

6.- Discusión

La glucosa-6-fosfatasa (G-6-Pasa) se considera que es una enzima multifuncional que hidroliza la glucosa-6-fosfato con producción de glucosa y fósforo inorgánico [12]. Nuestra investigación muestra que la administración de Zn determina una marcada inhibición en la actividad de esta glucohidrolasa. Estos

resultados concuerdan con los trabajos de Beaufay y Colaboradores [13] y de Fossa [14] quienes demostraron que este sistema enzimático es inhibido por el Zn^{2+} . Esta enzima cataliza las reacciones terminales de la gluconeogénesis y de la glucogenólisis, reacciones que conducen a la formación de glucosa-6-fosfato, que tiene que ser hidrolizado por la G-6-Pasa antes de ser liberado como glucosa y fósforo inorgánico en la circulación [12]. Por esta razón el sistema de la glucosa-6-fosfatasa desempeña un papel esencial en la homeostasis de la glucosa sanguínea y, en consecuencia, su inhibición determina un grave deterioro de los niveles de la glicemia en sangre, con sus secuelas características.

La glucógeno fosforilasa cataliza la degradación del glucógeno hasta glucosa-1-fosfato, que posteriormente se transforma en glucosa-6-fosfato, por acción de la fosfoglucomutasa [12]. En estas experiencias se pudo observar que la glucógeno fosforilasa también disminuyó su actividad en proporción directa al incremento en la dosis de cinc. Este hallazgo concuerda con lo señalado por Bergmeyer [15], quien reportó que la enzima es inhibida por los metales pesados y por los reactivos que bloquean los grupos $-SH$.

En todos los tejidos esta enzima es la responsable de la síntesis de la glucosa-1-fosfato (G-1-P), fuente de energía para el hígado y el músculo, por consiguiente su inhibición incrementa los niveles del glucógeno hepático y produce una marcada alteración del metabolismo glucídico [12]. Llama la atención que en un sistema de ensayo con espermatozoides humanos eyaculados intactos, Kanvar y Colaboradores [16] demostraron que ciertas enzimas claves del metabolismo glucídico y energético, como la glucógeno fosforilasa, la glucosa-6-fosfatasa y la amilasa son inhibidas por el cinc.

La α -amilasa hepática es una metaloenzima cuya distribución citoplasmática es muy similar a la de la glucosa-6-fosfatasa. La enzima está ligada a la fracción microsomal, es activada por el ión cloruro e hidroliza al glucógeno hasta oligosacáridos, que por acción de la α -1,4-glucosidasa lisosomal (maltasa ácida) del tejido hepático se degradan hasta glucosa [17]. La enzima disminuyó significativamente ($p < 0.05$) su actividad en las ratas tratadas con Zn. Otros investigadores también han señalado el efecto inhibitorio del Zn sobre diversos tipos de amilasa en bacterias y en las glándulas digestivas del mejillón verde [18]. La disminución en la actividad de esta enzima se consideró en la presente investigación como marcadora de lesión hepatocelular, ya que en la rata ella se sintetiza única y exclusivamente a nivel del hepatocito [17].

Las proteasas ácidas intracelulares participan en la degradación de las proteínas intracelulares y en la formación de derivados polipeptídicos (a partir de amidas y ésteres de aminoácidos). Nuestros resultados muestran una marcada y significativa disminución de la actividad proteolítica ácida hepática en las ratas tratadas con cinc, al comparar con los controles respectivos. Esta inhibición pudiera deberse a la acción represora del cinc a dosis elevadas sobre la síntesis proteica (y enzimática) y/o por efecto directo del Zn^{2+} sobre la enzima [19]. Para Smith [20] la proteasa ácida, por requerir de un grupo -SH libre para su actividad, es inactivada por los metales pesados y por el Zn, debido a la elevada afinidad que presentan estos iones por los grupos -SH de la enzima. La inhibición en la actividad proteolítica debe alterar de manera muy significativa el metabolismo proteico porque las proteasas son enzimas vinculadas muy estrechamente con el catabolismo proteico a nivel tisular y hepático [12].

Nuestros resultados muestran que el Zn determino un incremento significativo en la actividad hepática de las aminotransferasas, a predominio de la alanina aminotransferasa (ALT), que se trata de un indicador sensible y específico, bien establecido, de daño hepático en ratas [21]. Este hecho es interesante pues se ha señalado que el predominio de la ALT indica solo una alteración de la membrana, mientras que el predominio de la aspartato aminotransferasa (AST) revela una lesión de las organelas citoplasmáticas [21]. Estas enzimas están relacionadas con el catabolismo proteico y sus actividades tisulares aumentan en situaciones de gluconeogénesis incrementada. El marcado incremento en la actividad de la ALT es muy significativo porque la alanina es el substrato cuantitativamente más importante para la gluconeogénesis hepática [12].

La deshidrogenada láctica (LDH) es una enzima citoplasmática que cataliza la interconversión del piruvato a lactato en la glucólisis [12]. Su incremento es un hecho importante ya que el lactato que se libera en exceso de las células que llevan a cabo la glucólisis anaerobia, por efecto del cinc [22] el hígado lo recoge donde se reoxida a piruvato, por la LDH. En este órgano, el piruvato se transamina por acción de la ALT para formar alanina, que se utiliza en los procesos de gluconeogénesis [23]. Por otra parte, el aumento en la actividad de la LDH, por el Zn, sugiere una interferencia con los procesos de producción de energía [24, 25].

La enzima arginasa (ARG) tanto en el hombre como en las diversas especies, se ubica predominantemente en el hígado, donde cataliza la hidrólisis de la arginina en ornitina y urea, por esta razón se considera que es una enzima específica del hígado [26]. Nuestros resultados muestran un marcado incremento en la actividad catalítica de esta enzima. Incremento que refleja específicamente una necrosis o una lesión de las células hepáticas [27].

La colinesterasa representa un grupo de enzimas que hidrolizan la acetilcolina y otros ésteres de colina. Existen dos tipos principales de colinesterasa con diferentes propiedades bioquímicas: la colinesterasa verdadera o específica o acetilcolinesterasa que se encuentra en todos los tejidos excitables (sistema nervioso central y periférico y músculos) y en eritrocitos. La otra es la no específica o pseudocolinesterasa, colinesterasa sérica o butirilcolinesterasa (BChE), una α -glicoproteína que se encuentra en el sistema nervioso central y periférico, en la mayoría de los tejidos y en el hígado [28]. Nuestros resultados muestran que la administración de Zn determina una marcada disminución en la actividad de la enzima. La actividad de la colinesterasa depende de la presencia de grupos sulfidrilos libres (-SH) que son fácilmente inactivados por los iones Zn. Nuestros resultados concuerdan con el estudio de Pham-Hoo-Hah y Plancade [29] que demuestra que el sulfato de cinc es un inhibidor de todas las actividades colinesterásicas (total, verdadera y pseudo) de sangre, cerebro, corazón, hígado, bazo y riñón. A diferencia de los trabajos de Sargazi y Colaboradores [3] quienes observaron en hígado de ratones tratados con Zn mayor actividad de CHE.

La enzima se sintetiza en el hígado, por esta razón una disminución de su actividad se considera un deterioro hepatocelular y una expresión de trastornos en la síntesis proteica. De hecho, los niveles plasmáticos caen en el daño agudo y crónico del hígado, en la cirrosis y las metástasis hepáticas, siendo un marcador bioquímico de daño hepático [30].

La α -glucosidasa ácida, también conocida como α -1,4-glucosidasa (maltasa ácida), es una enzima codificada por el gen GAA esencial para el catabolismo de glucógeno a glucosa en los lisosomas [12]. La actividad de esta enzima disminuyó significativamente en los homogenatos hepáticos de animales tratados con cinc. Sin embargo, es sorprendente que la actividad de la α -glucosidasa de los linfocitos intactos se incrementa marcadamente después de la incubación con Zn^{2+} [31]. La deficiencia y/o disminución en la

actividad de la α -D-glucosidasa ácida modifica la destrucción del glucógeno y determina su acumulación en hígado, músculo y corazón con sus consecuencias en el metabolismo de los hidratos de carbono [32, 33].

7.- Conclusión

La administración oral de cinc disminuyó la actividad de ciertas enzimas claves de los metabolismos glucídico, energético y proteico (glucosa-6-fosfatasa, glucógeno fosforilasa, amilasa, α -1-4-glucosidasa y proteasas ácidas) y aumentó la actividad de las aminotransferasas y de la arginasa, enzimas marcadoras de daño hepático, lo cual confirma nuestra hipótesis de trabajo. La actividad disminuida de la CHE parece ser un marcador biológico válido de daño tisular. Los cambios en la actividad catalítica de estas enzimas claves se deben acompañar de alteraciones en diversas vías metabólicas y determinar un grave deterioro de la homeostasis corporal. Las consecuencias de estos cambios en la actividad enzimática serán estudiadas en investigaciones futuras a realizar en nuestro Departamento.

Referencias

- [1] Chasapis, C.T., Loutsidou, A.C., Spiliopoulou, C.A., Stefanidou, M.E., 2012. Zinc and human health: an update. *Archives of Toxicology* 86 (4): 521-34.
- [2] Igit, P.G., Lee, E., Harper, W., Roach, K.W., 2002. Toxic effects associated with consumption of zinc. *Mayo Clinic Proceedings* 77 (7): 713-6.
- [3] Sargazi, M., Shenkin, A., Roberts, N.B., 2013. Zinc induced damage to kidney proximal tubular cells: studies on chemical speciation leading to a mechanism of damage. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 27 (3): 242-8.
- [4] Wang, B., Feng, W.Y., Wang, T.C., Jia, G., Wang, M., Shi, J.W., Zhang, F., Zhao, Y.L., Chai, Z.F., 2006. Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice. *Toxicology Letters* 161 (2): 115–123.
- [5] Ding, H., Peng, R., Chen, J., 1998. Effects of high dietary zinc on liver function, hepatic drug metabolism enzymes and membrane fluidity in mice. *Wei Sheng Yan Jiu* 27 (3): 180–182.
- [6] Piao, F., Yokoyama, K., Ma, N., Yamauchi, T., 2003. Subacute toxic effects of zinc on various tissues and organs of rats. *Toxicology Letters* 145 (1): 28–35.
- [7] Carpenter, J.W., Andrews, G.A., Beyer, W.N., 2004. Zinc toxicosis in a free-flying trumpeter swan (*Cygnus buccinator*). *Journal of Wildlife Diseases* 40 (4): 769–774.

- [8] American Institute of Nutrition. Report of the AIN Ad Hoc Committee on standards for nutritional studies. 1977. *Journal of Nutrition* 107:1340-1348.
- [9] Mrad de Osorio, A., 2006. Ética en la investigación con modelos animales experimentales. Alternativas y las 3 RS de Russel. *Revista Colombiana de Bioética* 1: 163-183.
- [10] Alarcón-Corredor, O.M., Alfonso, R., 2007. Alteraciones clínicas y bioquímicas en ratas tratadas con vitamina A. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 57 (3): 224-230.
- [11] Sánchez de Molina, D., 1989. Distorsión del mapa enzimático hepático por efecto de la hipervitaminosis E. Trabajo no publicado. Departamento de Bioquímica. Facultad de Medicina. Universidad de Los Andes. Mérida.
- [12] Murray, R.K., Granner, D.K., Rodwell, V.W., 2007. Harper. *Bioquímica Ilustrada*. Editorial El Manual Moderno. 17ª. Ed., México.
- [13] Beaufay, H., Hers, H.G., Berthet, J., De Duve, C., 1954. The hexosephosphatase system. V. Influence of various agents on the activity and stability of glucose-6-phosphatase. *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*. (Paris). 36 (11-12): 1539-50.
- [14] Fossa, T., 1962. Inhibition of hepatic glucose-6-phosphatase by fatty acids and zinc ions. *Bollettino della Società Italiana di Biologia Sperimentale* 38:903-4.
- [15] Bergmeyer, H.U., 1974. *Methods of Enzymatic Analysis*. 2 English Ed. Vol. 1. Academic Press. New York.
- [16] Kanwar, U., Chadha, S., Batla, A., Sanyal, S.N., Sandhu, R. 1988. Effect of selected metal ions on the motility and carbohydrate metabolism of ejaculated human spermatozoa. *Indian Journal of Physiology and Pharmacology* 32 (3): 195-201.
- [17] Brosemer, R.W., Rutter, W.J., 1961. Liver amylase. I. Cellular distribution and properties. *The Journal of Biological Chemistry* 236: 1253-58.
- [18] Yan, T., Teo, L.H., Sin, Y.M., 1996. Effects of metals on alpha-amylase activity in the digestive gland of the green mussel, *Perna viridis* L. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 56: (4) 677-82.
- [19] Walther, U.I., Schulze, J., Forth, W., 1998. Inhibition of protein synthesis by zinc: comparison between protein synthesis and RNA synthesis. *Human and Experimental Toxicology* 17 (12): 661-7.
- [20] Smith, E.L., 1951. The specificity of certain peptidase. *Advances in Enzymology*. 12: 191-255.
- [21] Raja, M.M.M., Raja, A., Imran, M.M., Santha, A.M.I., Devadesa, K., 2011. Enzymes application in diagnostic prospects. *Biotechnology* 10 (1): 51-59.
- [22] Brand, I.A., Kleineke, J., 1996. Intracellular Zinc movement and its effect on the carbohydrate metabolism of isolated rat hepatocytes. *The Journal of Biological Chemistry*. 271 (4): 1941-49.
- [23] Smith, C., Marks, A.D., Lieberman, M., 2006. *Bioquímica Básica de Marks*. Un enfoque clínico. 2ª Edición. Editorial Mc Graw Hill-Interamericana. Madrid. España.

- [24] Elumalai, E., Antunes, C., Guilhermino, L., 2007. Enzymatic biomarkers in the crab *Carcinus maenas* from the Minho River estuary (NM Portugal) exposed to zinc and mercury. *Chemosphere* 66 (7): 1249–1255.
- [25] Wu, J.P., Chen, H.C., 2004. Effects of cadmium and zinc on oxygen consumption, ammonium excretion, and osmoregulation of White shrimp (*Litopenaeus vannamei*). *Chemosphere* 57 (11): 1591–1598.
- [26] Champe, P.C., Harvey, R.A., Ferrier, D.R., 2006. *Bioquímica*. 3ª. Ed. McGrawHill-Interamericana. México.
- [27] Mia, A.S., Koger, H.D., 1979. Comparative studies on serum arginase and transaminases in hepatic necrosis in various species of domestic animals. *Veterinary Clinical Pathology* (1): 9–15.
- [28] Davis, L., Britten, J.J., Morgan, M., 1997. Cholinesterase. Its significance in anaesthetic practice. *Anaesthesia* 52 (3):244-60.
- [29] Pham-Huu-Chanh, Plancade, Y., 1971. Comparative study of the effects of zinc and cadmium on cholinesterase activities in rat tissues. *Biochemical Pharmacology* 20 (4): 729-36.
- [30] Lampón, N., Hermida-Cadahia, E.F., Riveiro, A., Tutor, J.C., 2012. Association between butyrylcholinesterase activity and low-grade systemic inflammation. *Annals of Hepatology* 11 (3):356–363.
- [31] Lin, C.Y., Hwang, B., Hsiao, K.J., Jin, Y.R., 1987. Pompe's disease in Chinese and prenatal diagnosis by determination of alpha-glucosidase activity. *Journal of Inherited Metabolic Disease* 10 (1): 11-7.
- [32] Lin, C.Y., Hwang, B.T., 1988. Zinc can activate cellular acidic alpha-D-glucosidase activity. *Biochemical Genetics* 26 (5-6): 323-9.
- [33] Hwang, B., Meng, C.C., Lin, C.Y., Hsu, H.C., 1986. Clinical analysis of five infants with glycogen storage disease of the heart--Pompe's disease. *Japanese Heart Journal* 27 (1): 25-34.

Controllability of Semilinear Nonautonomous Systems with Impulses and Nonlocal Conditions

Hugo Leiva^{1*}, Raúl A. Rojas P.²

¹Louisiana State University, College of Science, Department of Mathematics, Baton Rouge, LA -70803- USA e-mail: hleiva@ula.ve, hleiva@lsu.edu

²Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Matemática, Mérida -Venezuela e-mail: raul_gin13@gmail.com

ABSTRACT

In this paper we apply Rothe's Fixed Point Theorem to prove the controllability of the following Semilinear Nonautonomous Systems of Differential Equations with Impulses and Nonlocal Condition

$$\begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) + f(t, z(t), u(t)), & t \in (0, \tau], t \neq t_k \\ z(0) + g(z) = z_0, \\ z(t_k^+) = z(t_k^-) + I_k(z(t_k), u(t_k)), k = 1, 2, 3, \dots, p, \end{cases}$$

Where $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_p < \tau$, $z(t) \in \mathbb{R}^n$, $u(t) \in \mathbb{R}^m$, $A(t), B(t)$ are continuous matrices of dimension $n \times n$ and $n \times m$ respectively, the control function u belongs to $C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ and $g: C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $f, I_k \in C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m; \mathbb{R}^n)$, $k = 1, 2, 3, \dots, p$, are suitable functions. Under additional conditions we prove the following statement: If the linear $\dot{z}(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t)$ is controllable on $[0, \tau]$. Moreover, we could exhibit a control steering the nonlinear system from an initial state z_0 to a final state z_1 at time $\tau > 0$.

Keywords and phrases: Controllability, semilinear nonautonomous systems, impulses and nonlocal conditions, Rothe's Fixed Point Theorem.

2010 Mathematics Subject Classification. Primary 93B05. Secondary 93C10.

* Corresponding author

Controlabilidad de Sistemas Semilineales Noautonomos Con Impulsos y Condiciones Nolocales

Hugo Leiva^{1*}, Raúl A. Rojas P.²

¹Louisiana State University, College of Science, Department of Mathematics, Baton Rouge, LA -70803- USA e-mail: hleiva@ula.ve, hleiva@lsu.edu

²Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Matemática, Mérida -Venezuela e-mail: raul_gin13@gmail.com

RESUMEN

En este artículo se aplica el Teorema del Punto Fijo de Rothe para probar la controlabilidad del siguiente sistema de ecuaciones diferenciales semilineales noautonomas con impulsos y condiciones nolocales

$$\begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) + f(t, z(t), u(t)), & t \in (0, \tau], t \neq t_k \\ z(0) + g(z) = z_0, \\ z(t_k^+) = z(t_k^-) + I_k(z(t_k), u(t_k)), k = 1, 2, 3, \dots, p, \end{cases}$$

donde $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_p < \tau$, $z(t) \in \mathbb{R}^n$, $u(t) \in \mathbb{R}^m$, $A(t), B(t)$ son matrices continuas de dimensiones $n \times n$ y $n \times m$, respectivamente, la función de control u pertenece al espacio $C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ y $g: C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $f, I_k \in C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m; \mathbb{R}^n)$, $k = 1, 2, 3, \dots, p$, son funciones suficientemente buenas. Bajo condiciones adicionales se prueba el siguiente resultado: Si el sistema lineal $\dot{z}(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t)$ es controlable sobre $[0, \tau]$. Sin embargo, se puede exhibir un control que transfiere el sistema no lineal desde el estado inicial z_0 hasta el estado final z_1 en tiempo $\tau > 0$.

Palabras claves: controllability, sistemas semilineales noautónomos, impulsos y condiciones nolocales, Teorema del Punto Fijo de Rothe.

* Autor de correspondencia

1. Introduction

In this paper we apply Rothe's Fixed Point Theorem to prove the controllability of the following Semilinear Nonautonomous Systems of Differential Equations with Impulses and Nlocal Conditions

$$(1.1) \quad \begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) + f(t, z(t), u(t)), & t \in (0, \tau], \quad t \neq t_k \\ z(0) + g(z) = z_0, \\ z(t_k^+) = z(t_k^-) + I_k(z(t_k), u(t_k)), \quad k = 1, 2, 3, \dots, p. \end{cases}$$

Where $0 < t_1 < t_2 < \dots < t_p < \tau$, $z(t) \in \mathbb{R}^n$, $u(t) \in \mathbb{R}^m$, $A(t), B(t)$ are continuous matrices of dimension $n \times n$ and $n \times m$ respectively, the control function u belongs to $C(0, \tau, \mathbb{R}^m)$,

$g : C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n) \rightarrow \mathbb{R}^n$, $f, I_k \in C([0, \tau] \times \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m; \mathbb{R}^n)$, $k = 1, 2, 3, \dots, p$, such that

$$(1.2) \quad \|f(t, z, u)\|_{\mathbb{R}^n} \leq a_0 \|z\|_{\mathbb{R}^n}^{\alpha_0} + b_0 \|u\|_{\mathbb{R}^m}^{\beta_0} + c_0, \quad u \in \mathbb{R}^m, z \in \mathbb{R}^n, \quad t \in [0, \tau],$$

$$(1.3) \quad \|I_k(t, z, u)\|_{\mathbb{R}^n} \leq a_k \|z\|_{\mathbb{R}^n}^{\alpha_k} + b_k \|u\|_{\mathbb{R}^m}^{\beta_k} + c_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, p, u \in \mathbb{R}^m, z \in \mathbb{R}^n,$$

$$(1.4) \quad \|g(z)\|_C \leq e \|z\|_C^\eta + d, \quad z \in C = C(0, \tau; \mathbb{R}^n),$$

$$(1.5) \quad \|g(z) - g(\omega)\|_C \leq K \|z - \omega\|_C, \quad z, \omega \in C = C(0, \tau, \mathbb{R}^n),$$

With $0 < \eta \leq 1$, $0 < \alpha_k \leq 1$, $0 < \beta_k \leq 1$, $k = 0, 1, 2, 3, \dots, p$, and

$$z(t_k) = z(t_k^+) = \lim_{t \rightarrow t_k^+} z(t), \quad z(t_k^-) = \lim_{t \rightarrow t_k^-} z(t).$$

In almost all reference on impulsive differential equations the natural space to work is the Banach space

$PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) = \{z : J = [0, \tau] \rightarrow \mathbb{R}^n : z \in C(J'; \mathbb{R}^n), \exists z(t_k^+), z(t_k^-) \text{ and } z(t_k) = z(t_k^+)\}$,
Where $J' = [0, \tau] \setminus \{t_1, t_2, \dots, t_p\}$, endowed with the norm

$$\|z\|_0 = \sup_{t \in [0, \tau]} \|z(t)\|_{\mathbb{R}^n}$$

Also, we shall consider the Banach Space

$$PC(J) \times C(J) = PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau, \mathbb{R}^m)$$

endowed with the norm

$$\|(z, u)\| = \|z\|_0 + \|u\|_0$$

In $\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m$ we consider the norm:

$$\|(z, u)\|_1 = \|z\|_{\mathbb{R}^n} + \|u\|_{\mathbb{R}^m} = \|z\| + \|u\|, \quad \forall (z, u) \in \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m$$

For all $(z, u) \in PC(J) \times C(J)$ we define the following quantity:

$$\|f(\cdot, u, z)\|_0 = \sup_{t \in [0, \tau]} \|f(t, u(t), z(t))\|_{\mathbb{R}^n}.$$

Associated with the semilinear system (1.1) we consider also the linear system

$$(1.6) \quad \begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) +, & t \in (0, \tau], \\ z(0) = z_0 \end{cases}$$

DEFINITION 1.1. (**Controllability**) The system (1.1) is said to be controllable on $(0, \tau]$ if for every $z_0, z_1 \in \mathbb{R}^n$, there exists $u \in C(0, \tau, \mathbb{R}^m)$ such that the solution $z(t)$ of (1.1) corresponding to u verifies:

$$z(0) + g(z) = z_0 \quad \text{and} \quad z(\tau) = z_1.$$

The controllability of the linear system (1.6) is very well known and there is a broad reference about it, including books; perhaps, one can see [3], [17] and [29].

Unlike the linear systems, the bibliography is not very broad when it comes to Semilinear Nonautonomous Systems, in this regard we can mention the work done by Lukes in [22], where it is showed that, if the linear system (1.6) is controllable, then the nonlinear system without impulses an nonlocal conditions (perturbed system) is also controllable, provided the nonlinear function f is bounded. The Lukes result appears in a more general setting in J.C. Coron [9] (see Theorem 3.40 and Corollary 3.41 of J.C. Coron [9]), but the nonlinear term still depending only on (t, z) variable. Vidyasager in [30] study the case when the function f does not depend on the parameter $u \in \mathbb{R}^m$, and he proved, using Schauder Fixed Point Theorem, that if for each pair of positive numbers (a, c) there exists a number $M > 0$ such that

$$(1.7) \quad a|f(t, z)| + c \leq M, \quad \text{whenever} \quad \|z\| \leq M \quad \text{and} \quad t \in [0, \tau],$$

Then the controllability of the linear system (1.6) is preserved under the nonlinear perturbation f ; that is to say, the nonlinear system without impulses an nonlocal conditions (1.1) is controllable. Dauer in [12] obtain several sufficient conditions on the function f for the controllability of perturbed system without impulses an nonlocal conditions (1.1). In some works the non-linear perturbation f is subject to the linear system, which is natural when a linear system is perturbed, in this sense, V. N. Do in [13] found a weaker condition on the nonlinear term f for the controllability of the system (1.1) containing Dauer's conditions;

however this condition depends strongly on the linear system (1.6), particularly, on the fundamental matrix $\Phi(t)$ of the uncontrolled linear system (2.10), which is in general not available in closed form.

The local null-controllability, which is equivalent to say that $0 \in \text{int}(\mathcal{C})$ where \mathcal{C} is the domain of null-controllability, has been studied in [3-8], [23], [24], and [26] without impulses and non-local conditions.

The controllability of Impulsive Differential Equations is now in turmoil; in finite dimensional spaces there are recently works in [25] by J.J. Nieto and C.C. Tiesdell, and Zhi-Qing Zhu and Qing-Wen Lin in [14]. More recently, in [18] and [19], the Rothes Fixed Point Theorem has been applied to prove the controllability of semilinear systems with impulses which is the essential foundation for the realization of this work.

For infinite dimensional Banach spaces, many people are studying the controllability of Impulsive Differential Equations. Particularly, the works done by S. Selvi and M. Mallika Arjunan in [27] where the authors study the controllability of impulsive differential systems with finite delay using measures of noncompactness and Monch's Fixed Point Theorem. We hope that some of the ideas presented here in this paper can be used to address also the controllability of evolution equations in Banach spaces with impulses and nonlocal conditions simultaneously and the nonlinear term depending on all the variables involved, the time, the state and control. Especially, we will try to study the approximate controllability of partial differential equations with impulses and nonlocal conditions, like the semilinear heat equations, by using also Rothes fixed point Theorem as it was used in [2], [20] and [21].

Finally, the controllability of the system (1.1) follows from the controllability of (1.6), the continuity of the fundamental matrix of the uncontrolled linear system and the conditions (1.2)-(1.5) satisfied by the nonlinear terms f, g, I_k and applying the following result:

THEOREM 1.1 (Rothe's Fixed Theorem, [1], [15], [28]) Let E be a Banach space. Let $B \subset E$ be a closed convex subset such that the zero of E is contained in the interior of B . Let $\Phi: B \rightarrow E$ be a continuous mapping with $\Phi(B)$ relatively compact in E and $\Phi(\partial B) \subset B$.

Then there is a point $x^* \in B$ such that $\Phi(x^*) = x^*$.

2. Controllability for Linear System

In this section we shall present some known characterization of the controllability of the linear system (1.6) without impulses and nonlocal conditions. To this end, we note that for all $z_0 \in \mathbb{R}^n$ and $u \in L_2(0, \tau, \mathbb{R}^m)$ the initial value problem

$$(2.8) \quad \begin{cases} z' = A(t)z(t) + B(t)u(t), \\ z(0) = z_0, \end{cases} \quad z \in \mathbb{R}^n, \quad t \in [0, \tau],$$

Admits only one solution given by

$$(2.9) \quad z(t) = U(t, 0)z_0 + \int_0^t U(t, s)B(s)u(s)ds, \quad t \in [0, \tau]$$

Whew $U(t, s) = \Phi(t)\Phi^{-1}(s)$ and $\Phi(t)$ is the fundamental matrix of the uncontrolled linear system

$$(2.10) \quad z'(t) = A(t)z(t).$$

That is to say, the matrix $\Phi(t)$ satisfies:

$$(2.11) \quad \begin{cases} \Phi'(t) = A(t)\Phi(t), \\ \Phi(0) = I_{\mathbb{R}^n}, \end{cases}$$

Where $I_{\mathbb{R}^n}$ is the $n \times n$ identity matrix. Therefore, there exist constants $M > 0$ and $\omega > 0$ such that

$$(2.12) \quad \|U(t, s)\| \leq Me^{\omega(t-s)}, \quad 0 \leq s \leq t \leq \tau$$

DEFINITION 2.1. For the system (1.6) we define the following concept: The controllability maps (for $\tau > 0$) $G : L_2(0, \tau, \mathbb{R}^m) \rightarrow \mathbb{R}^n$ is given by

$$(2.13) \quad Gu = \int_0^\tau U(\tau, s)B(s)u(s)ds.$$

The adjoint operators $G^* : \mathbb{R}^n \rightarrow L_2(0, \tau, \mathbb{R}^m)$ of the operator G is given by

$$(2.14) \quad (G^*z)(s) = B^*(s)U^*(\tau, s)z, \quad \forall s \in [0, \tau], \quad \forall z \in Z.$$

and the controllability Gramian operator or matrix in this case $W : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ is given by

$$(2.15) \quad Wz = GG^*z = \int_0^\tau U(\tau, s)B(s)B^*(s)U^*(\tau, s)zds$$

PROPOSITION 2.1 The system (1.6) is controllable on $[0, \tau]$ if, and only if, $Rang(G) = Z$.

Also, we shall use the following result from [10],pp 55, and [11].

LEMMA 2.1. Let Y and Z be Hilbert space, $G \in L(Y, Z)$ and $G^* \in L(Z, Y)$ the adjoint operator. Then the following statements holds,

- (i) $Rang(G) = Z \Leftrightarrow \exists \gamma > 0 \quad / \quad \|G^*z\| \geq \gamma \|z\|, \quad z \in Z.$
- (ii) $\overline{Rang(G)} = Z \Leftrightarrow Ker(G^*) = \{0\} \Leftrightarrow G^* \text{ is } 1-1$

LEMMA 2.2. (See [16]) Then the following statements are equivalent

- a) $Rang(G) = \mathbb{R}^n$
- b) $Ker(G^*) = \{0\}.$
- c) $\exists \gamma > 0 \quad / \quad \langle GG^*z, z \rangle > \gamma \|z\|^2, \quad z \neq 0 \text{ in } \mathbb{R}^n.$
- d) $\exists (W)^{-1} \in L(\mathbb{R}^n).$
- e) $B^*(s)U^*(\tau, s)z = 0, \quad \forall s \in [0, \tau] \Rightarrow z = 0.$

Therefore, the operators $\Gamma : \mathbb{R}^n \rightarrow L_2(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ defined by

$$(2.16) \quad \Gamma z = B^*(\cdot)U^*(\tau, \cdot)W^{-1}z = G^*(GG^*)^{-1}z,$$

Is called the steering operator and is an inverse for the right of G , in the sense that

$$(2.17) \quad G\Gamma = I$$

Moreover,

$$(2.18) \quad \|W^{-1}z\| = \|(GG^*)^{-1}z\| \leq \gamma^{-1}\|z\|, \quad z \in \mathbb{R}^n,$$

And a control steering the system (1.6) from initial state z_0 to a final state z_1 at time $\tau > 0$ is given by

$$(2.19) \quad u(t) = B^*(t)U^*(\tau, t)W^{-1}(z_1 - U(\tau, 0)z_0) = \Gamma(z_1 - U(\tau, 0)z_0)(t), \quad t \in [0, \tau].$$

LEMMA 2.3. (See [20]) Let S be any dense subspace of $L_2(0, \tau; \mathbb{R}^m)$. Then, system (1.6) is controllable with control $u \in L_2(0, \tau, \mathbb{R}^m)$ if, and only if, it is controllable with control $u \in S$. i.e.,

$$Rang(G) = \mathbb{R}^n \Leftrightarrow Rang(G|_S) = \mathbb{R}^n,$$

Where $G|_S$ is the restriction of G to S

REMARK 2.1. According to the previous Lemma, if the system controllable, it is controllable with control functions in the following dense spaces of $L_2(0, \tau, \mathbb{R}^m)$:

$$S = C(0, \tau; \mathbb{R}^m), \quad S = C^\infty(0, \tau; \mathbb{R}^m), \quad S = PC(J)$$

Moreover, the operators G, W , and Γ are well define in the space of continuous functions:
 $G: C(0, \tau; \mathbb{R}^m) \rightarrow \mathbb{R}^n$ by

$$(2.20) \quad Gu = \int_0^\tau U(\tau, s)B(s)u(s)ds,$$

and $G^*: \mathbb{R}^n \rightarrow C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ by

$$(2.21) \quad (G^*z)(s) = B^*(s)U^*(\tau, s)z, \quad \forall s \in Z[0, \tau]. \quad \forall z \in Z.$$

Also, the Controllability Gramian operator still the same $W: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$

$$(2.22) \quad Wz = GG^*z = \int_0^\tau U(\tau, s)B(s)B^*(s)U^*(\tau, s)zds$$

Finally, the operators $\Gamma: \mathbb{R}^n \rightarrow C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ defined by

$$(2.23) \quad \Gamma z = B^*(\cdot)U^*(\tau, \cdot)W^{-1}z = G^*(GG^*)^{-1}z,$$

3 Main Results

In this section we shall prove the controllability of the nonlinear system (1.1) with impulses and nonlocal conditions. To this end, for all $z_0 \in \mathbb{R}^n$ and $u \in C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ the initial value problem

$$(3.25) \quad \begin{cases} z'(t) = A(t)z(t) + B(t)u(t) + f(t, z(t), u(t)), & t \in (0, \tau], t \neq t_k \\ z(0) + g(z) = z_0, \\ z(t_k^+) = z(t_k^-) + I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)), k = 1, 2, 3, \dots, p. \end{cases}$$

Admits only one solution given by

$$(3.26) \quad \begin{aligned} z_u(t) = & U(t, 0)z_0 - U(t, 0)g(z) + \int_0^t U(t, s)B(s)u(s)ds \\ & + \int_0^t U(t, s)f(s, z_u(s), u(s))ds \\ & + \sum_{0 < t_k < t} U(t, t_k)I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)) \quad t \in [0, \tau] \end{aligned}$$

Now, we define the operator $\mathcal{K}: PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m) \rightarrow PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ by the following formula:

$$(y, v) = (\mathcal{K}_1(z, u), \mathcal{K}_2(z, u)) = \mathcal{K}(z, u)$$

Where

$$(3.27) \quad y(t) = \mathcal{K}_1(z, u)(t) = U(t, 0)z_0 - U(t, 0)g(z) + \int_0^t U(t, s)B(s)(\Gamma \mathcal{L}(z, u))(s)ds \\ + \int_0^t U(t, s)f(s, z(s), u(s))ds + \sum_{0 < t_k < t} U(t, t_k)I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)) \quad t \in [0, \tau],$$

and

$$(3.28) \quad v(t) = \mathcal{K}_2(z, u)(t) = (\Gamma \mathcal{L}(z, u))(t) = B^*(t)U^*(\tau, t)W^{-1}\mathcal{L}(z, u), \quad \text{with}$$

$\mathcal{L} : PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m) \rightarrow \mathbb{R}^n$ is given by

$$(3.29) \quad \mathcal{L}(z, u) = z_1 - U(\tau, 0)z_0 + U(\tau, 0)g(z) - \int_0^\tau U(\tau, s)f(s, z(s), u(s))ds \\ - \sum_{0 < t_k < \tau} U(\tau, t_k)I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)).$$

THEOREM 3.1. *The semilinear system (1.1) with impulses and nonlocal conditions is controllable if, and only if, for all initial state z_0 and a final state z_1 the operator \mathcal{K} given by (3.27)-(3.30) has a fixed point. i.e.,*

$$(z, u) = \mathcal{K}(z, u)$$

THEOREM 3.2. *Suppose conditions (1.2)-(1.5) hold and the linear system (1.6) is controllable on $[0, \tau]$. If $0 \leq \alpha_k < 1, 0 \leq \beta_k < 1, \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots, p, 0 \leq \eta < 1$, then nonlinear system (1.1) is controllable on $[0, \tau]$. Moreover, exists a control $u \in C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ such that for a given $z_0, z_1 \in \mathbb{R}^n$ the corresponding solution $z_u(\cdot)$ of (1.1) satisfies:*

$$z_1 = U(\tau, 0)z_0 - U(\tau, 0)g(z) \\ + \int_0^\tau U(\tau, s)B(s)u(s)ds \\ + \int_0^\tau U(\tau, s)f(s, z_u(s), u(s))ds + \sum_{0 < t_k < \tau} U(\tau, t_k)I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)),$$

And

$$u(t) = B^*(t)U^*(\tau, t)W^{-1}\mathcal{L}(z, u),$$

With

$$\mathcal{L}(z, u) = z_1 - U(\tau, 0)z_0 + U(\tau, 0)g(z) \\ - \int_0^\tau U(\tau, s)f(s, z(s), u(s))ds - \sum_{0 < t_k < \tau} U(\tau, t_k)I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)).$$

Proof We shall prove this Theorem by claims.

Claim 1. The operator \mathcal{K} is continuous. In fact, it is enough to prove that operators:

$$\mathcal{K}_1 : PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m) \rightarrow PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n)$$

And

$$\mathcal{K}_2 : PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m) \rightarrow C(0, \tau; \mathbb{R}^m),$$

Define above are continuous. The continuity of \mathcal{K}_1 follows from the continuity of the nonlinear functions $f(t, z, u), I_k(z, u), g(z)$ and the following estimate

$$\begin{aligned} \|\mathcal{K}_1(z, u) - \mathcal{K}_1(w, v)\| &\leq M_1 \|u - v\| + K\|z - w\|c \\ &+ M_2 \sup_{s \in J} \|f(s, z(s), u(s)) - f(s, w(s), v(s))\| \\ &+ M_3 \sum_{0 < t_k < t} \|I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)) - I_k(t_k, w(t_k), v(t_k))\|. \end{aligned}$$

The continuity of the operator \mathcal{K}_2 follows from the continuity of the operators \mathcal{L} and Γ define above.

Claim 2. The operator \mathcal{K} is compact. In fact, let D be a bounded subset of $PC(J; \mathbb{R}^n) \times C(J; \mathbb{R}^m)$. It follows that

$$\|f(\cdot, z, u)\|_0 \leq M_4, \quad \|W^{-1}\mathcal{L}(z, u)\| \leq M_5, \quad \|I_k(z, u)\|_0 \leq M_k, \quad k = 1, 2, \dots, p; \quad \forall (z, u) \in D$$

Therefore, $\mathcal{K}(D)$ is uniformly bounded

Now, consider the following estimate:

$$\|\mathcal{K}(z, u)(\sigma_2) - \mathcal{K}(z, u)(\sigma_1)\|_1 = \|\mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_2) - \mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_1)\| + \|\mathcal{K}_2(z, u)(\sigma_2) - \mathcal{K}_2(z, u)(\sigma_1)\|,$$

And

$$\begin{aligned}
 & \| \mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_2) - \mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_1) \| \\
 & \leq \| U(\sigma_2, 0) - U(\sigma_1, 0) \| \{ \| z_0 \| + \| g(z) \| \} \\
 & + \int_0^{\sigma_1} \| U(\sigma_2, s) - U(\sigma_1, s) \| \| B(s) \| \| U(s) \| ds + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \| U(\sigma_2, s) \| \| B(s) \| \| U(s) \| ds \\
 & + \int_0^{\sigma_1} \| U(\sigma_2, s) - U(\sigma_1, s) \| \| f(s, z(s), u(s)) \| ds \\
 & + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \| U(\sigma_2, s) \| \| f(s, z(s), u(s)) \| ds \\
 & + \sum_{0 < t_k < \sigma_1} \| U(\sigma_2, t_k) - U(\sigma_1, t_k) \| \| I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)) \| \\
 & + \sum_{\sigma_1 < t_k < \sigma_2} \| U(\sigma_2, t_k) \| \| I_k(t_k, z(t_k), u(t_k)) \|,
 \end{aligned}$$

And

$$\| \mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_2) - \mathcal{K}_1(z, u)(\sigma_1) \| \leq \| B^*(\sigma_2)U^*(\tau, \sigma_2) - B^*\sigma_1U^*(\tau, \sigma_1) \| \| W^{-1}\mathcal{L}(z, u) \|$$

Consequently we take a sequence $\{\phi_j: j = 1, 2, \dots\}$ on $\mathcal{K}(D)$, this sequence is uniformly bounded and equicontinuous on the interval $[0, t_1]$ and, by Arzela theorem, there is a subsequence $\{\phi_j^1: j = 1, 2, \dots\}$ of $\{\phi_j: j = 1, 2, \dots\}$, which is uniformly convergent on $[0, t_1]$. Consider the sequence $\{\phi_j^1: j = 1, 2, \dots\}$ on the interval $(t_1, t_2]$. On this interval the sequence $\{\phi_j^1: j = 1, 2, \dots\}$ is uniformly bounded and equicontinuous, and, for the same reason it has a subsequence $\{\phi_j^2\}$ uniformly convergent on $[0, t_2]$.

Continuing this process for the intervals $(t_2, t_3], (t_3, t_4), \dots, (t_p, \tau]$, we see that the sequence $\{\phi_j^{p+1}: j = 1, 2, \dots\}$ converges uniformly on the interval $[0, \tau]$. This means that $\overline{\mathcal{K}(D)}$ is compact, which implies that operator \mathcal{K} is compact.

Claim 3.

$$\lim_{\| (z, u) \| \rightarrow \infty} \frac{\| \mathcal{K}(z, u) \|}{\| (z, u) \|} = 0,$$

Where $\| (z, u) \| = \| z \|_0 + \| u \|_0$ is the norm in the space $PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m))$. In fact, consider the following estimates:

$$\| \mathcal{L}(z, u) \| \leq M_1 + M_2 \{ e \| z \|^\eta + a_0 \| z \|^{\alpha_0} + b_0 \| u \|^{\beta_0} + c_0 \} + M_3 \sum_{0 < t_k < \tau} \{ a_k \| z \|^{\alpha_k} + b_k \| u \|^{\beta_k} + c_k \},$$

Where

$$M_1 = \|z_1\| + Me^{\omega\tau}\|z_0\|, \quad M_2 = \frac{M}{\omega}(e^{\omega\tau} - 1) + K \quad \text{and} \quad M_3 = Me^{\omega\tau}$$

$$\|\mathcal{K}_2(z, u)\| \leq \|B\|M_3M_1\|W^{-1}\| + \|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{e\|z\|^\eta + a_0\|z\|^{\alpha_0} + b_0\|u\|^{\beta_0} + c_0\}$$

$$+ \|B\|M_3M_2\|W^{-1}\| \sum_{0 < t_k < \tau} \{a_k\|z\|^{\alpha_k} + b_k\|u\|^{\beta_k} + c_k\}.$$

And

$$\|\mathcal{K}_1(z, u)\| \leq M_3\{\|z_0\| + \|B\|^2M_1M_2\|W^{-1}\|\}$$

$$+ M_2\{1 + \|B\|^2M_2M_3\|W^{-1}\|\}\{e\|z\|^\eta + a_0\|z\|^{\alpha_0} + b_0\|u\|^{\beta_0} + c_0\}$$

$$+ M_3\{1 + \|B\|^2M_2M_3\|W^{-1}\|\} \sum_{0 < t_k < \tau} \{a_k\|z\|^{\alpha_k} + b_k\|u\|^{\beta_k} + c_k\}.$$

Therefore

$$\|\|\mathcal{K}(z, u)\|\| = \|\mathcal{K}_1(z, u)\| + \|\mathcal{K}_2(z, u)\|$$

$$\leq M_4 + \{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}\{e\|z\|^\eta + a_0\|z\|^{\alpha_0} + b_0\|u\|^{\beta_0} + c_0\}$$

$$+ \{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_3\} + M_3\} \sum_{0 < t_k < \tau} \{a_k\|z\|^{\alpha_k} + b_k\|u\|^{\beta_k} + c_k\},$$

Where M_4 is given by:

$$M_4 = M_3\{\|z_0\| + (\|B\|M_2 + 1)\|B\|M_1\|W^{-1}\|\}$$

Hence

$$\frac{\|\|\mathcal{K}(z, u)\|\|}{\|\|(z, u)\|\|} \leq \frac{M_4}{\|z\| + \|u\|}$$

$$+ \{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}$$

$$\times \left\{ e\|z\|^{\eta-1} + a_0\|z\|^{\alpha_0-1} + b_0\|u\|^{\beta_0-1} + \frac{c_0}{\|z\| + \|u\|} \right\}$$

$$+ \{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_3\} + M_3\}$$

$$\times \sum_{0 < t_k < \tau} \left\{ a_k\|z\|^{\alpha_k-1} + b_k\|u\|^{\beta_k-1} + \frac{c_k}{\|z\| + \|u\|} \right\}$$

And

$$\lim_{\|\|(z, u)\|\| \rightarrow \infty} \frac{\|\|\mathcal{K}(z, u)\|\|}{\|\|(z, u)\|\|} = 0.$$

Claim 4: the operator \mathcal{K} has a fixed point. In fact, for a fixed $0 < \rho < 1$, there exists $R > 0$ big enough such that

$$\|\|\mathcal{K}(z, u)\|\| \leq \rho\|\|(z, u)\|\|, \quad \|\|(z, u)\|\| = R.$$

Hence, is we denote by $B(0, R)$ the ball of center zero and radio $R > 0$, we get that $\mathcal{K}(\partial B(0, R)) \subset B(0, R)$. Since \mathcal{K} is compact and maps the sphere $\partial B(0, R)$ into the interior of the ball $B(0, R)$, we can apply Rothe's fixed Theorem 1.1 to ensure the existence of a fixed point $(z, u) \in B(0, R) \subset PC([0, \tau]; \mathbb{R}^n) \times C(0, \tau; \mathbb{R}^m)$ such that

$$(z, u) = \mathcal{K}(z, u).$$

Hence,

$$u = \Gamma \mathcal{L}(z, u) = B^*(\cdot)U^*(\tau, \cdot)W^{-1}\mathcal{L}(z, u)$$

Then,

$$\begin{aligned} Gu &= G\Gamma \mathcal{L}(z, u) = \mathcal{L}(z, u) \\ &= z_1 - U(\tau, 0)z_0 + U(\tau, 0)g(z) - \int_0^\tau U(\tau, s)f(s, z(s), u(s))ds - \sum_{0 < t_k < \tau} U(\tau, t_k)I_k(z(t_k), u(t_k)). \end{aligned}$$

Therefore

$$\begin{aligned} &\int_0^\tau U(\tau, s)B(s)u(s)ds = \\ &z_1 - U(\tau, 0)z_0 + U(\tau, 0)g(z) - \int_0^\tau U(\tau, s)f(s, z(s), u(s))ds - \sum_{0 < t_k < \tau} U(\tau, t_k)I_k(z(t_k), u(t_k)), \end{aligned}$$

And the proof of the theorem is completed.

We now present another version of the previous theorem, which follows from the last estimates considered there.

Theorem 3.3 *Suppose the linear system (1.6) is controllable on $[0, \tau]$. Then nonlinear system (1.1) is controllable if one of the following statements holds:*

a) $\alpha_0 = 1, \max \{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1, \max\{\beta_k: k = 0, 1, 2, \dots, p\} < 1 \quad \eta < 1.$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}a_0 < 1.$$

b) $\beta_0 = 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1, \max \{\alpha_k: k = 0, 1, 2, \dots, p\} < 1 \quad \eta < 1.$

And

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}b_0 < 1.$$

c) $\beta_0 = \alpha_0 = 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1, \max\{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1 \quad \eta < 1$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}(a_0 + b_0) < 1$$

$$d) \beta_0 < 1, \alpha_0 < 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1, \max \{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1 \quad \eta < 1$$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_3\} + M_3\} \sum_{k \in S_\alpha} a_k < 1,$$

Where $S_\alpha = \{k: \alpha_k = 1\}$.

$$e) \beta_0 < 1, \alpha_0 < 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} = 1, \max \{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1 \quad \eta < 1$$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_3\} + M_3\} \sum_{k \in S_\beta} b_k < 1,$$

Where $S_\beta = \{k: \beta_k = 1\}$.

$$f) \beta_0 < 1, \alpha_0 < 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} = 1, \max \{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} = 1 \quad \eta < 1$$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_3\} + M_3\} \left(\sum_{k \in S_\alpha} \alpha_k + \sum_{k \in S_\beta} b_k \right) < 1,$$

Where

$$M_2 = \frac{M}{\omega} (e^{\omega\tau} - 1) + K \text{ and } M_3 = Me^{\omega\tau}$$

$$g) \beta_0 = \alpha_0 = \eta = 1, \max \{\beta_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1, \max \{\alpha_k: k = 1, 2, \dots, p\} < 1$$

and

$$\{\|B\|M_3M_2\|W^{-1}\|\{1 + \|B\|M_2\} + M_2\}(e + a_0 + b_0) < 1.$$

4. Final Remark

Some of the ideas presented in this work can be used to prove that under certain conditions the controllability of many control systems is not destroyed if the system is influenced by impulses, nonlocal conditions and delays simultaneously. In other words, we will prove in the future that the controllability is robust in the presence of impulses, nonlocal conditions and delays. This happens for many real life control systems where impulses, nonlocal conditions and delays are intrinsic phenomena. Moreover, in several papers we have shown that the influences of impulses do not destroy the controllability of some known systems like the heat equation, the wave equation and the strongly damped wave equation ([2, 19, 20, 21]).

5. Acknowledgment

This work has been supported by CDCHT-ULA-C-1796-12-05-AA and BCV.

REFERENCES

- [1] J. Banas and K. Goebel, *Measures of Noncompactness in Banach Spaces*. Lecture Notes in Pure and Applied Mathematics, 60. Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
- [2] A. Carrasco, Hugo Leiva, J.L. Sanchez and A. Tineo M (2014) *Approximate Controllability of the Semilinear Impulsive Beam Equation with Impulses*. Transaction on IoT and Cloud Computing 2(3) 70-88.
- [3] E. N. Chukwu, *Stability and Time-Optimal Control of Hereditary Systems*, Mathematics in Science and Engineering, Vol. 188, Academic Press, INC., 1992.
- [4] E. N. Chukwu (1991) Nonlinear Delay Systems Controllability, Math. Anal. Appl. 162, 564- 576.
- [5] E. N. Chukwu (1987) Global Null Controllability of Nonlinear Delay Equations with Controls in a Compact Set, Optim. Theo. Appl. 53, 43-57.
- [6] E. N. Chukwu (1978) Controllability of Delay Systems with Restrained Controls, Optim. Theo. Appl. 29, 301-320.
- [7] E. N. Chukwu (1980) On the Null-Controllability of Nonlinear Delay Systems with Restrained Controls, Math.Anal. Appl. 76, 283-296.
- [8] E. N. Chukwu (1980) Null Controllability in Function Space of Nonlinear Retarded Systems with Restrained Controls, Math.Anal. Appl. 7, 283-296.
- [9] J.-M. Coron (2007) *Control and Nonlinearity*. Vol. 136 of Mathematical Surveys and Monographs. American Mathematical Society, Providence, RI.
- [10] R.F. curtain and A.J. Pritchard, *Infinite Dimensional Linear Systems*. Lecture Notes in Control and Information Sciences, 8. Springer Verlag, Berlin (1978).
- [11] R.F. Curtain and H.J. Zwart, *An Introduction to Infinite Dimensional Linear Systems Theory*. Text in Applied Mathematics, 21. Springer Verlag, New York (1995).
- [12] J.P. Dauer (1976) "Nonlinear Perturbation of Quasilinear Control Systems". J. Math. Anal. Appl. 54, 3, 717-725.
- [13] V.N. Do (1990) "Controllability of Semilinear Systems". J. Optim. Theory Appl.65, 1,41-52.
- [14] Zhi-Qing Zhu and Qing-Wen Lin (2012) "Exact Controllability of Semilinear Systems with Impulses". Bulletin of Math. Anal. and Appl., Vol. 4, Issues 1, pg. 157-167.
- [15] G. Isac, "On Rothe's Fixed Point Theorem in General Topological Vector Space", An. St. Univ. Ovidius Constanta, Vol. 12(2), 2004, 127-134.
- [16] E. Iturriaga and H. Leiva (2010) "A Characterization of Semilinear Surjective Operators and Applications to Control Problems". Applied Mathematics, 1,137-145.

- [17] E. B. Lee, L. Markus, *Foundations of Optimal Control Theory*, Wiley, New York, 1967.
- [18] Hugo Leiva (2014) "Rothe's Fixed Point Theorem and Controllability of Semilinear Nonautonomous Systems". *System and Control Letters* 67, 14-18.
- [19] Hugo Leiva (2014) *Controllability of Semilinear Impulsive Nonautonomous Systems*, *International Journal of Control*, <http://dx.doi.org/10.1080/00207179.2014.966759>.
- [20] Hugo Leiva and N. Merentes (2015) *Approximate Controllability of the Impulsive Semilinear Heat Equation*. *Journal of Mathematics and Applications*, N. 38, pp 85-104.
- [21] Hugo Leiva, *Approximate Controllability of Semilinear Impulsive Evolution Equations*, *Abstract and Applied Analysis*, Vol. 2015, Article ID 797439, 7 pages.
- [22] D.L. Lukes (1972) "Global Controllability of Nonlinear Systems". *SIAM J. Control Optim.* 10, 1, 112-126. Erratum 11 (1973), 1, 186.
- [23] K. B. Mirza, B. F. Womack (1972) On the Controllability of Nonlinear Time-Delay Systems, *IEEE Trans. Auto. Cont. Short Papers*, 812-814.
- [24] A. S. C. Sinha (1985) Null-Controllability of Non-Linear Infinite Delay Systems with Restrained Controls, *Int. J. Cont.* 42, 735-741.
- [25] J.J. Nieto, C. Tisdell, On exact controllability of first-order impulsive differential equations. *Advances in Difference Equations* 2010, art. no. 136504, 9 pages.
- [26] A. S. C. Sinha, C. F. Yokomoto (1980) Null Controllability of a Nonlinear System with Variable Time Delay, *IEEE Trans. Auto. Cont.* AC-25, 1234-1236.
- [27] S. Selvi and M. Mallika Arjunan (2012) Controllability results for Impulsive Differential Systems with Infinite Delay". *Journal of Nonlinear Science and Applications*. 5, 206-219.
- [28] J. D.R. Smart, *Fixed Point Theorems*. Cambridge University Press (1974).
- [29] E. D. Sontag, *Mathematical Control Theory: Deterministic Finite Dimensional Systems*, Springer, New York, NY, USA, 2nd edition, 1998.
- [30] M. Vidyasager (1972) A Controllability Condition for Nonlinear Systems". *IEEE Trans. Automat. Control*. AC-17, 5, 569-570.

Evaluación de Nanopartículas de Pt/Rh/Ru Depositadas Sobre Carbón Vítreo Como Catalizador para la Electrooxidación de Metanol

Olga. P. Márquez*, Erich Salazar, Jairo Márquez P., Yris Martínez, Luigi Manfredy

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, Mérida 5101-Venezuela

RESUMEN

Un tema interesante de investigación es la preparación de catalizadores metálicos ternarios y cuaternarios capaces de mejorar las condiciones para la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular, superando las propiedades del bien conocido Pt/Ru sobre grafito. Variando la composición relativa de una solución contentiva de una mezcla de sales de rodio, rutenio y platino y usando técnicas potencioestáticas bajo condiciones difusionales, se prepararon electrodos de diferentes composiciones y sus superficies fueron caracterizadas. Se depositaron partículas con las composiciones: $Pt_{27}Rh_{53}Ru_{20}$, $Pt_{45}Rh_{37}Ru_{18}$, $Pt_{59}Rh_{34}Ru_7$ y $Pt_{71}Rh_{21}Ru_8$ sobre un sustrato de carbón vítreo; encontrándose que el $Pt_{71}Rh_{21}Ru_8$ mostró mejores propiedades y se probó para realizar la oxidación de metanol, obteniéndose densidades de corriente más altas que las obtenidas con el electrodo de Pt/Ru depositado sobre el mismo sustrato. Aunque las cargas involucradas y los potenciales de oxidación fueron del mismo orden de magnitud en ambos catalizadores, se obtuvo una mejor resolución en las señales voltamétricas sobre el catalizador trimetálico, sugiriendo una reacción más limpia, enfocada en especies intermediarias involucradas en la reacción sin asociación entre ellas. Usando Espectroelectroquímica de FTIR se detectó dióxido de carbono como único producto (trazas de monóxido).

Palabras Claves: Oxidación de metanol, Electrocatalizadores trimetálicos, Electrodos de carbón vítreo modificados, Electrodos modificados con nanopartículas

* Autor de correspondencia

Evaluation of Pt/Rh/Ru Nanoparticles Deposited on Glassy Carbon As a Catalyst for the Electrooxidation of Methanol

Olga. P. Márquez*, Erich Salazar, Jairo. Márquez P., Yris Martínez, Luigi Manfredy

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica, Núcleo Universitario Pedro Rincón Gutiérrez, Mérida 5101-Venezuela

ABSTRACT

An interesting research subject is the preparation of ternary and quaternary metallic catalyst and the scientific community is searching for better catalysts capable to enhance the oxidation of alcohols, compared with the state of the art, RuPt on graphite. By varying the relative composition of a solution mixture of ruthenium, rhodium and platinum salts and using potentiostatic techniques under diffusion conditions and a carbon support, electrodes of different composition have been prepared and their surfaces characterized; Pt₂₇Rh₅₃Ru₂₀, Pt₄₅Rh₃₇Ru₁₈, Pt₅₉Rh₃₄Ru₇ and Pt₇₁Rh₂₁Ru₈ were deposited on a glassy carbon substrate. Pt₇₁Rh₂₁Ru₈ was found to be the best composition and it was tested to perform the oxidation of methanol; higher currents densities were obtained compared to those measured using the reported Ru/Pt catalyst deposited on the same substrate. Although the reaction charge and oxidation potentials were of the same order of magnitude in both catalysts, a better resolution of the voltammetric signals on the trimetallic catalyst suggests a clearer reaction, focused on adsorbed intermediate species and non-association between them. Carbon dioxide was found as the main product by in situ FTIR spectroelectrochemistry.

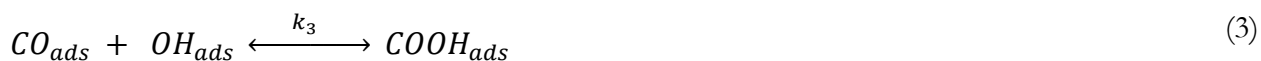
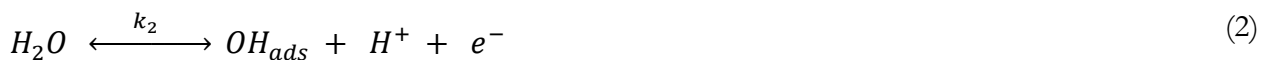
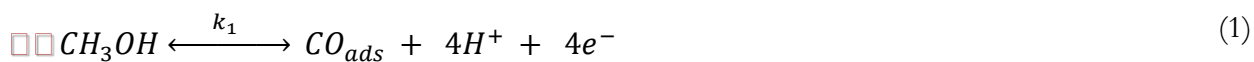
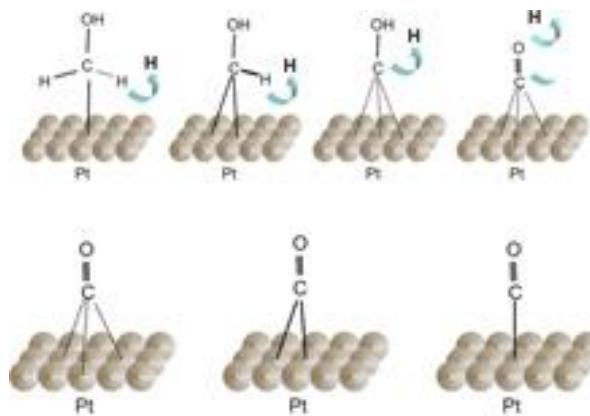
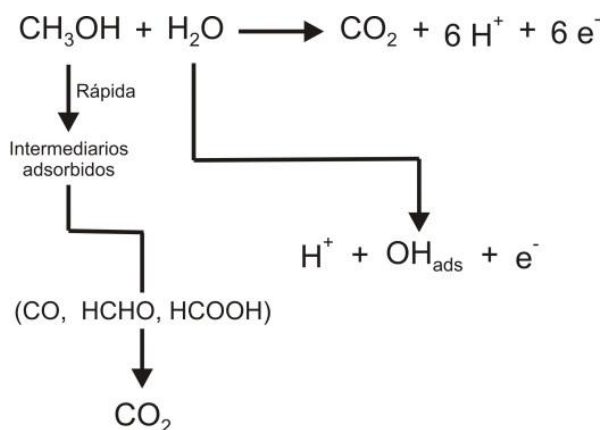
Keywords: Oxidation of Methanol, Trimetallic electrocatalyst, Glassy carbon modified electrode, nanoparticles modified electrodes

* Corresponding author

1.- Introducción

Aunque la electrooxidación del metanol está termodinámicamente favorecida debido a su ΔG negativo, en la práctica su cinética es muy pobre y es preciso utilizar catalizadores para lograrla exitosamente [1]. En general, la electrooxidación completa de compuestos orgánicos requiere de un catalizador capaz de: disociar los enlaces C-H, facilitar la adsorción de especies oxigenadas e inducir una reacción posterior de oxigenación para generar CO_2 [2, 3]. Se conoce que el platino puro es un buen catalizador para romper el enlace C-H, una vez que la molécula orgánica es adsorbida sobre la superficie electródica [4]. Por ejemplo, en el caso del metanol, la adsorción sobre platino policristalino ocurre alrededor de 0,200 V versus electrodo de hidrógeno (ERH) [5]. El proceso complementario, la disociación del agua, ocurre en el intervalo (0,400 – 0,450) V vs. ERH, de manera que la oxidación de metanol a dióxido de carbono, sobre platino puro, comienza a 0,450 V [4]. Una de las aplicaciones importantes de la oxidación de metanol es en la búsqueda de nuevas alternativas de energía [6].

Un esquema general de la oxidación completa del metanol sobre electrodo de platino se muestra a continuación:

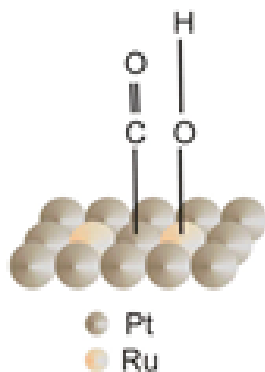
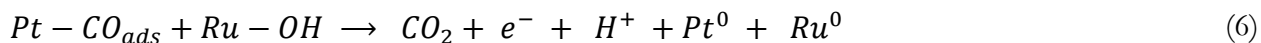




En busca de la formación de especies oxigenadas a potenciales relativamente bajos, se ha reportado la preparación de electrodos modificados mediante aleaciones binarias y Ternarias depositadas sobre platino con metales, tales como: Sn, Re, Ru, Rh, Ge, Bi, Cu, Tl, Os y Mo [7]. Tradicionalmente, la aleación Pt-Ru se ha considerado el material de vanguardia para la oxidación de metanol [8], ya que se considera que la adición de rutenio causa la activación de las moléculas de agua sobre la superficie electródica para producir Ru-OH [9-12]



El monóxido de carbono previamente adsorbido sobre la superficie de platino, migra sobre la misma para unirse con el grupo -OH unido al rutenio:



Se conoce que el rutenio puro forma hidróxidos superficiales a potenciales relativamente bajos (alrededor de 0,300 V vs. ERH), comparado con los del platino (> 0,450 V vs. ERH) [13, 14]. El carácter bifuncional de las aleaciones Pt-Ru se basa en la propiedad del rutenio para formar especies oxigenadas, facilitando la oxidación posterior de los fragmentos deshidrogenados de metanol en las cercanías del platino [15].

En este caso, la oxidación del metanol ocurre a potenciales más bajos (~ 200 mV comparado con el platino puro). Por otra parte, el rodio también es capaz de formar especies oxigenadas [16, 17] sobre su superficie, de manera que nuestro propósito en este trabajo ha sido la preparación de depósitos trimetálicos (Pt/Rh/Ru) sobre carbón vítreo y su evaluación como electrocatalizador para la oxidación anódica de metanol.

2.- Método Experimental

Los electrodos se prepararon usando cronoamperometría en una celda de tres electrodos y dos compartimientos. El material de soporte fue un disco de carbón vítreo (CV, de $0,2$ cm² de área geométrica) sobre el cual se depositaron partículas de Pt, Ru y Rh, constituyendo éstos los electrodos de trabajo. El contraelectrodo fue una placa de platino y todas las medidas se tomaron contra una referencia de Ag/AgCl, KCl_(sat). Las sales precursoras, H₂PtCl₆, RuCl₃, y RhCl₃, además del medio electrolítico: HClO₄ y H₂O (18 M Ω), fueron reactivos de alta pureza. El electrodo de CV fue pulido a espejo, usando alúmina de diferentes grados, seguido de un acabado de electropulido aplicando un potencial de $1,800$ V por 10 s en una solución de NaOH $0,1$ M. Los valores seleccionados para la electrodeposición de los metales se definieron mediante experimentos de voltametría cíclica.

Los experimentos electroquímicos se realizaron con un sistema Epsilon Bioanalytical system, acoplado a una PC para registrar y procesar los resultados. Las microfotografías fueron obtenidas con un microscopio electrónico Hitachi S-2500, Las medidas de difracción de rayos X (XRD) y Espectroscopía fotoelectrónica (XPS) se realizaron usando un equipo Siemens D5005 Difractómetro y un Specs-Leybold de 350 vatios, respectivamente. Los experimentos de cronoamperometría y voltametría para la oxidación del metanol se realizaron en una celda termostaticada. Los experimentos de Espectroelectroquímica se realizaron en una celda especial usando un espectrómetro Perkin Elmer FTIR 2000.

3.- Resultados

3.1.- Deposición de platino sobre carbón vítreo

La figura 1a muestra la voltametría cíclica correspondiente a la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución 1 mM de H_2PtCl_6 en HClO_4 . Una vez seleccionadas las condiciones, se depositó el platino sobre el CV aplicando un pulso de potencial de amplitud -600 mV durante 4 s. El Cronoamperograma resultante se muestra en la figura 1b.

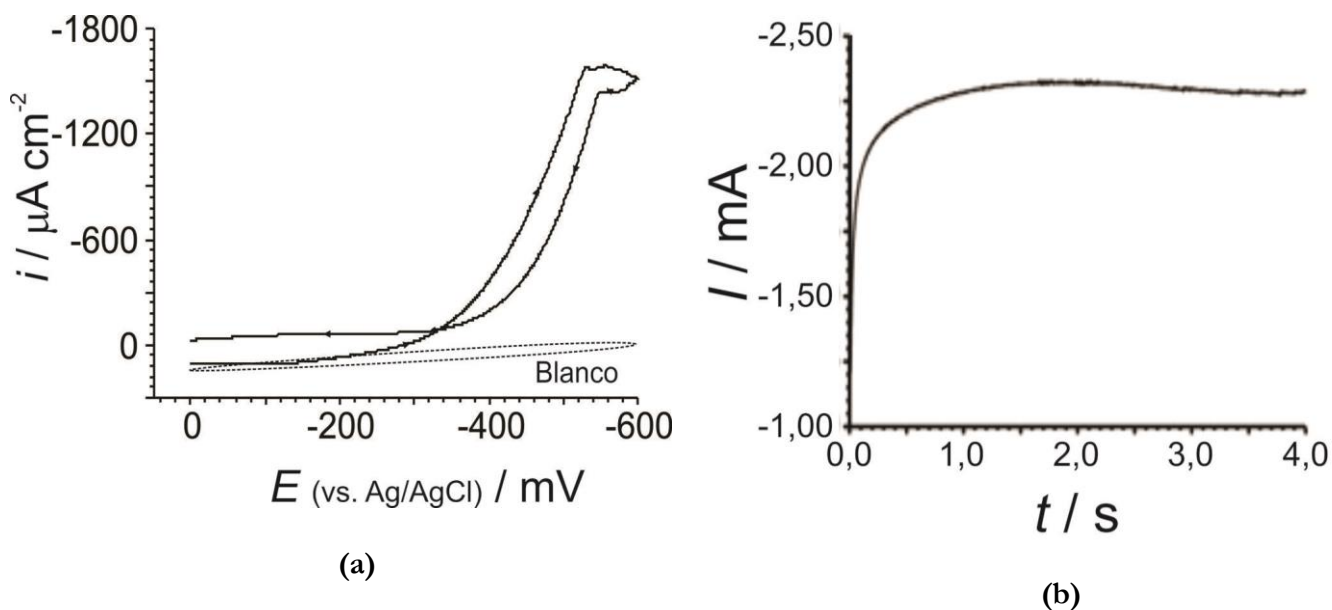


Figura 1.- Deposición de Pt sobre CV a partir de una solución 1 mM de H_2PtCl_6 en HClO_4 . (a) Voltametría cíclica a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) Cronoamperograma mediante un pulso de potencial a -600 mV vs. Ag/AgCl aplicado durante 4s.

La respuesta voltamétrica en una solución 0,1 M de HClO_4 del electrodo de Pt depositado sobre CV, a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, se puede observar en la figura 2. La señal de adsorción – desorción de hidrógeno y la región de formación y redisolución de óxido están muy bien definidas.

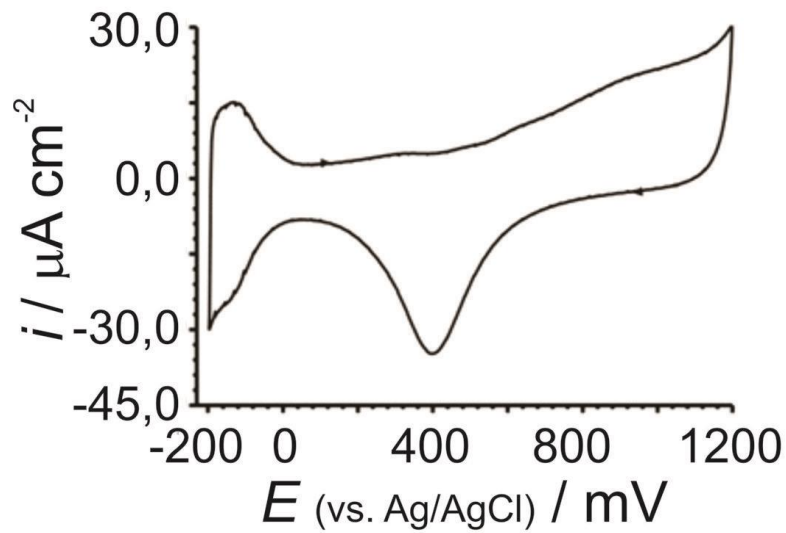


Figura 2.- Respuesta voltamétrica del electrodo de CV modificado con Pt (Pt/CV), en una solución 0,1 M de HClO_4 a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Posteriormente se usó ese electrodo modificado como catalizador para realizar la oxidación del metanol mostrando una onda de oxidación a 650 mV y una de reducción a 460 mV . La figura 3 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo Pt/CV a diferentes concentraciones de metanol, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en un medio electrolítico de HClO_4 $0,1 \text{ M}$.

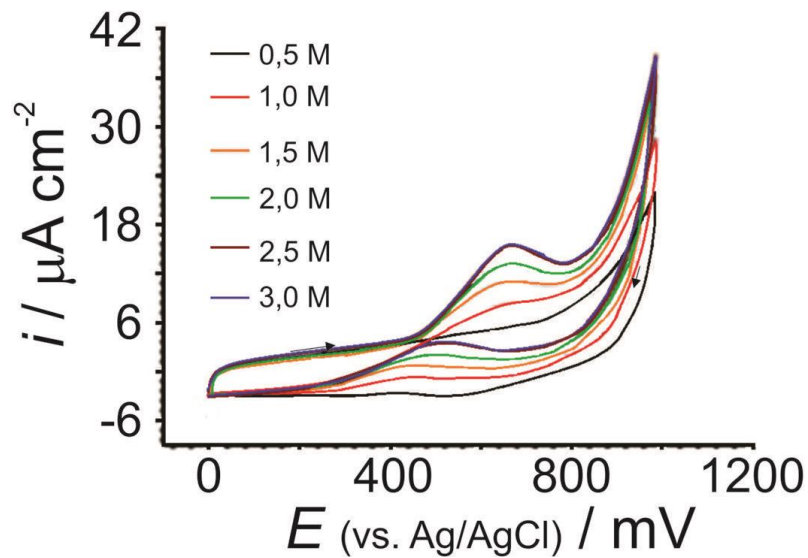


Figura 3.- Respuesta voltamétrica del electrodo Pt / CV en soluciones a diferentes concentraciones de MeOH en $0,1 \text{ M HClO}_4$ a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3.2.- Deposición de Rh sobre CV

Se depositó electroquímicamente partículas de Rh sobre CV a partir de una solución 1 mM de RhCl_3 en HClO_4 0,1 M. La figura 4a muestra la voltametría cíclica correspondiente a la reducción del Rh sobre CV. Una vez obtenidas las condiciones para la reducción, se realizó la electrodeposición mediante cronoamperometría (Figura 4b).

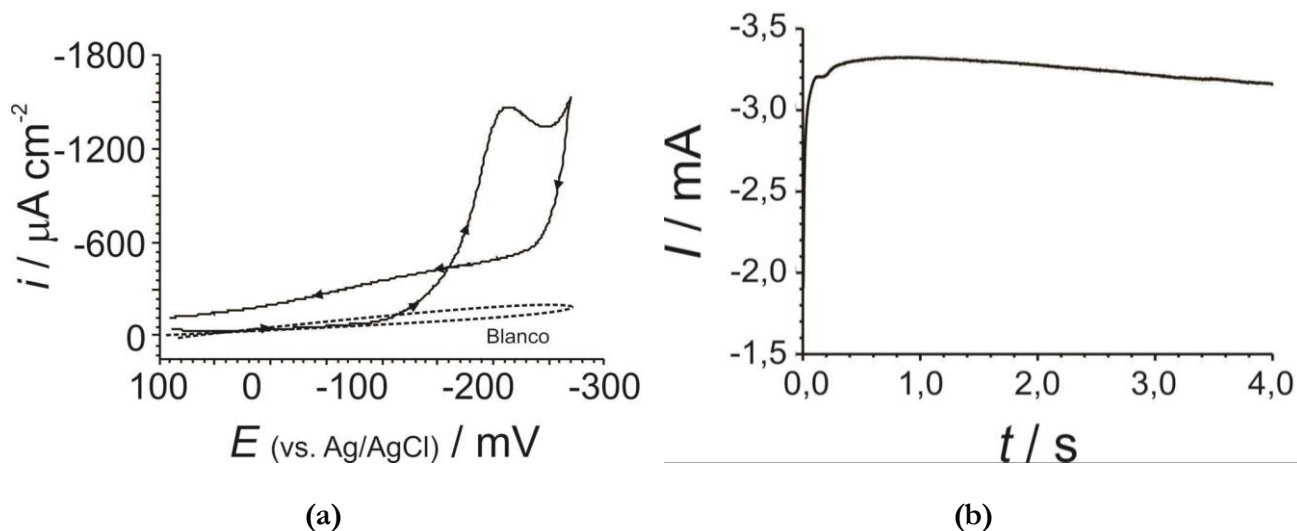


Figura 4.- Deposición de Rh sobre CV a partir de una solución 1 mM de RhCl_3 en HClO_4 0,1 M (a) Voltametría cíclica a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) Cronoamperograma mediante un pulso de potencial a -230 mV vs. Ag/AgCl , aplicado durante 4s.

Se observó un pico de reducción a -214 mV vs. Ag/AgCl correspondiente a la reacción $\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh}^0$, a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La curva de histéresis observada en el barrido inverso, es atribuible a la formación de una nueva fase (proceso de nucleación).

3.3.- Deposición de Ru sobre CV

Se realizó la reducción de rutenio sobre CV a partir de una solución cloruro de rutenio (RuCl_3) 0.5 mM en ácido perclórico 0.1 M. En la figura 5 se observa el voltograma cíclico para la deposición de rutenio sobre carbón vítreo a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ observándose una onda a -305 mV vs. Ag/AgCl . A la velocidad de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ no se definió la onda de reducción. En este caso, la deposición del metal se realizó sólo por voltametría cíclica ya que no se facilitaba la definición de la amplitud del pulso de potencial para la cronoamperometría.

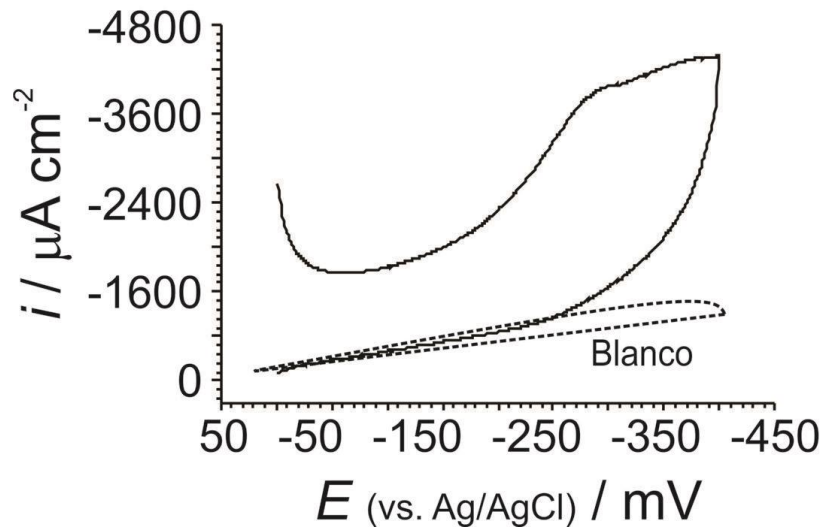


Figura 5.- Voltagrama cíclico de la deposición de rutenio sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de una solución 0,5 mM de RuCl_3 en HClO_4 0.1 M a $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Se encontró que, bajo las condiciones experimentales de este trabajo, era más procedente hacer la codeposición de Pt y Ru sobre el CV en lugar de depositarlos secuencialmente, ya que ambos podían depositarse al potencial encontrado para la reducción del platino ($-600 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$).

3.4.- Deposición simultánea de platino y rutenio sobre CV

Se codepositó platino y rutenio sobre carbón vítreo a partir de una mezcla que consistió en una solución 1 mM de H_2PtCl_6 en una solución 1 mM de RuCl_3 en HClO_4 0,1 M, aplicando un pulso de potencial de amplitud -600 mV durante 4 segundos (figura 6).

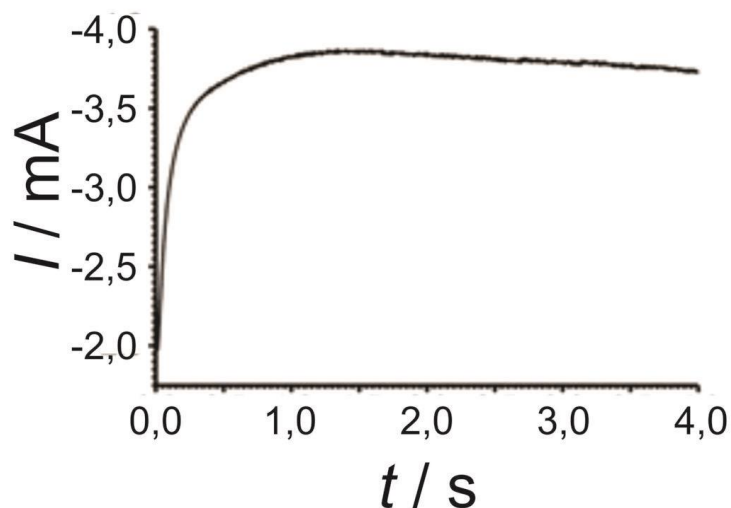


Figura 6.- Cronoamperograma correspondiente a la codeposición de Pt y Ru sobre CV mediante un pulso de potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl durante 4s

El electrodo así modificado se evaluó en la ventana de potencial de $0,0$ mV a $1,0$ mV. La figura 7 muestra la respuesta voltamétrica del electrodo de CV modificado con platino y rutenio codepositados (PtRu/CV) para la oxidación de metanol ($0,5$ M) a 50 mV s⁻¹ en HClO₄ $0,1$ M.

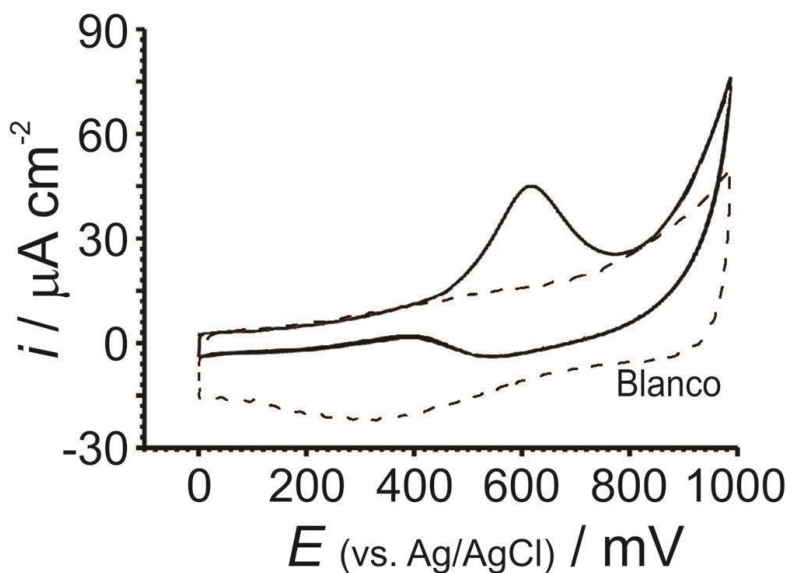


Figura 7.- Voltametría cíclica usando un electrodo de Pt/Ru/CV. Respuesta del electrodo para la oxidación de metanol $0,5$ M en HClO₄ $0,1$ M a 50 mV. s⁻¹

3.5.- Deposición simultánea de platino y rodio sobre CV

Se codepositó platino y rodio sobre carbón vítreo a partir de una mezcla que consistió en una solución de H_2PtCl_6 (1 mM) / RhCl_3 (0,1 mM) a -600 mV vs. Ag/AgCl (Figura 8).

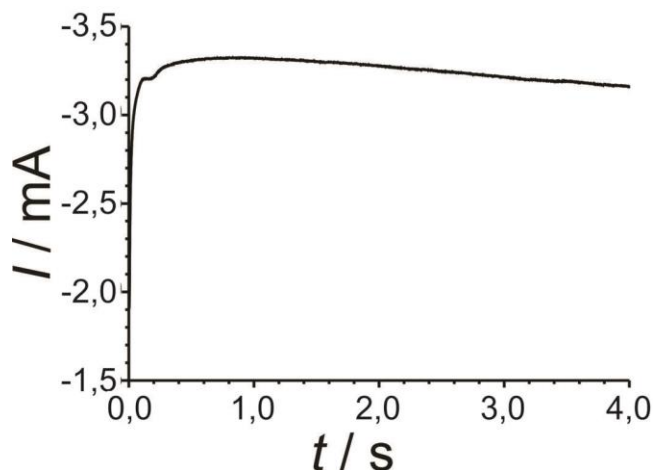


Figura 8.- Cronoamperograma correspondiente a la codeposición de Pt y Rh sobre CV a partir de una solución de H_2PtCl_6 1 mM) y RhCl_3 0,1 mM mediante un pulso de potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl durante 4s.

Se registró la respuesta del electrodo Pt / Rh / CV en una solución de HClO_4 0,1 M en presencia de metanol 0,5 M (Figura 9).

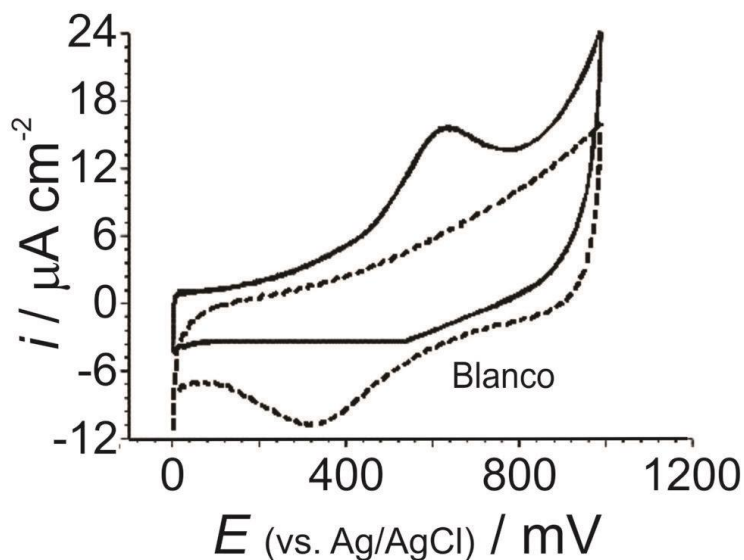


Figura 9.- Voltametría cíclica usando un electrodo de Pt/Rh/CV para la oxidación de metanol 0,5 M en HClO_4 0,1 M a 50 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.6.- Deposición simultánea de platino, rutenio y rodio sobre CV

Los tres metales se codepositaron sobre carbón vítreo mediante la aplicación de -600 mV vs. Ag/AgCl durante 4 s usando soluciones que contenían Pt, Ru y Rh a diferentes proporciones. Se seleccionó la mezcla H_2PtCl_6 (1 mM) / RhCl_3 (0.5 mM) / RuCl_3 (0.5 mM) / HClO_4 (0.1 M) y el Cronoamperograma se muestra en la figura 10.

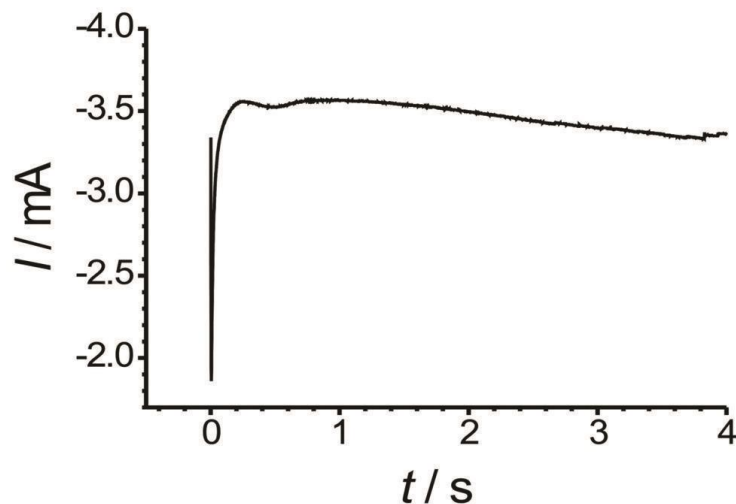


Figura 10.- Cronoamperograma correspondiente a la codeposición de Pt, Ru y Rh sobre CV a partir de una solución H_2PtCl_6 1 mM / RhCl_3 0,5 mM / RuCl_3 0,5 mM / HClO_4 0,1 M mediante un pulso de potencial de -600 mV vs. Ag/AgCl durante 4s.

Se evaluó el electrodo Pt/Rh/Ru/GC en una solución 0,1 M de HClO_4 (figura 11 a) donde se definen muy bien tanto las regiones de adsorción – desorción de hidrógeno como la formación de óxidos y en la oxidación de metanol 0,5 M en HClO_4 (figura 11 b).

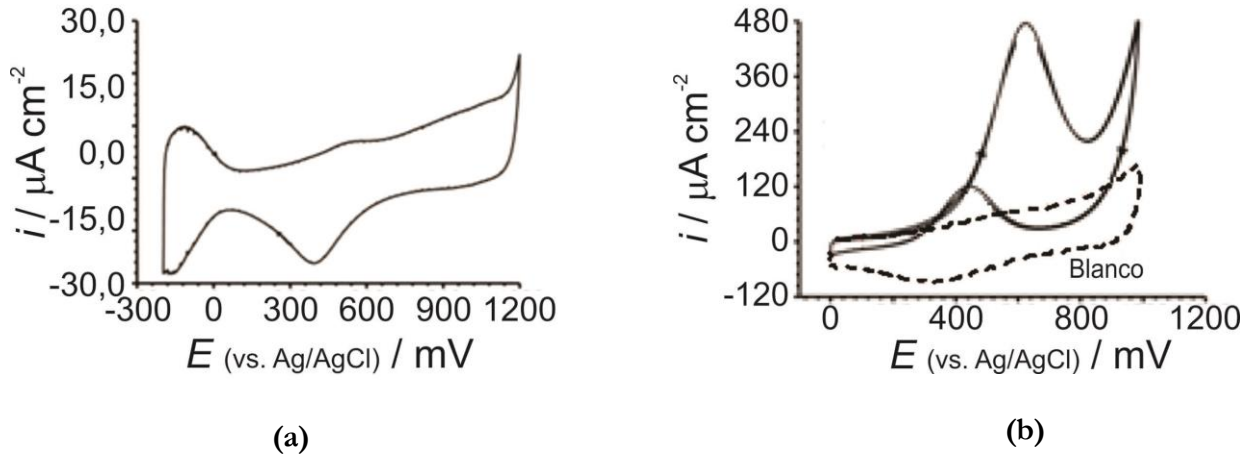


Figura 11.-Voltametría cíclica usando un electrodo de Pt/Rh/Ru/CV (a) Respuesta del electrodo en una solución 0,1 M de HClO₄. A 50 mV.s⁻¹ (b) Respuesta del electrodo para la oxidación de metanol 0,5 M en HClO₄ 0,1 M a 50 mV. s⁻¹

Se puede observar de la figura 11 b que se obtienen mayores densidades de corriente para la oxidación de metanol con este electrodo, en comparación con los anteriores.

3.7.- Análisis de la superficie

Se realizó análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido obteniéndose la imagen mostrada en la figura 12 donde se observa el crecimiento de islas tridimensionales del tipo aleaciones Volmer-Weber (M. Volmer, A. Weber, 1925), con partículas distribuidas uniformemente de tamaño en el intervalo (10 - 30) nm.

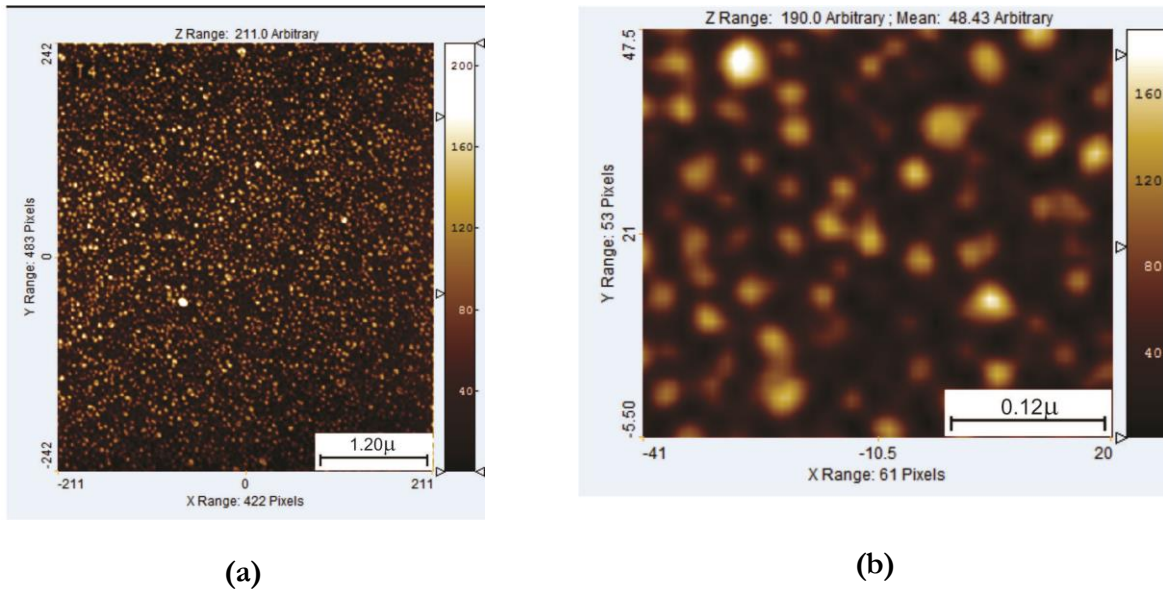


Figura 12.- Microscopía electrónica de barrido del electrodo Pt/Rh/Ru/CV

La figura 13 muestra los histogramas correspondientes al perfil de la altura de las partículas (Figura 13 a) y la rugosidad del depósito (Figura 13 b), resultantes de procesar la micrografía con el programa Scanning Probe Image Processor (SPIP), versión 4.8.3.

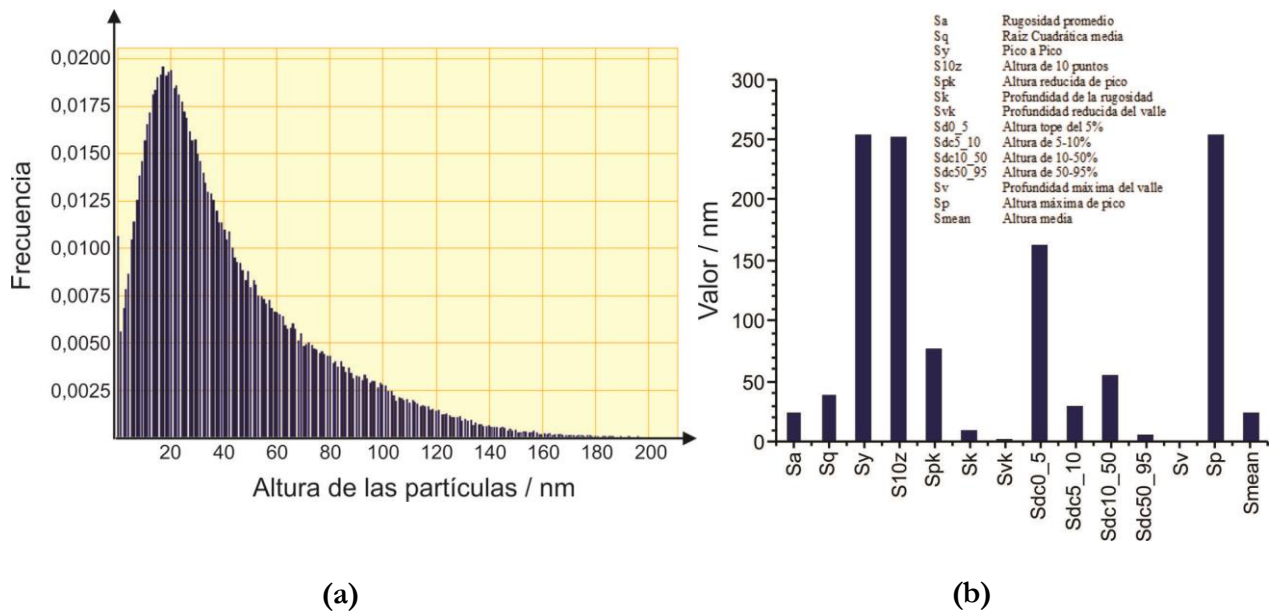


Figura 13.- Histogramas correspondientes al perfil de la altura de las partículas (a) y la rugosidad del depósito (b), resultantes de procesar la micrografía de la figura 12 usando el programa Scanning Probe Image Processor (SPIP), versión 4.8.3.

El espectro de difracción de Rayos X (XRD) muestra un par de señales (Figura 14) características de cristales de platino con configuración cúbica centrada en la cara (fcc) en una aleación de Pt-Ru [11, 12], con un corrimiento hacia valores mayores de 2θ , posiblemente debido a la incorporación del rodio en la aleación.

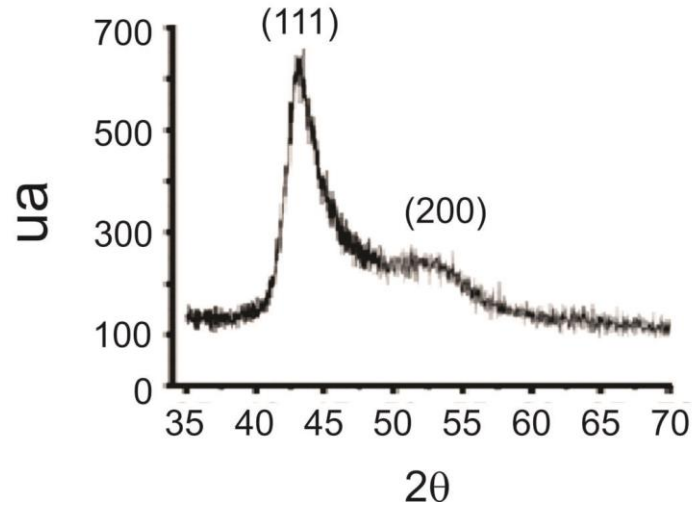


Figura 14.- Espectro de difracción de Rayos X (XRD) del electrodo Pt/Rh/Ru/CV.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), mostrados en la figura 15, confirman la presencia de platino, rutenio y rodio en la superficie electródica, permitiendo así la composición de la misma (Figura 16).

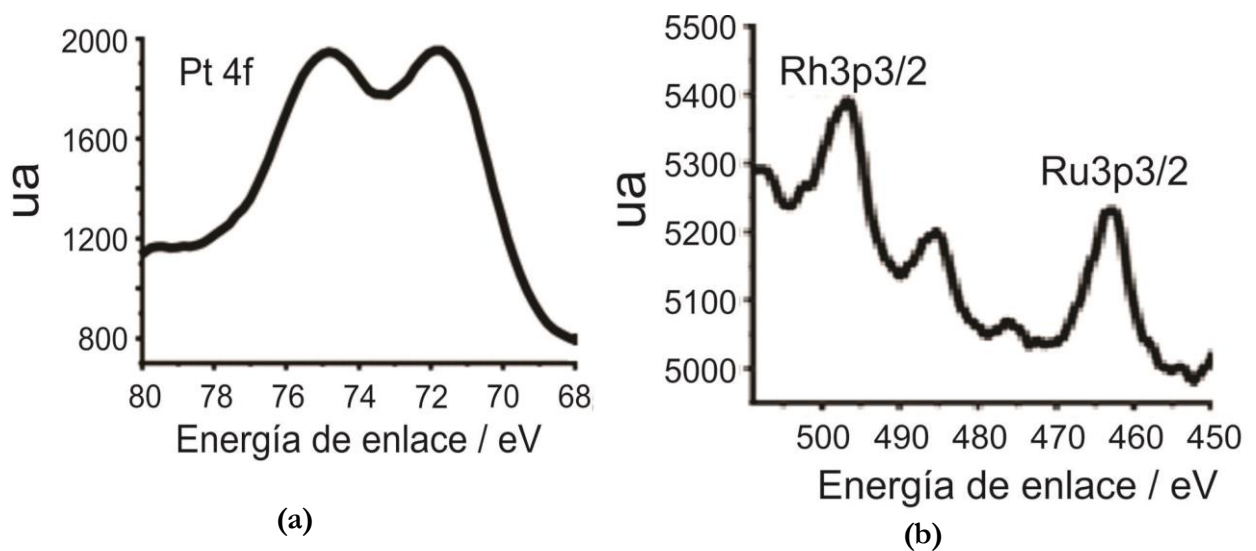


Figura 15.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) del electrodo Pt/Rh/Ru/CV.

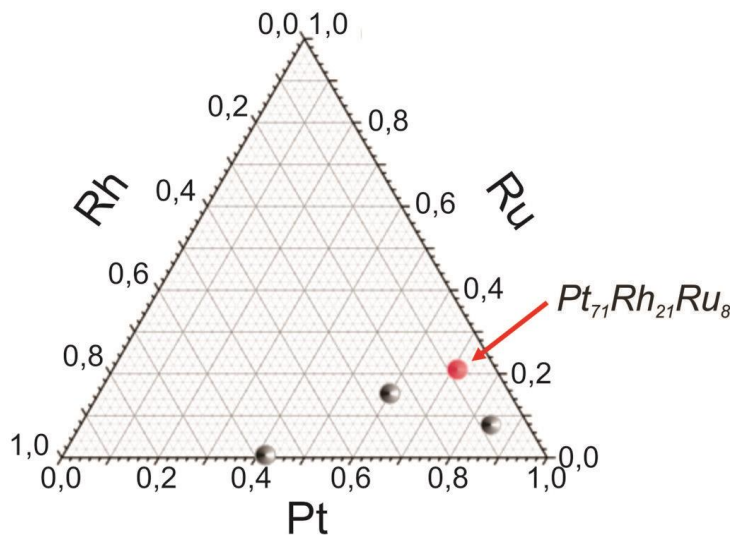


Figura 16.- Composición de las partículas metálicas en la superficie de acuerdo a los resultados obtenidos mediante XPS.

3.8.- Oxidación de metanol

3.8.1.- Oxidación en solución

Se probaron los electrodos modificados por electrodeposición de partículas metálicas sobre el soporte de carbón vítreo y se hizo la comparación de las variaciones en los potenciales de oxidación de metanol y las densidades de corriente, a fin de evaluar la capacidad catalítica y seleccionar el mejor para proponerlo como electrocatalizador para nuestro sistema. La figura 17 muestra las respuestas de esos electrodos.

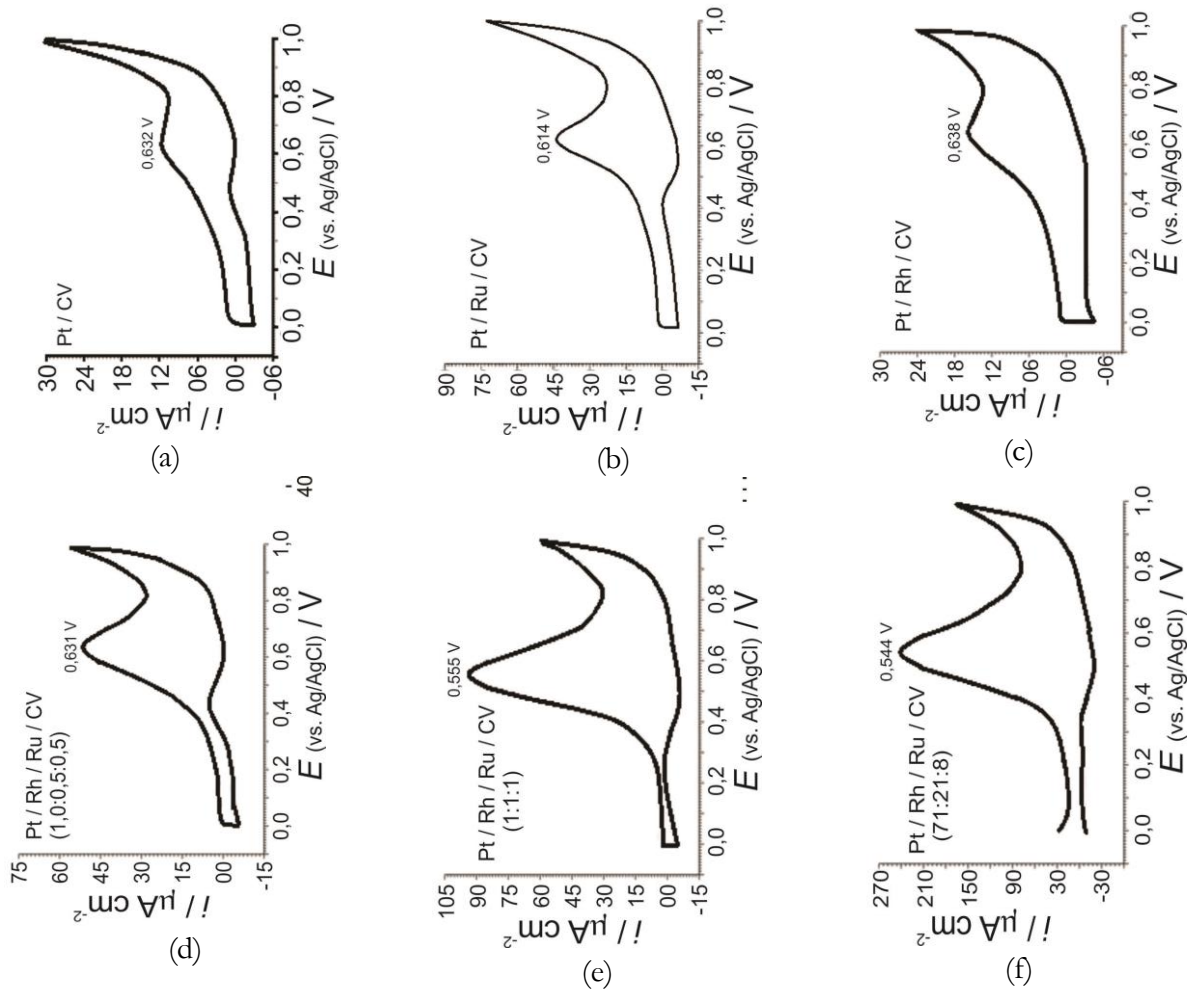


Figura 17.- Respuestas de los diferentes electrodos a la oxidación de metanol 0,1 M (a) Pt/CV, (b) Pt/Ru/CV (c) Pt/Rh/CV (d) Pt/Rh/Ru (1:0,5:0,5)/CV (e) Pt/Rh/Ru (1:1:1)/CV (f) Pt/Rh/Ru (71:21:8)/CV.

Para certificar un material como un mejor electrocatalizador respecto a otro, debe ser capaz de disminuir el valor del potencial de reacción y / o incrementar la densidad de corriente. La figura 18 muestra esta comparación.

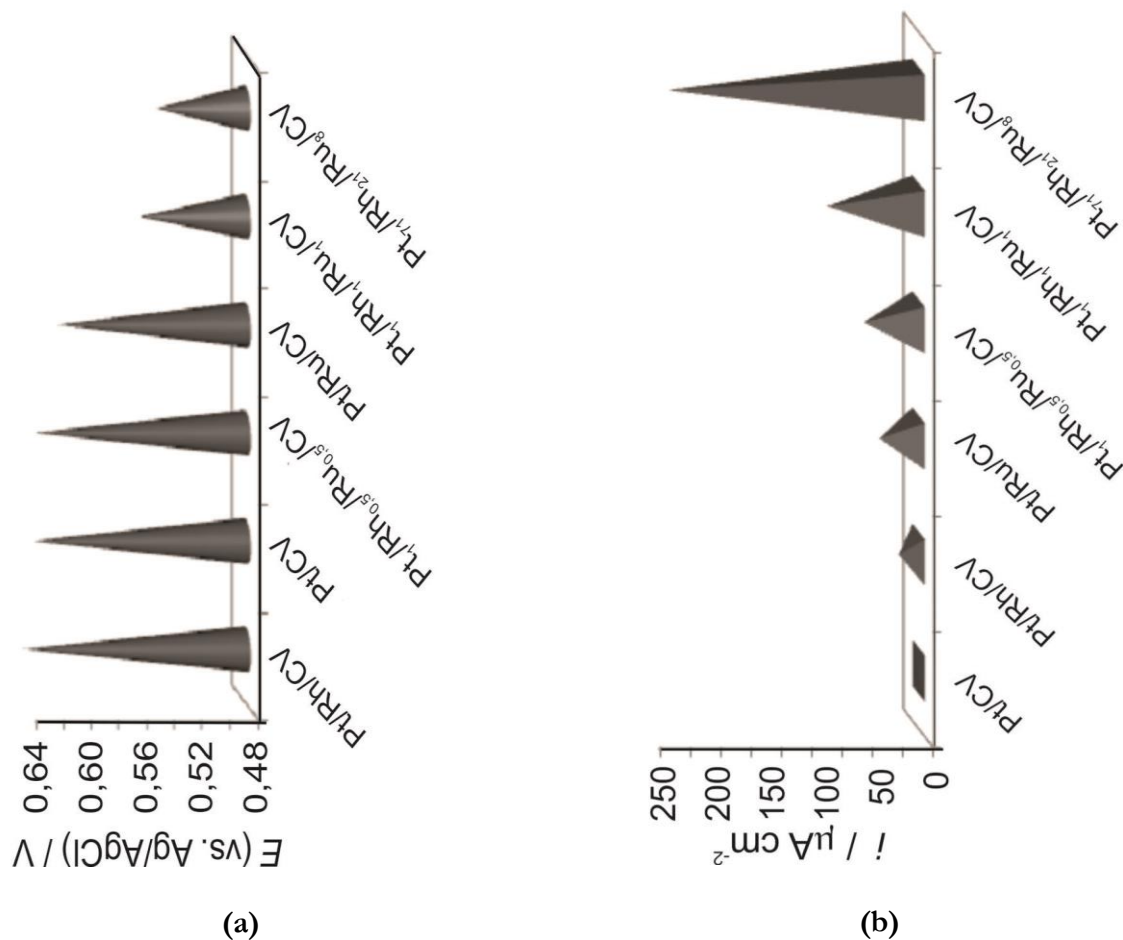


Figura 18.- Variación del potencial (a) y la densidad de corriente (b) con la composición del electrocatalizador.

Se puede deducir entonces, que el electrodo con la composición Pt₇₁/ Rh₂₁/Ru₈/CV ilustrado en la figura 16, resultó ser el mejor catalizador de los materiales estudiados para la electrooxidación del metanol. Se hizo un seguimiento in situ por FTIR de la oxidación del metanol sobre el electrodo Pt₇₁/ Rh₂₁/Ru₈/CV (Figura 19), detectándose la formación de dióxido de carbono como el producto de reacción, mostrando así que hubo oxidación completa. Haciendo una magnificación en el intervalo (2500-2000) cm⁻¹ se pudo también considerar la posibilidad de trazas de CO, el cual es el principal intermediario en la reacción.

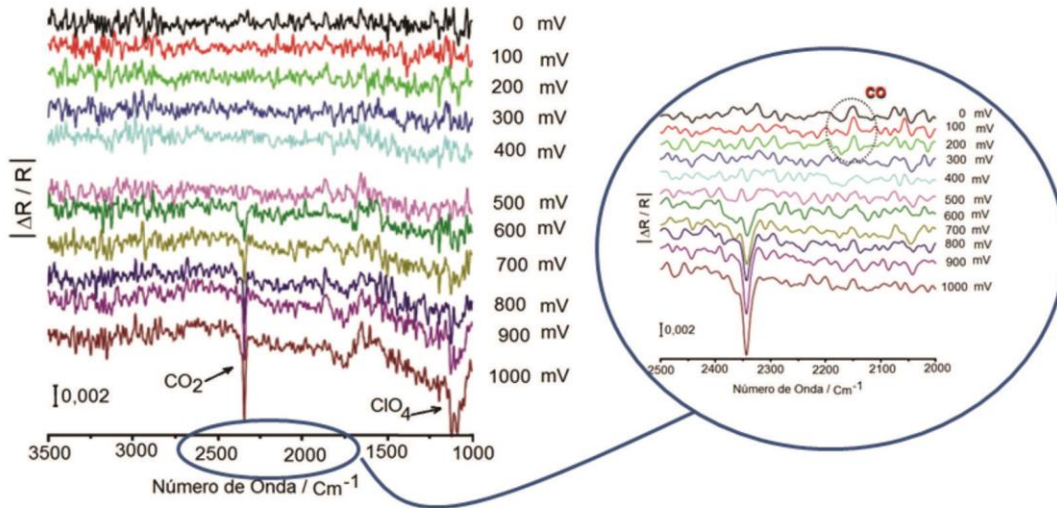


Figura 19.- Espectros FTIR tomados in situ durante la oxidación de metanol sobre el electrodo $\text{Pt}_{71}/\text{Rh}_{21}/\text{Ru}_8/\text{CV}$

3.8.2.- Oxidación de metanol adsorbido

Como la adsorción del metanol es un paso muy importante para el proceso de oxidación, se probó la oxidación del metanol luego de adsorberlo sobre la superficie del electrodo $\text{Pt}_{71}/\text{Rh}_{21}/\text{Ru}_8/\text{CV}$ a un potencial fijo de -1,90 V. Se optimizó el tiempo de adsorción dejando el electrodo a diferentes tiempos y corriendo voltagramas en el medio electrolítico en cada caso, en la ventana de potencial correspondiente a la oxidación del metanol. La figura 20 muestra las densidades de corrientes obtenidas a los diferentes tiempos y se seleccionó 30 s como el valor óptimo.

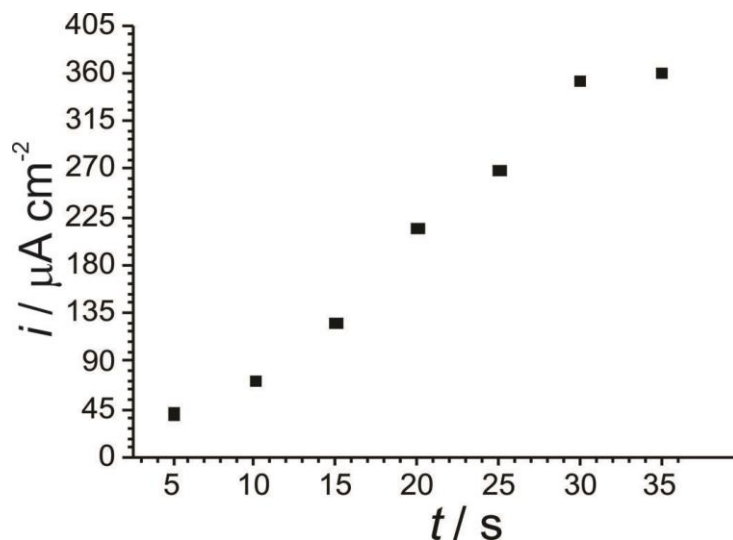


Figura 20.- Gráfica correspondiente a la optimización del tiempo de adsorción de metanol sobre el electrodo Pt₇₁/Rh₂₁/Ru₈/CV previo a la electrólisis.

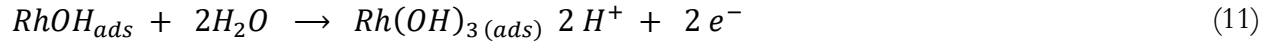
Los voltagramas se corrieron a 100 mV s⁻¹ para evitar la readsorción del metanol, ya que a esa escala de tiempo sólo las especies adsorbidas pueden ser oxidadas cuantitativamente.

4.- Discusión

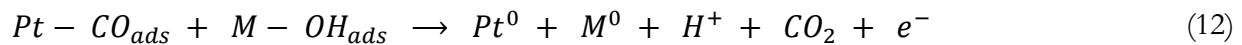
El estudio de nuevas alternativas de energía y el desarrollo de la industria petroquímica aún despierta mucho interés relacionado con la preparación de electrocatalizadores. El metanol como una fuente importante de energía, nos ofrece un campo muy amplio para el estudio de su oxidación catalítica. Una forma de abordar el tema es la preparación de electrodos multicomponentes que pudiesen competir con los electrodos Pt/Ru que se han desarrollado ampliamente, a fin de contribuir a los requerimientos ecológicos de minimizar el impacto ambiental. Es por ello pertinente la preparación de electrodos modificados mediante electrodeposición de micro y nanopartículas que permitan aumentar la actividad catalítica con un consumo mínimo de material.

La etapa determinante de la reacción de oxidación de metanol es:





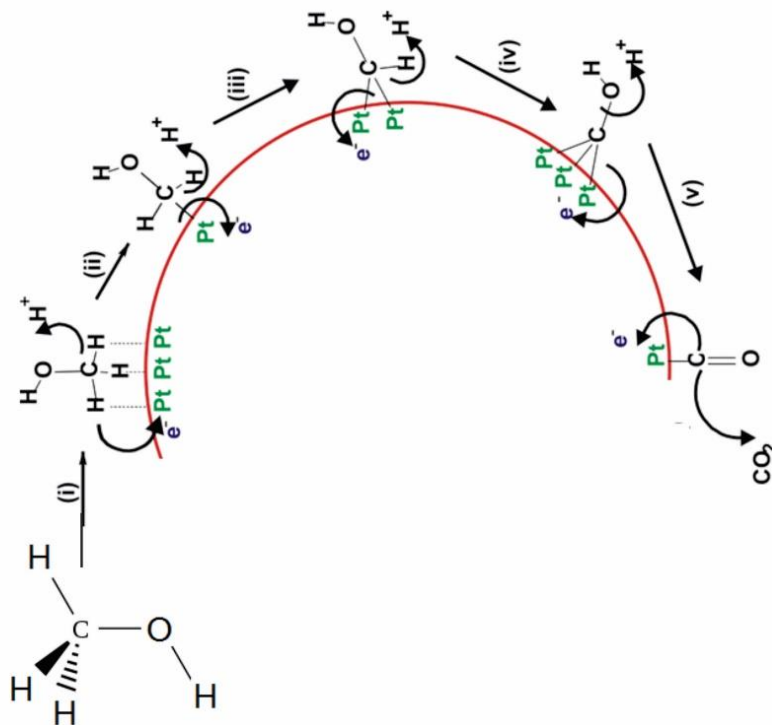
Se puede observar que el Ru y el Rh tienen una mayor habilidad para adsorber agua oxidativamente a potenciales menos positivos comparado con el Pt. Por consiguiente, ellos pueden contribuir con el transporte de oxígeno más efectivamente que el Pt solo. Además, el Rh es más tolerante al CO que los otros dos metales, lo que le hace un buen candidato como componente de un buen electrocatalizador. El rutenio y el rodio tienen una mayor afinidad hacia la adsorción oxidativa de agua, en comparación con el platino, de manera que es más efectiva la transferencia de oxígeno a la especie orgánica en su presencia.



Se puede plantear algunas posibilidades de mecanismo:

4.1.- Mecanismo bifuncional

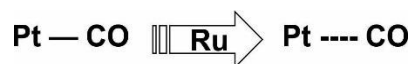
El mecanismo bifuncional involucra una superficie con dos tipos de sitios que tienen diferentes roles en la reacción. En este tipo de mecanismo el platino permite la adsorción del metanol seguida de una emisión secuencial de protones y electrones para generar intermediarios carbonados (Figura 19) tales como CO_{ads} y CHO_{ads} .



En el electrodo Pt/Ru el modelo bifuncional supone que la adición de rutenio provoca la activación de las moléculas de H₂O sobre la superficie para producir Ru-OH_{ads} que posteriormente reaccionarían con las especies intermediarias carbonadas adsorbidas sobre el platino para que proceda la reacción.

4.2.- Mecanismo del efecto ligando

El rutenio modifica la estructura electrónica del platino produciendo un debilitamiento del enlace Pt-CO, minimizando así la energía requerida para oxidar al CO.



La incorporación del rodio refuerza el efecto de la adsorción oxidativa del H₂O en etapas (ecuaciones 10 y 11) a medida que ocurra el consumo de CO.

4.3.- *Mecanismo del efecto del tercer cuerpo*

Sería interesante, para estudios posteriores, considerar este tipo de mecanismo en presencia del rodio.

El efecto del tercer cuerpo es conocido en catálisis heterogénea como un efecto de ensamblaje, basado en el rol de un átomo o adátomo metálico que bloquea algunos sitios de la superficie que pudiesen influir en la ocurrencia de reacciones indeseadas que generen especies que produzcan envenenamiento, o bien que bloquee la adsorción de especies que inhiban la reacción deseada que requiera más de un sitio de adsorción en la superficie. El efecto del tercer cuerpo es operativo para cualquier adsorbato distribuido estadísticamente sobre la superficie, el cual no se desorbe durante la adsorción de especies reaccionantes y de intermediarios de reacción.

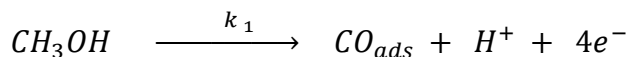
Se pudo preparar electrodos trimetálicos de diferentes composiciones variando las concentraciones iniciales relativas, a un potencial determinado, encontrándose que el electrodo de composición Pt₇₁ Rh₂₁ Ru₈ resultó ser el mejor y fue el usado para los resultados aquí reportados para la oxidación del metanol. Esto indica que estamos en presencia de un proceso más limpio de oxidación en un sistema más orientado, generando menos asociación de especies durante la oxidación, adicionalmente la incorporación de OH_{ads} sobre rodio es considerablemente mayor, lo cual está ciertamente relacionado con la composición superficial del electrodo.

5.- Conclusiones

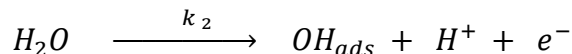
Hemos podido preparar un catalizador con un tamaño de partícula apropiado para la electrooxidación de metanol, ya que tamaños de partícula entre (300 – 500) nm no ofrecen un desempeño óptimo para la oxidación de metanol [13] y por otro lado, partículas de tamaño entre (1,5 – 4) nm podría producir un aumento en el potencial de oxidación del metanol [14]. El catalizador trimetálico mostró un desplazamiento favorable para la oxidación del metanol y un aumento en la densidad de corriente durante su oxidación. La adsorción inducida del metanol sobre el catalizador trimetálico favorece la velocidad de oxidación del metanol.

Se sugiere, para ser confirmado en un estudio posterior, el mecanismo del efecto del *tercer cuerpo con la introducción del rodio y la siguiente secuencia:*

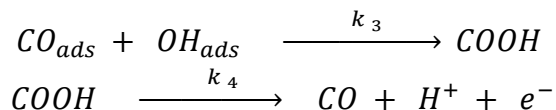
En la superficie de platino:



En la superficie de rutenio:



El CO_{ads} Podría difundir preferencialmente sobre el rodio.



Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de análisis Químico y Estructural de materiales (LAQUEM) y al grupo de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la ULA.

Referencias

- [1] Anindita, R. Awasthi, Madhu y Singh, R.N. (2011) "Preparation of Nanostructured Pd-C-Ru Composite Electrodes for Alcohol Electrooxidations. Part-II: A Study of Methanol Oxidation by Cyclic Voltammetry and Impedance Spectroscopy" *The Open Catalysis Journal* 4, 100-106.
- [2] Dennis Y.C. Leung, Caramanna, G., Maroto-Valer y Mercedes, M. (2014). "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (39) 426 – 443.
- [3] Denis Y. C. Leung y Jin Xuan (2015). "Micro & Nano – Engineering of Fuel Cells". CRC Press. ISBN: 978-0-415-64439-6.
- [4] Iwasita, T. (2002). "Electrocatalysis of methanol oxidation". *Electrochimica Acta* 47, 3663-3674.
- [5] Wieckowski, A. (2009) "Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach" in *The Wiley Series on Electrocatalysis and Electrochemistry*. A. John Wiley & Sons, Inc.
ISBN: 978-0-470-13116-9
- [6] Kwong-Yu Chan y Chi-Ying Vanessa Li Eds. (2014). "Electrochemically Enabled Sustainability - Devices, Materials and Mechanisms for Energy Conversion, CRC Press.
ISBN: 978-1-4665-7543-1
- [7] Papageorgopoulos, D., Keijzer, M. y F. de Bruijn (2002). "The Inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu Carbon Supported 3 Electrocatalysts in the Quest for Improved CO Tolerant PEMFC Anodes" *Electrochim. Acta*. 48, 197 – 204.

- [8] Neto, A. O., Verjullo-Silva, R. W. R., Linardi, M. y Spinacé, E. V. (2009). "Preparation of PtRu/C Electrocatalysts Using Citric Acid as Reducing Agent and OH⁻ ions as Stabilizing Agent for Direct Alcohol Fuel Cell (DAFC)" *Int. J. Electrochem. Sci.*, (4) 954 – 961.
- [9] Dubau, L., Coutanceau, C., Garnier, E., Léger, J-M y Lamy, C. (2003) "Electrooxidation of methanol at platinum–ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors: Atomic composition and temperature effects" *Journal of Applied Electrochemistry*, 3, 5, 419-429.
- [10] Volmer, M. y Weber, A. (1925). "Rate of homogeneous nucleation from the vapor" *Z. Physik. Chem.* 119, 277 – 284.
- [11] Jiang, J. y Kucernak, A. (2003). "Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts: II: CO and methanol on platinum–ruthenium alloy" *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543, (2) 187–199.
- [12] Yáñez, C., Gutiérrez, C. y Ureta, M. (2003). "Electrooxidation of Primary Alcohols on Smooth and Electrodeposited Platinum in Acidic Solution" *J. Electroanal. Chem.* 541, 39-49.
- [13] Dickinson, A., Carrette, L., Collins, J., Friedrich, K. y Stimming, U. (2002). "Preparation of a Pt – Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications". *Electrochim. Acta.* (47) 3733 - 3739.
- [14] Friedrich K., Geysers K., Dickinson A. y Stimming U. (2002). *J. Electroanal. Chem.* (524) 261 – 272.
- [15] Ehab N. El Sawy, Hany A. El-Sayed y Viola I. Birss. (2015). "Clarifying the role of Ru in methanol oxidation at Ru_{core} / Pt_{shell} nanoparticles" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Advance Article DOI: 10.1039/C5CP04634C
- [16] Rodrigues, A., Bergamaski, K. y Nart, F. C. (2003) "Probing *n*-Propanol Electrochemical Oxidation on Bimetallic PtRh Codeposited Electrodes" *J. Electrochem. Soc.* 150(2), E89 – E94.
- [17] Fang, L., Vidal-Iglesias, F. J., Huxter, S. E., Attard, G. A. y Wells, P. B. (2015) "RhPt/graphite catalysts for CO Electrooxidation: Performance of mixed metal and alloyed surfaces" *Surface Science* 631, 258- 268.

Caracterización de Muestras Minerales de Niobio y Tantalio del Sector Los Gallitos del Municipio Cedeño, Estado Bolívar, Venezuela

María G. Amundaraín¹, José L. Prin², Pablo R. Hernández³, Luisa Rojas de Astudillo² y Euclides J. Velazco^{1*}

¹Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis Homogénea. Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente - Núcleo de Sucre, Cumaná, Sucre, 6101, Venezuela

²Laboratorio de Técnicas Instrumentales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Susan Tai", Universidad de Oriente, Cumaná, Sucre, 6101, Venezuela

³Superintendencia Laboratorio Bauxita, CVG Bauxilum Los Pijiguaos, Bolívar, Venezuela

RESUMEN

En esta investigación cinco muestras de concentrado de minerales de columbita y/o tantalita procedentes del municipio Cedeño del estado Bolívar, Venezuela, fueron caracterizadas química, estructural y morfológicamente por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICPAES), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) y Difracción de Rayos X (DRX). De los resultados obtenidos por ICPOES y EDX se confirma que todas las muestras contienen niobio y tantalio, tres de ellas con mayor contenido de tantalio, indicando mayor presencia de tantalita. También, en los minerales se detectaron otros elementos, tales como Ti, Sn, Fe, Pb, Mn, Si, V y Al. Adicionalmente, se corroboró la presencia de niobio y tantalio en todas las muestras, principalmente asociados al titanio, por difracción de rayos X.

Palabras claves: coltan, columbita, tantalita, niobio, tantalio

*Autor de correspondencia: evelazco@udo.edu.ve; (+58)-412-8031621

Characterization of Mineral Samples of Niobium and Tantalum from Sector Los Gallitos of the Municipality Cedeño, Bolívar State, Venezuela

María G. Amundaraín¹, José L. Prin², Pablo R. Hernández³, Luisa Rojas de Astudillo², and Euclides J. Velazco^{1*}

¹Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis Homogénea. Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente - Núcleo de Sucre, Cumaná, Sucre, 6101, Venezuela

²Laboratorio de Técnicas Instrumentales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Susan Tai”, Universidad de Oriente, Cumaná, Sucre, 6101, Venezuela

³Superintendencia Laboratorio Bauxita, CVG Bauxilum Los Pijiguaos, Bolívar, Venezuela

ABSTRACT

In this research five samples of concentrated of columbite and/or tantalite minerals from municipality Cedeño of Bolivar state, Venezuela where characterized chemical, structural and morphologically by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICPAES), Scanning Electronic Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). From the results obtained by ICPAES and EDX it was confirmed that all the samples contain niobium and tantalum, three of them with bigger amount of tantalum, indicating major presence of tantalite. Also, they were detected other elements in the minerals, such as Ti, Sn, Fe, Pb, Mn, Si, V and Al. Additionally, it was confirmed the presence of niobium and tantalum in all the samples, mainly associated to titanium by X-ray diffraction.

Keywords: coltan, columbite, tantalite, niobium, tantalum

* Corresponding author: evelazco@udo.edu.ve; (+58)-412-8031621

1. Introducción

El coltan es una abreviación que refiere a una solución sólida compuesta por los minerales columbita $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6]$ y tantalita $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6]$. Se presenta en la naturaleza como una roca negra o gris azulada. Dependiendo de cuál elemento, Nb o Ta, se encuentre en mayor proporción, se podrá decir que el coltan estará formado predominantemente por columbita o tantalita, respectivamente. Sin embargo, el coltan está también asociado a otras variantes mineralógicas, entre las cuales se encuentran la ferrocolumbita $(\text{FeNb}_2\text{O}_6)$, manganocolumbita $(\text{MnNb}_2\text{O}_6)$, manganotantalita $(\text{MnTa}_2\text{O}_6)$, tapiolita o ferrotantalita $(\text{FeTa}_2\text{O}_6)$ y magnocolumbita $(\text{MgNb}_2\text{O}_6)$, entre otros. Estas variantes de coltan se presentan como minerales de fórmula general AB_2O_6 , donde A puede ser Fe(II), Mn(II) o rara vez Mg(II) y B por Nb(V) o Ta(V), en ocasiones asociado a Ti(IV), W(VI) o Sn(IV) [1]. Variantes más complejas del coltan lo constituyen, por ejemplo, la wodginita $[(\text{Mn},\text{Sn},\text{Fe},\text{Ti},\text{Li})\text{Ta}_2\text{O}_8]$, ixiolita $[(\text{Nb},\text{Ta},\text{Sn},\text{Fe},\text{Mn},\text{Ti})_4\text{O}_8]$, bismutotantalita $[\text{Bi}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4]$, estibiotantalita $[\text{Sb}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4]$ y microlita $[(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Ta}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH},\text{F})]$, entre otros.

Numerosos artículos dan referencia de la cuantificación de estos minerales en yacimientos de diversas partes del mundo, llegándose a encontrar depósitos con variados contenidos de tantalio y niobio, reportándose depósitos que alcanzan hasta un 60% de Ta_2O_5 y un 38% de Nb_2O_5 [2-6].

La explotación del coltan ha sido de mucho interés para los países industrializados, debido a la importancia tecnológica que constituyen el tantalio (Ta) y el niobio (Nb) en la fabricación de componentes en dispositivos electrónicos de uso cotidiano, tales como teléfonos celulares, reproductores MP3, laptops y cámaras digitales, o de uso militar, tales como partes de misiles teledirigidos, lentes de visión nocturna y Sistemas de Posicionamiento Global. En vista de esto, el coltan se presenta como un conjunto de minerales altamente cotizados en los mercados internacionales, llegándose a establecer los precios de la tantalita en unos 123,61 \$/kg durante enero del 2016 [7].

En la actualidad, se estima que las mayores reservas de coltan del mundo (cerca de las tres cuartas partes) se encuentran en África (principalmente en la República Democrática del Congo, Mozambique, seguido de Etiopía, Ruanda, Nigeria y Namibia), esto a pesar de que los mayores productores de tantalio lo conforman principalmente países como Australia, Brasil y Canadá [8]. En el caso de Venezuela, a pesar de que

en el siglo XX se conocía de la existencia de minerales de niobio y tantalio, es a principios del siglo XXI que se da a conocer públicamente la existencia de yacimientos de coltan en los estados Bolívar y Amazonas, al detectarse la explotación ilegal de estos yacimientos y el contrabando de tan importantes minerales hacia el vecino país de Colombia [9]. Las posibilidades de estudio y aprovechamiento de estos yacimientos resultarían en grandes beneficios económicos para la Nación Venezolana.

En 1977, Aarden y Davidson [10] encontraron varias mineralizaciones de niobio y tantalio asociadas con rutilos (rutilo, rutilo tantalífero-niobífero), casiterita, columbita-tantalita y tantalita estañífera, evidenciando así que en el estado Bolívar, Venezuela, específicamente en la zona de estudio (caño Aguamena) existen menas apreciables y aprovechables de Nb y Ta. Por otro lado, en 1985, Tosiani D'Ambrosio y López Eyzaguirre [11] encontraron la presencia de Nb como elemento en la caolinita y la gibbsita recolectada durante su estudio de la distribución de elementos trazas en la bauxita de Los Pijigüaos del estado Bolívar. Éste se encontraba en minerales de titanio sustituyéndolo, concluyendo que es probable que la relación Ti-Nb se deba a la similitud de ambos elementos. Los investigadores sugirieron también el estudio de estos elementos trazas para su aprovechamiento en las soluciones alcalinas o barros rojos, resultantes del proceso Bayer. También fueron confirmados yacimientos de minerales de niobio y tantalio, al igual que de caolín y granito, en un sector del municipio Cedeño del estado Bolívar. Luego, fueron confirmados depósitos de coltan en el cerro Boquerones, en el área metalogénica El Burro [12].

Las manifestaciones de niobio, tantalio y estaño en Venezuela, constituyen las clásicas mineralizaciones asociadas con complejos graníticos y pegmatíticos. Para ser más específico, se sabe que la zona noreste del estado Amazonas y la región suroeste del municipio Cedeño (área El Burro – Aguamena), estado Bolívar, Venezuela, constituyen una de las áreas metalogénicas de estaño, niobio, tantalio, titanio y hierro más importantes del país [13-15].

En función a la importancia del estudio de los depósitos de niobio y tantalio reportados en Venezuela, la presente investigación tuvo por objetivo caracterizar, por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICPAES), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía

de energía dispersiva de rayos X (EDX) y difracción de rayos X (DRX), algunas muestras minerales procedentes del sector Los Gallitos en el municipio Cedeño del estado Bolívar, Venezuela.

2. Método Experimental

2.1. Recolección y procesamiento de muestras

Para la recolección de las muestras se contó con la colaboración de personal de la CVG Bauxilum Los Pijiguaos, quienes proporcionaron el equipo necesario para la realización de los muestreos y el traslado vehicular a la zona en estudio. Muestras de rocas fueron colectadas en el sector Los Gallitos, municipio Cedeño del estado Bolívar, zona en la que se detectó la explotación ilegal del mineral. Las coordenadas de la zona de muestreo corresponden a $+6^{\circ} 9' 38.50''$, $-67^{\circ} 20' 35.17''$ (Figura 1).



Figura 1. Ubicación de la zona de muestreo en el municipio Cedeño, Estado Bolívar, Venezuela.

El proceso de recolección de muestras se realizó de manera aleatoria en dicha área. El lote de rocas obtenidas fueron separadas de acuerdo al aspecto físico que presentaban (forma, textura y color), por lo que se clasificaron en 5 grupos (Figura 2).



Figura 2. Clasificación de las muestras colectadas de acuerdo a su aspecto: (1) Muestra lisas, (2) Muestras con coloración marrón, (3) Muestras claras, (4) Muestras con zonas blancas, (5) Muestras brillantes

2.2. *Espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICPAES)*

Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado. Se pesaron 0,5 g de cada muestra y mezclados con 10 ml de HNO_3 en beakers de 20 ml y dejados en reposo en una campana de extracción por un periodo de 48 horas. Posteriormente, la mezcla fue sometida a digestión por microondas en un digestor marca Milestone, modelo SK-10, durante 25 min a 175°C , con potencia de 1000 V. Luego de las digestiones, las soluciones fueron filtradas y completadas a 25 ml en un balón aforado con agua desionizada. El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado, marca Perkin Elmer Optima 5300 DV. Los residuos que permanecieron sin disolver luego de las digestiones, fueron colectados, lavados con agua desionizada, secados en estufa y reservados para un posterior análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) para determinar el contenido elemental de los mismos.

2.3. *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)*

Las muestras colectadas y los residuos de los tratamientos químicos fueron analizados en un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X, marca Oxford, INCA X-sight, el cual está acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL, JSM-6390, con un tiempo de detección para cada muestra de 1 min y con un voltaje de aceleración de 30 kV, con el cual se realizó el estudio morfológico de las muestras y se obtuvo la relación de elementos constituyentes y el análisis elemental semicuantitativo.

2.4. Difracción de rayos X (DRX)

Muestras seleccionadas de las colectadas en el muestreo fueron analizadas en un difractor Bruker D8 con una radiación $K_{\alpha\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$ a 40 kV y 25 mA, en un rango $2\theta^\circ$ entre 10° y 65° , con un tamaño de paso de $0,05^\circ$ cada 2 segundos.

3. Resultados y Discusión

3.1. Análisis Químico por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado

La extrema resistencia de los minerales de niobio y tantalio, hace que su disolución se lleve a cabo con el ataque con HF o mezclas de HF/HNO₃ [3]. En la presente investigación se ensayó la disolución y caracterización elemental de los minerales de niobio y tantalio colectados sin la utilización de HF. Pudo observarse que, al final del tratamiento químico de las muestras, una significativa cantidad de material residual de las mismas permanecía en la solución sin reaccionar con el ácido. Los resultados obtenidos de los análisis por ICPAES son mostrados en la tabla 1. Se encontraron porcentajes de niobio que no superaron el 3% (muestra 5), estando este elemento en mayor proporción que el tantalio, el cual se detectó en un valor máximo de 1,90% (muestra 3). Un significativo porcentaje de hierro, plomo y titanio fue obtenido para la muestra 2, lo que puede hacer suponer que la muestra sea un mineral (o minerales) de estos elementos asociados al niobio y, posiblemente, el tantalio. Las muestras 3 y 5 mostraron significativos porcentajes de estaño, lo que hace suponer que ambas muestras puedan estar formadas por casiterita (SnO₂), mineral conocido en la región [13].

Tabla 1. Relación porcentual promedio obtenido por ICPAES de los elementos analizados para las muestras colectadas.

Elemento	Muestra (% m/m)				
	1	2	3	4	5
Nb	1,41	1,91	2,90	2,81	3,00
Ta	0,60	0,90	1,90	0,80	1,17
Fe	1,15	11,29	1,57	1,24	0,20
Mn	0,22	2,02	0,01	0,62	0,01
Sn	0,71	0,80	8,04	1,29	7,13
Pb	0,01	9,40	-	0,10	-
Ti	2,82	4,13	0,20	2,62	0,31

3.2. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de MEB típicas obtenidas dan una idea de la topografía de la superficie de las muestras (Figura 3), pudiendo inferir que se trata de una morfología irregular, donde predominan la forma de caras planas y la estructura de acoplamiento en láminas delgadas; esta morfología está directamente relacionada al proceso de formación geológica de la zona, y a la gran variedad de elementos constituyentes de las muestras. En cuanto al tamaño, es muy variable, encontrándonos con tamaños de partículas desde los 10 hasta los 200 μm , aproximadamente. En líneas generales, se puede decir que el 40% de la morfología observada pertenece a la aglomeración de partículas pequeñas, y el 60% a la formación por capas y a la cristalización sólida de partículas más grandes. La diferencia en los tamaños de partículas puede atribuirse al proceso de pulverizado de muestras.

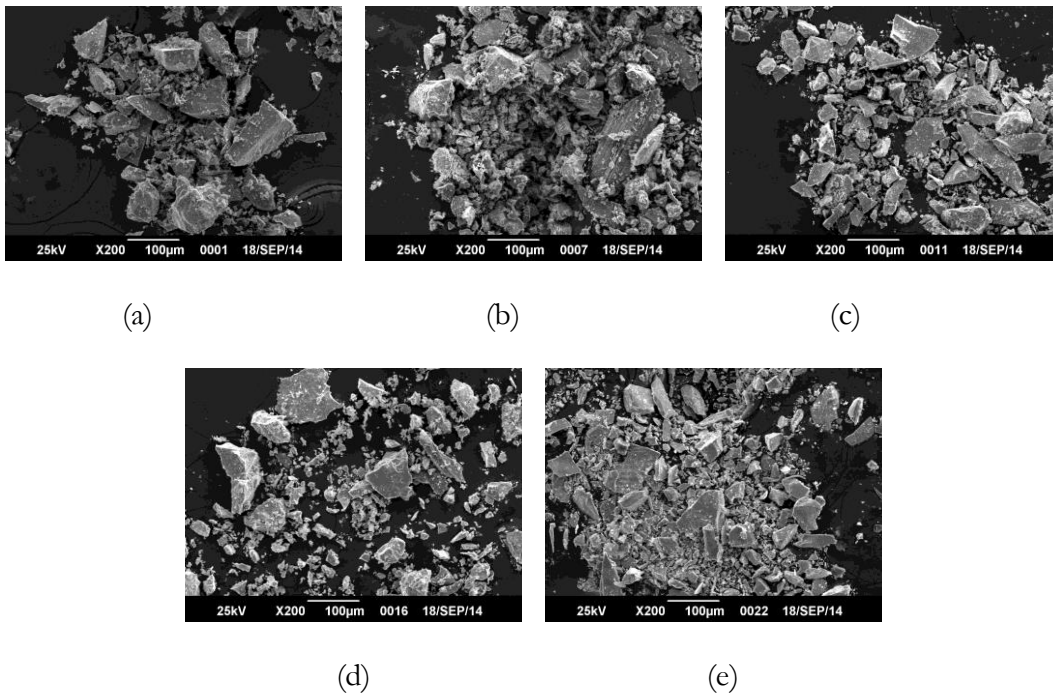


Figura 3. Micrografías de las muestras colectadas en el sector Los Gallitos: (a) muestra 1; (b) muestra 2; (c) muestra 3; (d) muestra 4, y (e) muestra 5.

3.3. *Análisis semicuantitativo por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X*

A partir de los análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, en la Tabla 2 se muestran los porcentajes promedios de tres barridos realizados a cada muestra. Como se muestra en la tabla 2, se detectó la presencia de tantalio y niobio en las 5 muestras estudiadas. En este caso, el tantalio está presente como uno de los metales principales en tres de ellas, con porcentajes entre 22,66 y 29,41%, valores muy por encima de los obtenidos para el niobio, que apenas alcanzó un máximo de 12,81% en una de ellas (Tabla 2, muestras 1, 2 y 4). Adicionalmente, el titanio resultó ser el segundo metal con el mayor porcentaje en las muestras (máximo 23,40% en la muestra 1). Esto hace presumir que el tantalio pueda estar asociado al titanio en un mismo mineral en dichas muestras. Otros metales se encontraron en menor cantidad, tales como el hierro que, aunque prácticamente iguala al titanio en la muestra 2 (16,04% para Fe y 16,80% para Ti), se encontró en poco más del 5% en las muestras 1 y 4; el estaño, con un máximo de 4,79% en la muestra 4 y poco más al 2,50% en las muestras 1 y 2; y el silicio, con un máximo de 5,43% en la muestra 2. Cabe destacar que este elemento no fue detectado en la muestra 4. Los metales minoritarios detectados en estas tres muestras fueron el Mn, V y Al. Curiosamente, solo el plomo fue detectado, en significativo porcentaje (10,38%), en una sola muestra (muestra 2). Las otras dos muestras analizadas (muestras 3 y 5) presentaron un bajo contenido de niobio y tantalio, siendo el niobio el de mayor concentración, con un máximo apenas de poco más del 3% en ambas muestras, inferior al resto de las muestras analizadas. El metal con mayor incidencia en estas dos muestras es el Sn, con porcentajes muy por encima del 40%. Podría intuirse que en estas muestras la casiterita (SnO_2) pueda ser el mineral en mayor proporción. En forma minoritaria se encontraron el Fe, Ti, Si y Al en las muestras 3 y 5.

Tabla 2. Relación porcentual de elementos detectados por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) de las muestras colectadas.

Elemento	Muestra (%)				
	1	2	3	4	5
Nb	7,98	8,94	3,02	12,81	3,51
Ta	23,36	22,66	2,22	29,41	1,67
Fe	5,06	16,04	3,00	5,66	1,73
Mn	0,29	2,94	-	2,15	-
Sn	2,79	2,59	48,14	4,79	54,75
Pb	-	10,38	-	-	-
V	0,26	0,34	-	-	-
Ti	23,40	16,80	1,86	13,53	2,84
Si	2,48	5,43	2,38	-	0,95
O	40,99	51,80	47,79	40,10	42,60
Al	-	1,55	1,67	1,01	-

Los resultados de EDX realizados a los residuos son presentados en la tabla 3. Se puede observar que las muestras 1, 2 y 4 aún mantienen un significativo porcentaje de los elementos niobio y tantalio, equiparables a los detectados por EDX para las muestras originales, salvo algunos elementos que no fueron detectados en los residuos, tales como el vanadio y el plomo, o que no se detectaron en la mayoría de ellos, tales como el Mn o Al. Es evidente que esto es debido a la disolución de los mismos durante la digestión. Para las muestras 3 y 5, el resultado fue un tanto diferente, ya que, a pesar de que el Sn era el metal con mayor porcentaje de presencia en ellas, en los residuos de estas dos muestras no fueron detectados niobio y tantalio, lo que sugiere que ambos elementos fueron disueltos por completo durante el proceso de digestión. La tabla 4 muestra la diferencia entre los valores obtenidos por EDX para las muestras originales y los obtenidos para los residuos. Si comparamos estos valores con los obtenidos por ICPAES (Tabla 1), se observa que los valores se encuentran en el mismo orden de magnitud, con lo que se comprueba la confiabilidad de los resultados con ambas técnicas (ICPAES y EDX). En base a esto, se deduce que la metodología empleada en este trabajo para el tratamiento de las muestras por ICPAES sólo fue efectiva para la disolución de muestras con concentraciones de niobio y tantalio por debajo del 4% en masa. Para una concentración mayor de dichos metales, el procedimiento empleado no fue efectivo.

Tabla 3. Relación porcentual de elementos detectados por EDX para el residuo colectado de las muestras después de las digestiones para los análisis por ICPAES.

Elemento	Muestra (%)				
	1	2	3	4	5
Nb	6,41	6,56	-	9,10	-
Ta	22,66	21,30	-	28,33	-
Fe	3,20	3,76	1,83	4,09	1,53
Mn	-	-	-	1,38	-
Sn	1,97	1,66	39,17	3,34	47,06
Pb	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-
Ti	20,25	12,38	1,59	10,55	2,36
Si	-	3,34	2,07	-	0,84
O	38,96	38,29	46,13	38,64	41,83
Al	-	1,45	-	-	-

Tabla 4. Diferencia de los porcentajes obtenidos por EDX para las muestras originales y los obtenidos para los residuos de las digestiones.

Elemento	Muestra (%)				
	1	2	3	4	5
Nb	1,57	2,38	3,02	3,71	3,51
Ta	0,70	1,36	2,22	1,08	1,67
Fe	1,86	12,28	1,17	1,57	0,20
Mn	0,29	2,94	-	0,77	-
Sn	0,82	0,93	8,97	1,45	7,69
Pb	-	10,38	-	-	-
V	0,26	0,34	-	-	-
Ti	3,15	4,42	0,27	2,98	0,48
Si	2,48	2,09	0,31	-	0,11
O	2,03	13,51	1,66	1,46	0,77
Al	-	0,10	1,67	1,01	-

3.4. *Análisis estructural por difracción de rayos X*

Los análisis por DRX fueron realizados a las muestras colectadas, excepto a la muestra 4, debido a la poca cantidad de que se dispuso de esta muestra. Las Figuras 4 a 8 muestran los difractogramas obtenidos, mientras que en la Tabla 5 se resumen las fases identificadas en cada una de las muestras. Puede observarse, que en las muestras 1 y 2 fueron detectadas diferentes fases de minerales de tantalio asociados a titanio. La presencia de plomo observada por EDX fue comprobada por DRX por la identificación del óxido de niobio

y plomo ($\text{Pb}_{2,44}\text{Nb}_2\text{O}_{7,44}$). No fue detectada ninguna fase asociado al vanadio. Por otro lado, en las muestras 3 y 5 la casiterita (SnO_2) fue identificada como fase mayoritaria, mientras que el rutilo niobiano ($(\text{Ti,Nb,Ta,Fe})\text{O}_2$) correspondió a la fase mineral asociado al contenido de niobio detectado EDX. La asociación de minerales de niobio y/o tantalio con la casiterita es de esperarse. De acuerdo a los resultados por DRX de todas las muestras estudiadas, se encuentra que, en la mayoría de los casos, el niobio y/o tantalio se encuentran formando fases minerales asociadas al titanio (ver Tabla 5), constituyendo una interesante gama de minerales de fase coltan en la zona en estudio del municipio Cedeño del estado Bolívar. Especialmente porque se conoce que esta zona es rica en minerales diversos y que, además, se ha detectado la incidencia de tierras raras en la zona noroeste del estado Bolívar y norte del estado Amazonas [14], por lo que, con estos resultados, se comprueba la riqueza mineralógica de la zona.



Figura 4. Diffractograma de rayos X obtenido para la muestra 1 con su respectiva identificación de fases (■ óxido de tantalio y titanio, ◆ estruverita, ▲ cuarzo, ▨ casiterita, ▼ titanowodginita).

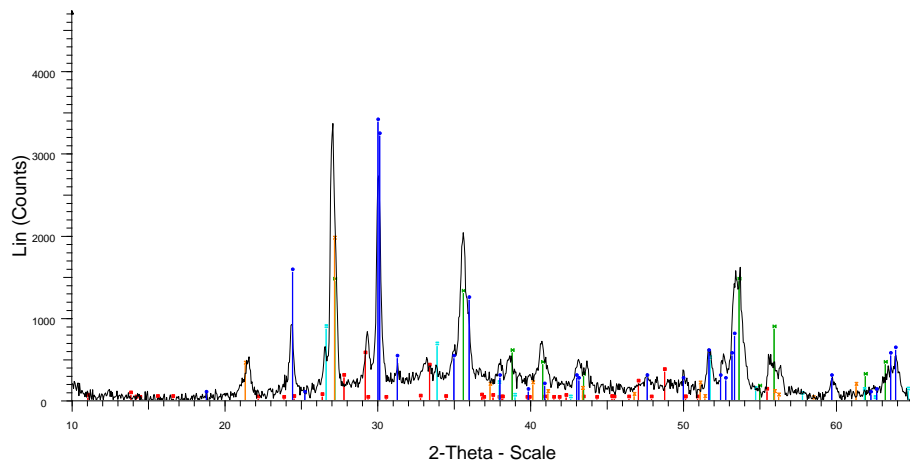


Figura 5. Diffractograma de rayos X obtenido para la muestra 2 con su respectiva identificación de fases (■ óxido de niobio y plomo, ▼ estruverita, = casiterita, ▨ cuarzo, ◆ titanowodginita).

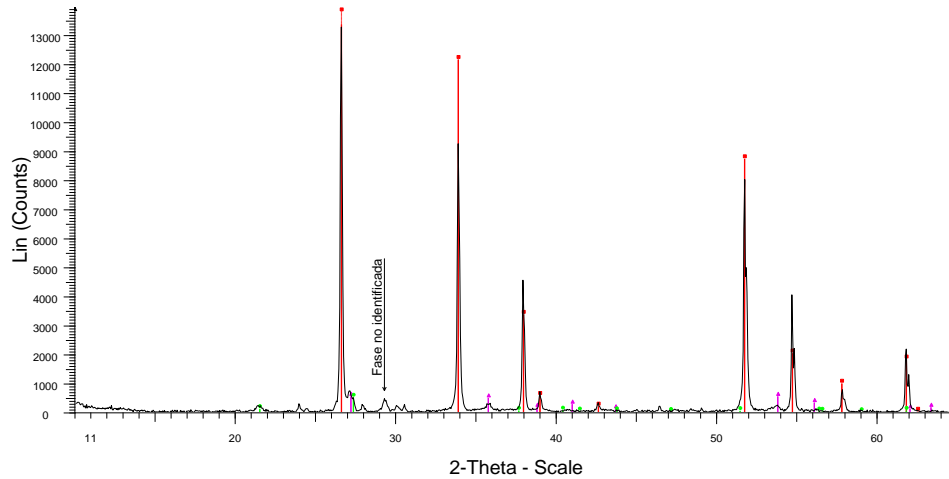


Figura 6. Difractograma de rayos X obtenido para la muestra 3 con su respectiva identificación de fases (■ casiterita, ▲ rutilo niobiano, ◆ cuarzo)

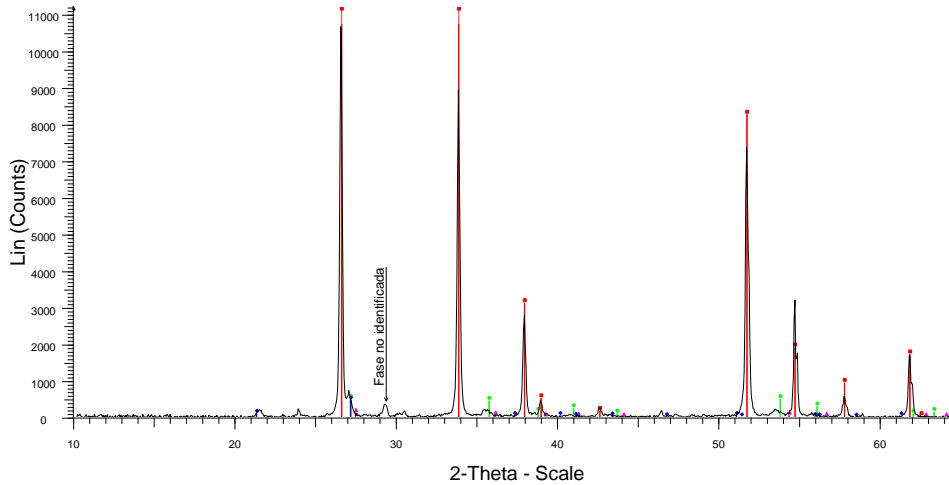


Figura 7. Difractograma de rayos X obtenido para la muestra 5 con su respectiva identificación de fases (■ casiterita, ▲ rutilo, ● rutilo niobiano, ◆ cuarzo).

Tabla 5. Fases minerales identificadas por difracción de rayos X en las muestras estudiadas.

<i>Muestra</i>	<i>Fases identificadas</i>
1	óxido de tantalio y titanio (TiTaO_4), óxido de tantalio y hierro ($\text{Fe}(\text{Fe}_{0,25}\text{Ta}_{0,75})_2\text{O}_6$), ferrocolumbita ($(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})\text{O}_6$), casiterita (SnO_2), cuarzo (SiO_2)
2	estruverita ($(\text{Ti,Ta,Fe})\text{O}_2$), titanowodginita ($\text{MnTiTa}_2\text{O}_8$), óxido de niobio y plomo ($\text{Pb}_{2,44}\text{Nb}_2\text{O}_{7,44}$), casiterita (SnO_2), cuarzo (SiO_2)
3	casiterita (SnO_2), rutilo niobiano ($(\text{Ti,Nb,Ta,Fe})\text{O}_2$), cuarzo (SiO_2)
5	casiterita (SnO_2), rutilo (TiO_2), rutilo niobiano ($(\text{Ti,Nb,Ta,Fe})\text{O}_2$), cuarzo (SiO_2)

4. Conclusiones

Mediante ICPAES y EDX se detectó la presencia de tantalio y niobio en las muestras colectadas en el sector Los Gallitos del municipio Cedeño del estado Bolívar. El análisis semicuantitativo realizados por EDX a las muestras colectadas y los residuos después del tratamiento químico corroboran los resultados obtenidos por ICPAES. Por DRX se detectó la presencia de diversas fases que contienen niobio y/o tantalio en las muestras colectadas, algunas de ellas ligadas a la casiterita formando soluciones sólidas. Muchos de los minerales identificados tienen el tantalio asociado al titanio como fase mayoritaria, mientras que en otras la casiterita esta en mayor proporción. La zona en estudio constituye, en general, una zona con significativa presencia de minerales que contienen niobio y tantalio, así como de otros elementos, tales como el titanio y el estaño, viables para una mayor exploración y explotación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) del Ministerio del Poder Popular de la Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología (MPPEUCT), Venezuela, por el financiamiento de la presente investigación, a través del proyecto PEII N° 2011001105. Al Lcdo. Gleen Rodríguez, del Centro de Microscopía de la Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela por los análisis por MEB-EDX. Al Lcdo. Andrés Mendoza (ALCASA, C.A., Puerto Ordaz, Bolívar, Venezuela), por facilitar los análisis por difracción de rayos X. Al personal de la CVG Bauxilum Los Pijiguaos, Bolívar, Venezuela por el apoyo en los muestreos. En especial a: Lcdo. Jesús Cequea, TSU Simón Dorante (Superintendente de Laboratorio) y TSU Luis E. Álvarez (Asistente de Topografía). Al Tte. Cnel. Andrés Yalastasi (Comandante del 533 Batallón de Infantería de Selva “Teniente Fernando José Cabrera Landaeta”) por el apoyo militar durante los muestreos, en las personas de los Tenientes Domingo Guevara y José N. Armas R.

Referencias

[1]. Augsburger, M. S., Pedregosa, J. C., Sosa, G. M. (2000) “Infrared spectroscopy and X-ray Diffractometry Assessment of Order-disorder in oxide minerals $(\text{Mn/Fe})(\text{Nb/Ta})_2\text{O}_6$ ” *Revista de la Sociedad Química de México*. 44(2): 151 – 154.

- [2]. Obiajunwa, E. B. (2001) "Analysis of some Nigerian solid mineral ores by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy". *Nuclear instruments and Methods in Physics Research B*. 184(3): 437 – 440.
- [3]. Ruiz, M. Del C., Rodríguez, M. H., Perino, E., Olsina, R. A. (2004) "X-ray fluorescence analytical methodology for the determination of Nb, Ta, Fe and Mn extracted in hydrometallurgic processes". *Latin American Applied Research*. 34(1): 23 – 27.
- [4]. Baba, A. A., Adekola, F. A., Dele-Ige, O. I., Bale, R. B. (2007) "Investigation of Dissolution Kinetics of a Nigerian Tantalite Ore in Nitric Acid". *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*. 7(1): 83 – 95.
- [5]. Alhassan, D Y., Tsafe, A. I., Birnin-Yauri, U. A.; Okunola¹, O. J., Yargamji, G. I., Yebpella, G. G., Ndana, M. (2010) "EDXRF analysis of tantalite deposit of Mai-Kabanji, North-western Nigeria". *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. 2(7): 117 – 119.
- [6]. Thomas, R., Davidson, P., Beurlen, H. (2011) "Tantalite-(Mn) from the Borborema Pegmatite Province, northeastern Brazil: conditions of formation and melt and fluid-inclusion constraints on experimental studies". *Mineralium Deposita*. 46(7):749–759.
- [7]. INFOMINE INC. (2016) "Tantalum Prices and Tantalum Price Charts". Canadá. Recuperado de: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/tantalite-ore/>
- [8]. Melcher, F., Sitnikova, M. A., Graupner, T., Martin, N., Oberthür, T., Henjes-Kunst, F., Gäbler, E., Gerdes, A., Brätz, H.; Davis, D. W., Dewaele, S. (2008) "Fingerprinting of conflict minerals: columbite-tantalite ("coltan") ores". *JGA News*. 23:1–13.
- [9]. Ministerio Del Poder Popular Para Las Industrias Básicas Y Minería. "Coltan, el oro azul". Recuperado de: Paréntesis, Análisis y Reflexiones Sectoriales. 4ª Ed. Caracas. 2004.
- [10]. Aarden, H.M., Davidson, M.T. (1977) "Minerales de estaño, niobio, tantalio y titanio en la zona del Caño Aguamena, Estado Bolívar, analizados con microsonda de electrones". En: Recursos minerales (yacimientos metálicos y no metálicos, geoquímica, geofísica prospectiva y sensores remotos) Memorias V Congreso Geológico Venezolano, 1977. Caracas (Venezuela): *Soc. Ven. de Geol.* 5(3):919-940.
- [11]. Tosiani, T.S., Lopez, G. (1985) "Estudio de la distribución de elementos traza Nb, Zr, Th, Ga, Mn y mineralogía, en la bauxita de Los Pijiguaos, Estado Bolívar, Venezuela". En: *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*. Caracas (Venezuela): *Soc. Ven. de Geol.* 6: 4277-4318
- [12]. Bolívar, A., Manrique, A., Salazar, E., Grande, S., Mariño, N. (2012) "Estudio preliminar de los depósitos de tantalita, columbita y casiterita, en el Fundo La Fortuna, al SW del Cerro Boquerones, en el área metalogénica El Burro. Venezuela". IV Simposio Venezolano de Geociencias de Rocas Igneas y Metamórficas. 2011. Caracas (Venezuela): *GEOS*. 42:41-44.
- [13]. Freitas, J. J. (2013) "Depósitos aluviales y vetas de pegmatita con contenido de tantalio y niobio ("coltan") en la región de Aguamena-Parguaza, municipio Cedeño y depósitos de tierras raras asociados a la carbonatita del cerro Impacto, estado Amazonas, Venezuela". *Geomina*; 41(62):159-174.
- [14]. Brooks, W.E., Gray, F. (1993) "Tin-(rare earth element, niobium-tantalum) placers, en Geology and mineral resources assessment of the Venezuelan Guayana Shield". Report N° B 2062. Reporte del U.S. Geological Survey, Corporación Venezolana de Guayana and Técnica Minera. C.A. USA.

[15]. Mariño, N. (2013) “Coltán (Nb y Ta): Ubicación, extracción ilegal y potencial minero, en el municipio Cedeño del Estado Bolívar”. Venezuela: Propuestas. V Simposio Venezolano de Geociencias de Rocas Igneas y Metamórficas. Caracas (Venezuela): *GEOS*. 2013; 45:89-92.

Derivatización Sobre Superficies Metálicas Modificadas

Rosa D. Brito Gómez

Departamento de Ciencias Naturales, Universidad Interamericana de Puerto Rico,
Recinto Metropolitano, P.O. Box 191293, San Juan, PR 00919-1293.

RESUMEN

Este artículo presenta algunas reacciones de derivatización sobre superficies metálicas previamente modificadas. Este tipo de sistema ha sido de mucho interés en las últimas décadas, debido al control de las reacciones logradas y a sus potenciales aplicaciones en diferentes áreas tales como biosensores, electrónica de biomoléculas y sensores electroquímicos. Su importancia se ha atribuido en gran medida a su disposición ordenada inherente y propiedades controlables, en la formación de monocapas autoensambladas (Self-assembled monolayers, SAMs, por sus siglas en inglés). Los SAMs se pueden formar por quimisorción de moléculas orgánicas que contienen grupos como tioles, disulfuros, aminas, ácidos carboxílicos o silanos, en las superficies deseadas y pueden ser utilizados para fabricar dispositivos electrónicos biomoleculares. Los métodos para el desarrollo de estas superficies son críticos y pueden incluir: a) La inserción de un adsorbato funcional en un sitio de defecto en un SAMs preformado; y b) Transformación de un SAMs con grupos funcionales expuestos en otro por cualquier reacción química o adsorción de otro material. La formación de SAMs y la derivatización de las moléculas que modifican las superficies metálicas, es uno de los sistemas más importantes para el estudio de las contribuciones de la estructura y composición molecular a las propiedades macroscópicas de los materiales. Estos sistemas proporcionan superficies orgánicas con estructuras y propiedades variadas. Poder controlar sus dimensiones y propiedades, puede hacer posible la comprensión de los fundamentos de muchos fenómenos naturales que se producen en el entorno. Por otra parte, las propiedades dependientes de los grupos terminales pueden ser manipulados fácilmente por diversas composiciones químicas que los hacen compatibles para aplicaciones deseadas.

Palabras claves: Derivatización, Superficies Metálicas, SAMs

Derivatization on Modified Metallic Surfaces

Rosa D. Brito Gómez

Department of Natural Science, Interamerican University of Puerto Rico,
Metropolitan Campus, P.O. Box 191293, San Juan, PR 00919-1293.

ABSTRACT

This article presents some derivatization reactions on metal surfaces previously modified. This type of system has been much interest in recent decades, due to the control of the reactions achieved and their potential applications in different areas such as biosensors, biomolecular electronics, and electrochemical sensors. Its importance has been attributed largely to their orderly arrangement and controllable properties inherent in the formation of self-assembled monolayers (SAMs). SAMs can be formed by chemisorption of organic molecules containing groups as thiols, disulfides, amines, carboxylic acids or silanes, in the desired surfaces and can be used to manufacture electronic devices biomolecular. Methods for developing these surfaces are critical and may include: a) the insertion of a functional adsorbate in a defect site in a preformed SAMs; and b) transformation of SAMs with functional groups exposed on another by any chemical reaction or adsorption of other material. The formation of SAMs and derivatization of molecules that modify the metallic surfaces is one of the most important contributions to study of the structure and molecular composition macroscopic properties of the material systems. These systems provide structures and organic surfaces with various properties. To control their dimensions and properties, you can enable understanding of many natural phenomena that occur in the environment. Moreover, dependent properties of the end groups can be easily manipulated by various chemical compositions, making them compatible for desired applications.

Keywords: Derivatization, metallic surfaces, SAMs

1. Introducción

Los SAMs son ensamblajes moleculares formados por la adsorción espontánea de surfactantes activos sobre una superficie sólida. Esta técnica provee una ruta elegante para la preparación de ensamblajes orgánicos bien definidos sobre superficies sólidas [1]. Estas monocapas son formadas debido a la interacción específica entre un grupo funcional terminal y la superficie. Esta interface es preparada típicamente sobre una superficie metálica noble, la cual tiene el potencial para actuar como un electrodo para la transducción de reconocimiento del evento; produciendo así un sensor electroquímico [2]. Muchos de estos sistemas de monocapas tienen propiedades y estructuras características y encuentran aplicaciones en las áreas de adhesión, corrosión, lubricación, biocompatibilidad y catálisis [3]. Las moléculas o ligandos que forman SAMs tienen una funcionalidad química o “headgroups” que presenta una afinidad específica por el sustrato; en muchos casos, los “headgroups” también tienen una alta afinidad por la superficie y desplaza cualquier material orgánico adsorbido en ella. Existe un gran número de “headgroups” que se enlazan a metales específicos, óxidos de metales y semiconductores. Los SAMs más estudiados ampliamente son aquellos derivados de la adsorción de alcanotioles sobre oro (Au) [4-9], plata (Ag) [9-11], cobre (Cu) [9], paladio (Pd) [12, 13], platino (Pt) [14] y mercurio (Hg) [15]. La alta afinidad de los tioles por las superficies de metales nobles y acuñados hace posible generar superficies orgánicas bien definidas con funcionalidades químicas útiles y altamente alterables que aparecen en la interfaz expuesta [16]. El Oro es el metal que presenta las mejores características para la adsorción de tioles [17]. Primero, el oro es un metal relativamente inerte: no forma un óxido estable sobre la superficie y resiste la contaminación atmosférica. Segundo, el oro presenta una interacción específica y fuerte con el azufre que permite la formación de monocapas en presencia de otros grupos funcionales. Tercero, se ha demostrado que alcanotioles de cadena larga forman monocapas densas líquida-cristalina o cristalina, sobre oro. Estas características han llevado a amplios estudios de monocapas autoensambladas de tiol en oro.

Entre las características específicas de las monocapas de tiol sobre oro existen [18]:

1. Presencia del grupo funcional orgánico deseado en la interfaz vacío/monocapa autoensamblada.
2. Baja densidad de poros o defectos en la película.
3. Espesor de película uniforme.

4. Orientación uniforme promedio de las moléculas constituyentes.
5. Ordenamiento lateral y la estructura interna de la celda unitaria de la monocapa.

Tabla 1. Algunas Propiedades de SAMs de tioles sobre Au, Tiol/Au. (Adaptado de la referencia [18]).

Fortaleza del enlace Tiol-Au	-44 kcal/mol
Súper redes de grupos de cabeza S sobre Au (111)	$(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$
Distancia de vecino más cercano S-S	4,99 Å
Ángulo de inclinación de los ejes de la cadena de metileno a la superficie normal	$\sim 25\text{-}30^\circ$
Ángulo de torsión del plano C-C-C desde el plano que contiene los ejes de la cadena y la superficie normal	$\sim 52^\circ$
Temperatura a la que se produce un desorden de cadena significativo	$\sim 380\text{ K}$
Temperatura a la que una monocapa de tiolato C22 se descompone o desorbe de la superficie	$\sim 500\text{ K}$

El protocolo más común para preparación de SAMs sobre oro, plata, paladio, mercurio y otros materiales es la inmersión de un sustrato recién preparado y limpio dentro de una solución etanólica diluida del tiol ($\sim 1\text{-}10\text{ mM}$) por $\sim 12\text{-}18\text{ h}$ a temperatura ambiente (Figura 1). Este proceso es usado ampliamente y se origina a partir de los primeros estudios de SAMs. También de los detalles experimentales donde existía una combinación de estudios diseñados para optimizar la reproducibilidad de los SAMs producido y la conveniencia de los mismos [18]. Una cobertura densa de adsorbatos se obtienen rápidamente a partir de soluciones milimolares (de milisegundos a minutos), pero un proceso de reorganización lenta requiere tiempos del orden de horas para maximizar la densidad de las moléculas y minimizar los defectos en el SAMs.

Hay, sin embargo, una serie de factores experimentales que pueden afectar a la estructura del SAM resultante y la velocidad de formación: disolvente, temperatura, concentración del adsorbato, el tiempo de inmersión, la pureza del adsorbato, la concentración de oxígeno en solución, la limpieza de la sustrato, y longitud de la cadena.

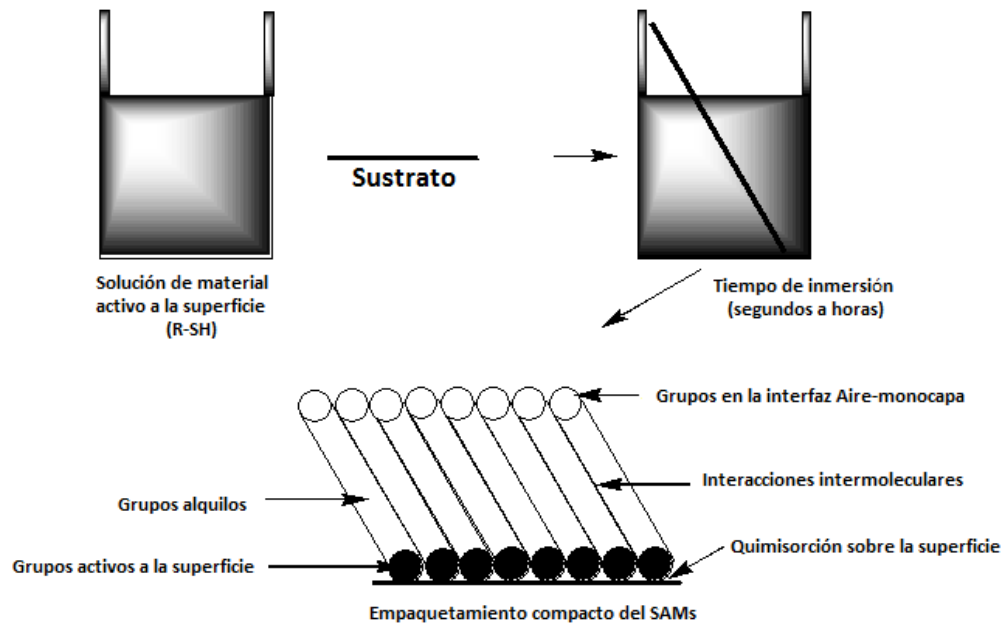


Figura 1. Diagrama esquemático que representa la formación de “Self-assembled Monolayers” por inmersión simple de un sustrato en una solución de un material activo a la superficie. (Adaptado de la referencia [1]).

2. Derivatización de “Self-Assembled Monolayers” después de su formación sobre una superficie metálica.

Monocapas autoensambladas orgánicas son de gran importancia en la tecnología de superficie ya que la presencia de moléculas enlazadas químicamente rinden las propiedades de una interfaz completamente diferente en comparación con aquellas que están sin modificar [19, 20]. SAMs se forman típicamente por la exposición de sustratos sólidos a moléculas anfifílicas con grupos químicos que presentan fuertes afinidades por el sustrato. Por ejemplo, alcanotioles se adsorben espontáneamente a partir de soluciones sobre la superficie de oro, plata, platino y cobre. El oro es el metal más utilizado debido a que no forma una capa de

óxido estable en condiciones ambientales y potencialmente proporciona un método reproducible, conveniente y robusto con el cual se pueden incorporar funcionalidades en la superficie de una manera química y físicamente bien definida. Numerosos estudios han tratado en la última década con SAMs de 1-alcanotioles formadas en superficies de oro por adsorción a partir de una solución. Dichas capas, compuestas de moléculas con 10 o más átomos de carbono por cadenas de alquilo, son muy ordenados y densamente empaquetados [1, 18]. Además de los 1-alcanotioles, los 1-alcanotioles ω -sustituido, de fórmula $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, donde X es, por ejemplo, un átomo de halógeno, o un hidroxilo, amino, ácido carboxílico, éster, o grupo nitrilo, también se han empleado, así como monocapas mixtas de 1-alcanotioles con diferentes sustituyentes terminales [16]. Los grupos terminales funcionales así introducidos cambian la reactividad química y las propiedades humectantes de las superficies [21]. En consecuencia, las superficies de oro funcionalizadas con 1-alcanotioles ω -sustituidos se han utilizado como modelo para muchas reacciones superficiales [22-24]. Las ventajas de SAMs incluyen su facilidad de preparación, la estabilidad y la posibilidad de introducir diferentes funcionalidades químicas. La incorporación de la funcionalidad química apropiada con un poco de control de nivel molecular en las monocapas altamente ordenadas permite la preparación de superficies con propiedades hechas a la medida [2]. Otras ventajas de los SAMs es el hecho de su integración como un elemento de reconocimiento biológico para el desarrollo de biosensores [25, 26]. Para la fabricación de un biosensor [27-31], la inmovilización de una biomolécula en una superficie de un SAM es una preocupación importante. Los SAMs para aplicaciones de biosensores se pueden modificar mediante la adopción de muchas otras estrategias.

Existen grupos funcionales pequeños, tales como $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$, que a menudo son adecuados y se utilizan para estudios de propiedades relevantes a tales como humectabilidad [32, 33], fricción [34], adhesión [35] y resistencia a la corrosión [36]. Sin embargo, los métodos para la derivatización de los SAMs después de su formación son críticos para el desarrollo de superficies que presenten moléculas y complejos ligando grandes necesarios para la biología y la bioquímica. La síntesis de tioles funcionalizados es generalmente laboriosa y difícil, incluso para moléculas simples, y para SAMs que comprenden alcanotioles unidos a un péptido, proteína, carbohidratos u otras biomoléculas, la síntesis puede proporcionar un gran desafío. En la

década de 1970 y a principios de 1980 se estableció un precedente en relación con las estrategias adoptadas para derivatizar los SAMs después de su formación sobre los electrodos utilizados para la electroquímica [37] y en los materiales en fase sólida utilizados para la cromatografía [38]. Algunos de los métodos desarrollados para derivatización de SAMs, tales como, la formación del enlace amida y la adsorción no específica de polímeros, siguen siendo importantes técnicas para la modificación de SAMs.

Hay un número importante de reacciones que se han utilizado para modificar las superficies expuestas de SAMs, formados a partir de tioles. Estas reacciones han sido publicadas por Love y colaboradores [39], e involucran las siguientes:

2.1 *Reacciones que proveen una estrategia para acoplamiento covalente sobre SAMs*

El desarrollo de arreglos de ADN de cadena sencilla se ha convertido en el centro de interés en investigaciones biológicas. Esto, debido a las aplicaciones convencionales en la secuenciación del genoma y el diagnóstico de la enfermedad, así como también más ejemplos emergentes nuevos, tales como combinatoria de drogas y el descubrimiento de reacción [40]. Muchas reacciones tradicionales para lograr el acoplamiento de oligonucleótidos a la superficie del SAMs son basadas en la inmovilización a través de reacciones nucleofílicas-electrofilicas [41]. Desafortunadamente, esta estrategia es susceptible a reacciones secundarias, por ejemplo, con grupos amino en los nucleótidos o de moléculas pequeñas contaminantes inherentes a la síntesis de oligonucleótidos [42]. Además, electrófilos reactivos populares, tales como ésteres de N-hidroxisuccinimida, son propensos a la hidrólisis antes y durante la reacción de acoplamiento, lo cual reduce los rendimientos de acoplamiento y puede hacer que los rendimientos sean irreproducibles [43]. La detección exacta y reproducible de oligonucleótidos depende de la precisión y la reproducibilidad con la que la superficie puede ser funcionalizada. Estas reacciones incluyen sustitución nucleofílica, esterificación, acilación y adición nucleofílica.

2.1.1 *Reacciones directas con grupos funcionales expuestos*

Los grupos funcionales terminales expuestos en la superficie de un SAMs, sumergidos en una solución de ligandos pueden reaccionar directamente con las moléculas presentes en solución, en condiciones

de reacción apropiadas. Muchas técnicas de inmovilización directa han sido adaptadas a partir de métodos para la inmovilización de ADN, polipéptidos, y proteínas en las superficies de vidrio. Mrksich y colaboradores [44] han demostrado que SAMs presentando grupos funcionales maleimida reaccionan, con un buen rendimiento, con ligandos biológicamente activos, tales como péptidos y carbohidratos que tienen tioles.

El proceso de intercambio de disulfuro-tiol es otro método usado para unir un tiol modificado con ADN [45], péptidos [46], carbohidratos [47] a SAMs en oro. La modificación de un SAM usando proceso de intercambio tiene la capacidad para crear una superficie con propiedades deseadas y generar monocapas mixtas [48]. La unión de biomoléculas se puede hacer usando directamente procesos de intercambio o mediante modificación de una superficie a través de intercambio con una molécula reactiva que reacciona adicionalmente con una biomolécula. El intercambio puede ser facilitado por la exposición de un SAM en solución de otro tiol o disulfuro. La tasa de sustitución del alcanotiolato depende de una serie de parámetros tales como la longitud de la cadena, la rugosidad del sustrato y la afinidad del sustrato hacia las moléculas que forman SAMs. El proceso de intercambio parece ocurrir más fácilmente que el desplazamiento de los tioles en la superficie. El volumen estérico de las biomoléculas de tiol modificado puede obstaculizar su transporte a sitios de defecto en la superficie.

La metátesis de olefinas es un método versátil para la formación de enlaces carbono-carbono en condiciones suaves de reacción y se ha ido convirtiendo en un jugador cada vez más importante en este campo. Amplia atención se ha documentado para la metátesis de olefinas, en particular en los últimos 20 años. Una amplia investigación en este campo ha dado lugar a descubrimientos fructíferos en catalizadores más eficientes y nuevas aplicaciones. Varias clases de metátesis de olefinas incluyendo metátesis de cierre de anillo (RCM), polimerización por metátesis por apertura del anillo (ROMP) y metátesis de enino (EM) se han convertido en los métodos de rutina fiables y utilizados ampliamente en los ámbitos académicos e industriales [49]. Por otro lado, la metátesis cruzada de olefinas (CM) representa un área poco estudiada. Los bajos rendimientos y el alcance de reacción impredecible hacen a muchos químicos reacios a incorporar CM en un plan de síntesis compleja. De hecho, cuestiones como la estereoselectividad del alquino y la selectividad del

producto cruzado asociado con CM son inevitables desafíos dictados por el mecanismo único de metátesis de olefinas [50].

La metátesis cruzada de olefina catalizada con Rutenio es un método versátil para la formación de enlaces carbono-carbono en condiciones de reacción suaves [51]. Este método ha ofrecido una estrategia versátil para funcionalización en solución química con condiciones suaves de reacción y una alta compatibilidad en grupos funcionales. Ungkyu y colaboradores [52] estudiaron la reactividad de monocapas autoensambladas terminadas en vinilo de undeca-10-eno-1-tiol en oro hacia la CM de olefina. Los grupos vinilo en el SAMs se convirtieron con éxito en grupos carbonilos α,β -insaturados por CM con ácido acrílico, acrilato de metilo, y acrilamida, y la CM se confirmó por espectroscopia FT-IR, XPS, y medición del ángulo de contacto. Estos resultados muestran que varios grupos funcionales útiles pueden ser introducidos en un SAM sobre oro (y otras superficies sólidas) por CM de olefina y sugiere una alternativa a la síntesis de moléculas deseadas en solución. Por otra parte, Lee y colaboradores [53] informaron de la metátesis de enino en el plano y posteriores reacciones de Diels-Alder en SAMs terminados en grupos vinilo y acetilenilo en oro. Después de la formación de los SAMs de vinilo y tioles que contienen grupos de acetileno, la metátesis enino en el plano de los grupos vinilo y acetilenilo, que lleva a la formación de 1,3-dieno, se logró en el SAMs, y reacciones de Diels-Alder a continuación, se llevaron a cabo con éxito con tetracianoetileno, anhídrido maleico, y maleimida. Las reacciones se confirmaron por espectroscopía FT-IR, espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, y espectrometría de masas de iones secundarios-tiempo-de-vuelo. La metátesis enino en el plano de desarrollada en este documento ofrecería una plataforma versátil para la funcionalización de superficies con las condiciones de reacción suaves y una alta compatibilidad en grupos funcionales.

2.1.2 Reacciones intermediarias para la activación de superficies

Muchas reacciones permiten la funcionalización de superficies modificadas con SAMs. Estas reacciones envuelven la formación de un reactivo intermediario, el cual es acoplado finalmente a un ligando. Uno de los métodos desarrollado y más ampliamente aplicable para modificar SAMs, es la formación de enlaces amidas a través de un intermediario anhídrido [54]. En este método, un SAM terminado con grupos de ácidos carboxílicos es deshidratado con anhídrido trifluoroacético para producir un intermediario

anhídrido. La exposición de esta superficie activada a compuestos de amina genera enlaces de amida. Tres factores hacen a esta reacción muy útil para la funcionalización de las superficies: 1) la simplicidad y la rapidez del método, 2) el gran número de ligandos organometálicos y orgánicos que contienen amina que están disponibles comercialmente o que se pueden sintetizar fácilmente y 3) el alto rendimiento normalmente observado para la reacción de acoplamiento.

Haciendo uso de este tipo de reacciones, Brito y colaboradores [55] demostraron la funcionalización de superficies de platino con moléculas conteniendo grupos aminos. En este caso, ellos modificaron superficies de platino con ácido 3-mercaptopropiónico (3-MPA) y ácido 16-mercaptohexadecanoico (16-MHDA) usando el proceso de Self-Assembled Monolayers. Luego, las superficies modificadas o SAMs fueron derivatizadas con el compuesto 3-aminopropiltrimetoxisilano (3-APS) (ver Figura 3).

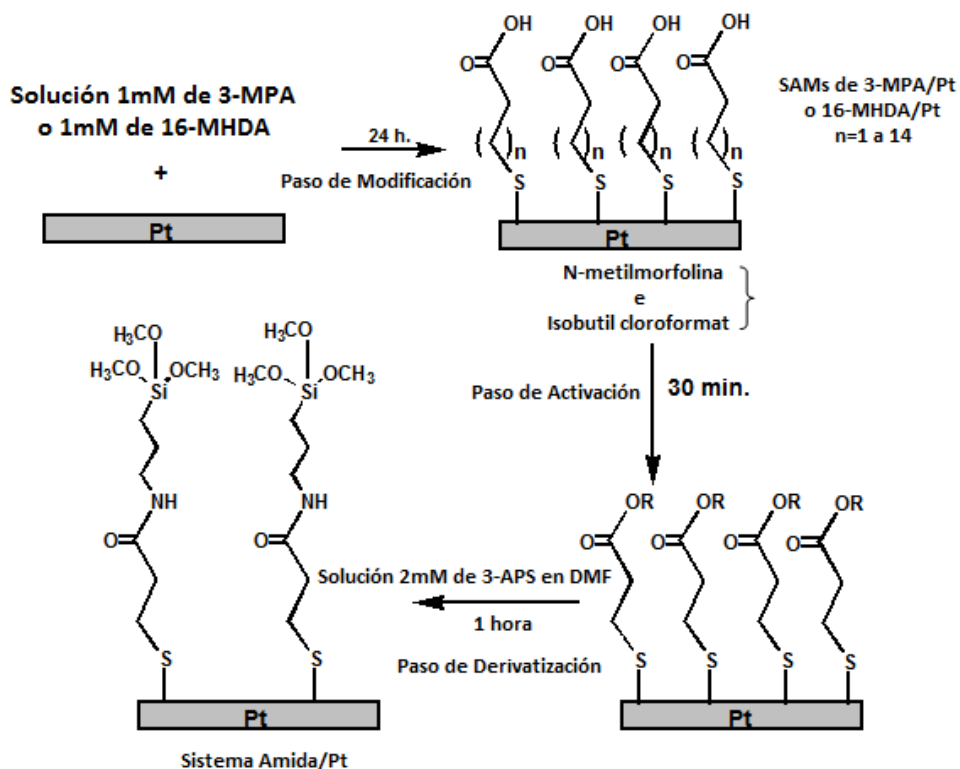
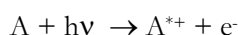


Figura 2. Representación esquemática, paso a paso, de los procesos de modificación y derivatización de superficies de Platino.

La caracterización de estos procesos de derivatización se llevó a cabo usando técnicas de análisis de superficies, tales como, Espectroscopia del Fotoelectrón de rayos-X e Infrarrojo con Transformada de Fourier (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, y Fourier Transformed Infrared, FT-IR, por sus siglas en inglés, respectivamente). También la técnica de Voltametría Cíclica (Cyclic Voltammetry, CV, por sus siglas en inglés) fue usada para caracterizar las superficies derivatizadas.

XPS se ha utilizado ampliamente para estudiar la composición de tioles autoensamblados. Esta técnica también llamada Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico o Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA, por sus siglas en inglés) consiste en colocar la muestra en una cámara de alto vacío e irradiarla con fotones. Para ESCA, la fuente de fotones está en el rango de energía de rayos X. Esto hace que los electrones cerca del núcleo sean expulsados en el vacío. Estos electrones emitidos se separan posteriormente de acuerdo con la energía y se cuentan. La energía de los fotoelectrones se relaciona con el medio ambiente atómico y molecular del que se derivan. El número de electrones emitidos es relacionada con la concentración del átomo de emisión de la muestra [56]. El experimento básico ESCA se ilustra en la figura 2. En esta figura, las líneas inferiores representan los niveles de energía E_b , E_b' , E_b'' de una capa interna de un elemento. Las líneas horizontales superiores son la representación de los niveles de energía de los electrones de valencia. Cuando una muestra es irradiada con un haz de rayos-X monocromática de energía $h\nu$, un electrón de la capa interna es desplazado [57].

Este proceso se describe por la reacción



donde A podría ser un átomo, un ion o una molécula y A^{*+} es la misma especie después de ser excitada e ionizado por el haz de rayos- X de energía $h\nu$.

Si la energía cinética E_k del electrón expulsado, e^{-} , se mide, la energía de enlace E_b de este electrón será

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad \text{Ec. 1}$$

donde w es la función de trabajo, una constante que corrige E_b por el medio ambiente electrostático en el que se produce el fotoelectrón.

Las energías de enlace son específicas para los niveles cercanos al núcleo y la información obtenida cuando una muestra es analizada por XPS es útil para estudios cualitativos y cuantitativos o análisis elemental. Los valores de algunos elementos se muestran en la Tabla 2; el punto de referencia para las energías de enlace es la de carbono 1s en polietileno, que es 285.0 eV.

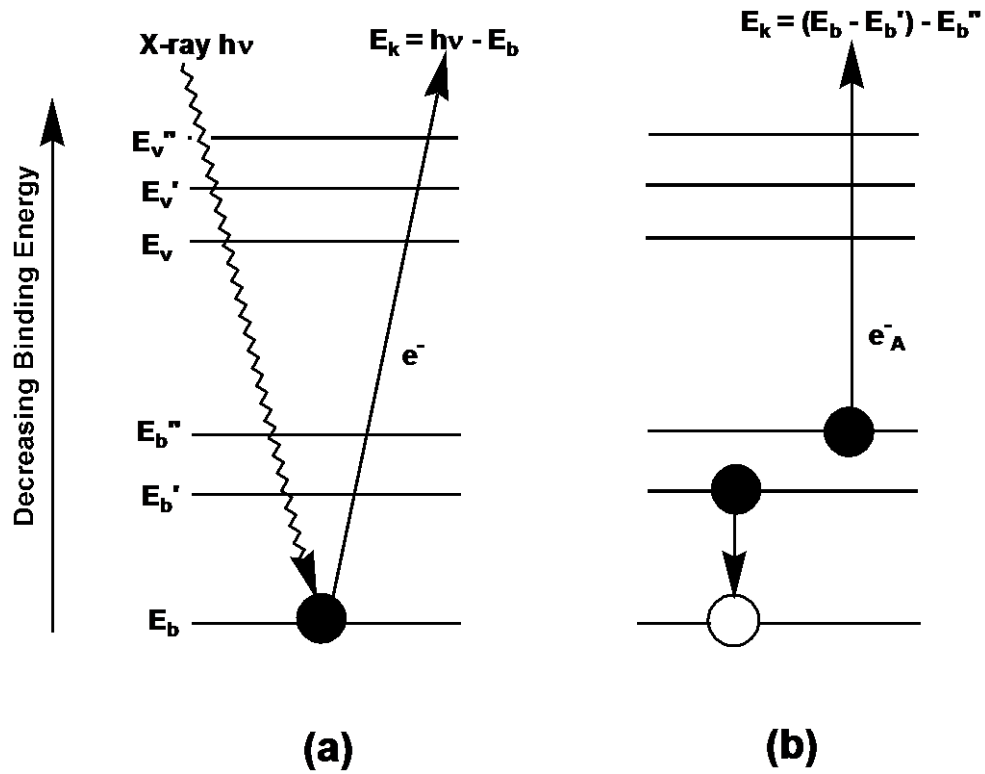


Figura 3. Diagramas esquemáticos de los procesos de (a) Espectroscopía del electrón de rayos-X (XPS) y (b) Espectroscopía del electrón Auger (AES). (Adaptado de la referencia [58]).

Tabla 2. Energías de Enlaces y Sensitvidades atómicas relativas.

Elemento	Nivel básico cerca del núcleo	E_b (eV)	Sensitvidad Atómica Relativa
C	1s	285	0,25
O	1s	530	0,66
F	1s	690	1,00
Na	1s	1072	2,30
Al	2p	73	0,18
Si	2p	102	0,27
Ti	2p	459	1,80
Fe	2p	707	3,00
Cu	2p	932	6,30
Zn	2p	1021	4,80
Sn	3d	485	4,30

Los autores llevaron a cabo medidas de XPS para estudiar la composición de los SAMs de 3-MPA/Pt y 16-MHDA/Pt que fueron derivatizados con un compuesto amino. En la Figura 4 se presentan los espectros de XPS de las superficies de platino derivatizadas químicamente: amida (3-MPA)/Pt (Figura 4a) y amida(16-MHDA)/Pt (Figura 4b). Para ambas superficies, el pico de energía de enlace para N1s aparece a 399.9 eV. Esta observación indica la presencia de enlaces de amida sobre la superficie de platino derivatizada. Otro indicio de que los procesos de derivatización toman lugar sobre las superficies de platino modificadas es la detección de los picos de energías de enlaces de Si (2s y 2p).

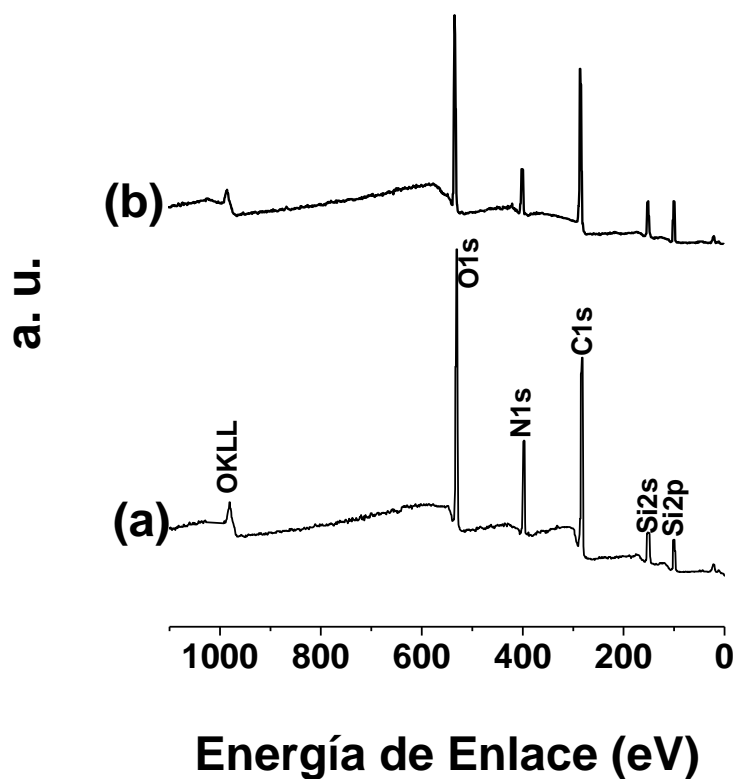


Figura 4. Espectros de XPS de barrido amplio para los sistemas de electrodos (a) amida (3-MPA)/Pt y (b) amida (16-MHDA)/Pt.

Espectroscopia Infrarrojo (FT-IR) fue otra herramienta útil para el estudio de los procesos de transformación química sobre las superficies de platino. Las Figuras 5 y 6 muestran los espectros de Reflectancia Especular de los SAMs de 3-MPA/Pt y 16-MHDA/Pt, antes (Figura 5a y Figura 6a) y después (Figura 5b y Figura 6b) de ser derivatizados con 3-APS, respectivamente. Después del tratamiento de los sistemas de 3-MPA/Pt y 16-MHDA/Pt con 3-APS, es observado que el estiramiento del grupo C=O del ácido carboxílico a 1697 y 1693 cm^{-1} (Figura 5a and Figura 6a), respectivamente, fueron convertidos en bandas de absorción a 1565 cm^{-1} (Figura 5b y Figure 6b), respectivamente. Estas bandas a 1565 cm^{-1} pueden ser asignadas a la banda amida II. Otra evidencia de estas transformaciones fue la aparición de bandas de absorción a 1152 y 1052 cm^{-1} (Figura 5b) y a 1154 y 1049 cm^{-1} (Figura 6b), correspondientes a los estiramientos Si-OCH₃. Las evidencias mostradas por la técnica de FT-IR es indicativo de las

transformaciones químicas llevadas a cabo sobre las superficies de 3-MPA/Pt y 16-MHDA/Pt. Por otra parte, la formación de la amida y la desaparición de los grupos carboxilo en los espectros de FT-IR sugieren que las conversiones de los grupos terminales proceden con buenos rendimientos [Error! Bookmark not defined.].

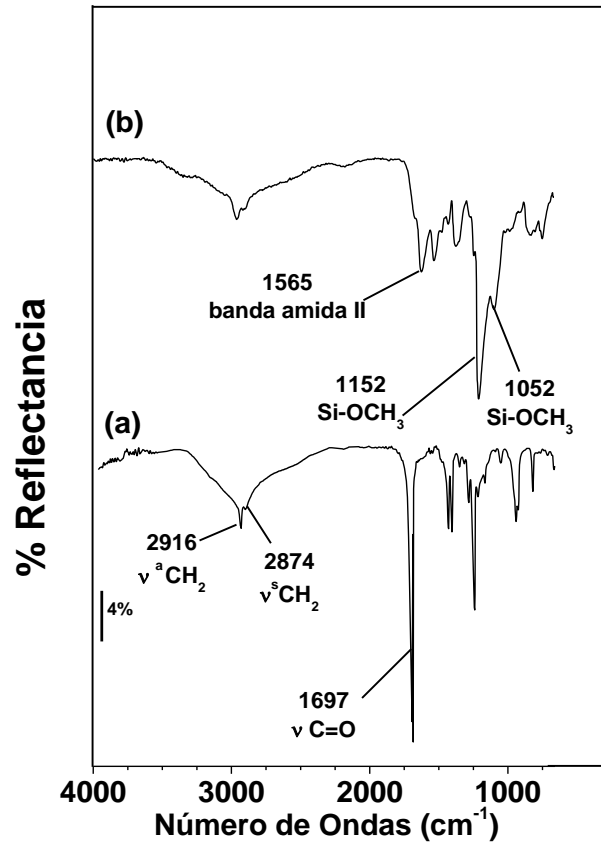


Figura 5. Espectro FT-IR de los sistemas de electrodos (a) 3-MPA/Pt y (b) amida(3-MPA)/Pt medidos por Reflectancia Especular.

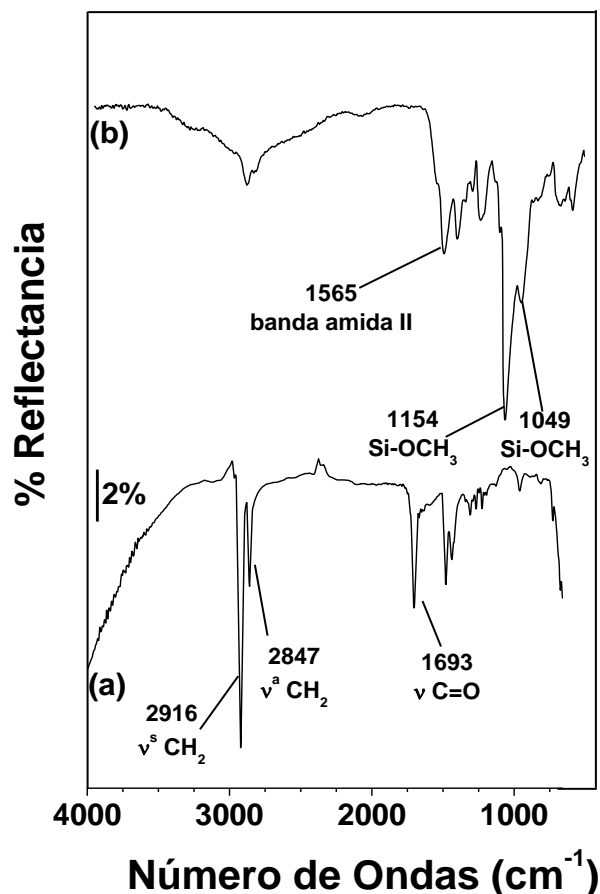


Figura 6. Espectros FT-IR de los sistemas de electrodos (a) 16-MHDA/Pt y (b) amida (16-MHDA)/Pt medidos por Reflectancia Especular.

La caracterización electroquímica de la superficie de platino derivatizada puede revelar la presencia de una cobertura completa del electrodo. Un estudio de voltametría cíclica se realizó utilizando una especie activa redox en solución. Los electrodos de disco de Pt, limpios y derivatizados, se caracterizaron por voltametría cíclica (CV) utilizando una solución 2,5 mM de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, como la pareja activa redox, en 0,1 M de KCl. El CV observado en la figura 7b corresponde al voltamograma de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en el electrodo de platino derivatizados o sistema amida(3-MPA)/Pt. Este es similar al Voltamograma, para la misma especie activa, en un electrodo de disco de platino limpio (Figura 7a). Las corrientes de pico están claramente definidas, pero la diferencia entre los dos Voltamogramas es la corriente de pico (positivo), que se reduce después de la derivatización del electrodo Pt. Esto demuestra que el cambio en la corriente de pico se puede

atribuir a un efecto túnel en sitios de defecto. Esto corresponde con áreas en la monocapa donde el pobre empaquetamiento del compuesto puede permitir que la molécula redox se acerque a la superficie del electrodo. Para el sistema de electrodo amida(16-MHDA)/Pt los resultados voltamétricos de la pareja activa redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ fueron diferentes. Los picos de corriente se suprimieron significativamente por la derivatización (véase la Figura 8b). La derivatización de la monocapa tiende a limitar la aproximación de las moléculas redox a la superficie del electrodo disminuyendo la tasa de transferencia de electrones. En este caso, es razonable creer que la pareja redox no puede alcanzar la superficie de platino cuando esta modificación está presente. Un comportamiento voltamperométrico similar fue encontrado previamente por nosotros con electrodos de platino modificado con 3-MPS y 3-APS [59].

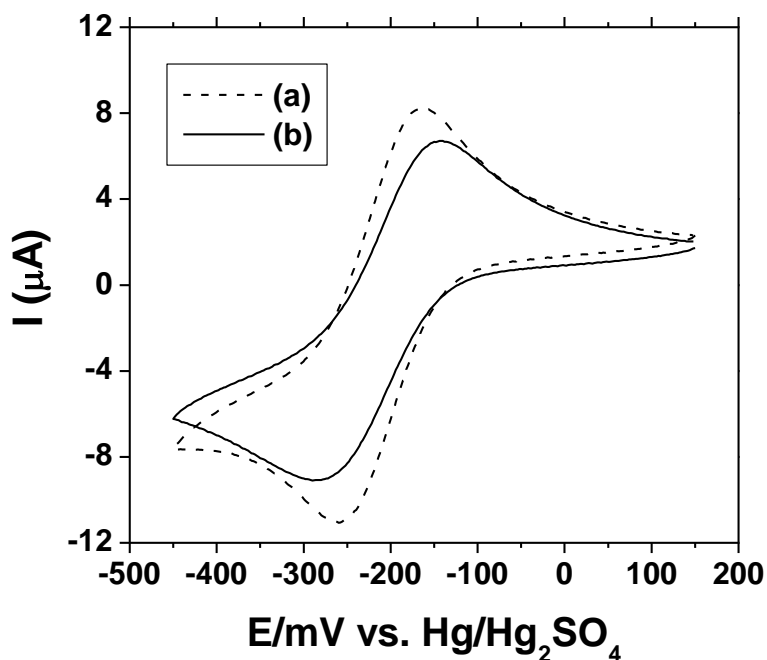


Figura 7. Voltamogramas cíclicos de una solución 2,5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en solución 0,1 M KCl con (a) electrodo de disco de platino limpio y (b) sistema de electrodo amida (3-MPA)/Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

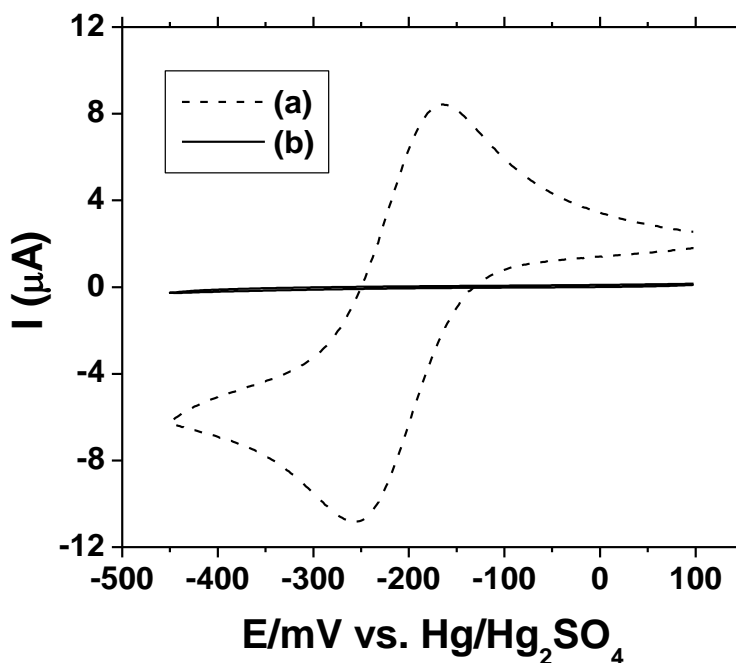


Figura 8. Voltamogramas cíclicos de una solución 2,5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en solución 0,1 M KCl en (a) electrodo de disco de platino limpio y (b) sistema de electrodo amida (16-MHDA)/Pt. Velocidad de barrido 100 mV/s.

Otros trabajos han utilizado diferentes enfoques para la activación de las superficies funcionales de SAMs utilizan estímulos externos, tales como potenciales electroquímicos y fotorradiación [60] para transformar grupos funcionales no reactivos en los reactivos para la fijación subsiguiente de ligandos. Mrksich y colaboradores [61] han demostrado que la oxidación electroquímica de SAMs terminado con hidroquinona produce una quinona, que posteriormente puede reaccionar con un dieno, por ejemplo, ciclopentadieno, a través de una reacción de Diels-Alder. La voltametría cíclica puede controlar el grado de oxidación/reducción de los grupos quinona y alterar la reactividad de la superficie de forma dinámica.

Por otra parte, Rojas de Astudillo y colaboradores [62] estudiaron el uso de solución de 1,4-benzoquinona (BQ) (en amortiguador de Britton-Robinson, a pH 7, durante 15 h, sin aplicar potencial), con la finalidad de derivatizar SAMs mixtos de 2-propeno-1-tiol (2-P-1T) y 1,3-propanoditiol (1,3-PDT). Aquí se demostró que el BQ reacciona con el grupo tiol (-SH) de las moléculas de 1,3-PDT, para formar fracciones de hidroquinona (H_2Q), después de la adición de Michael (véase la Figura 9).

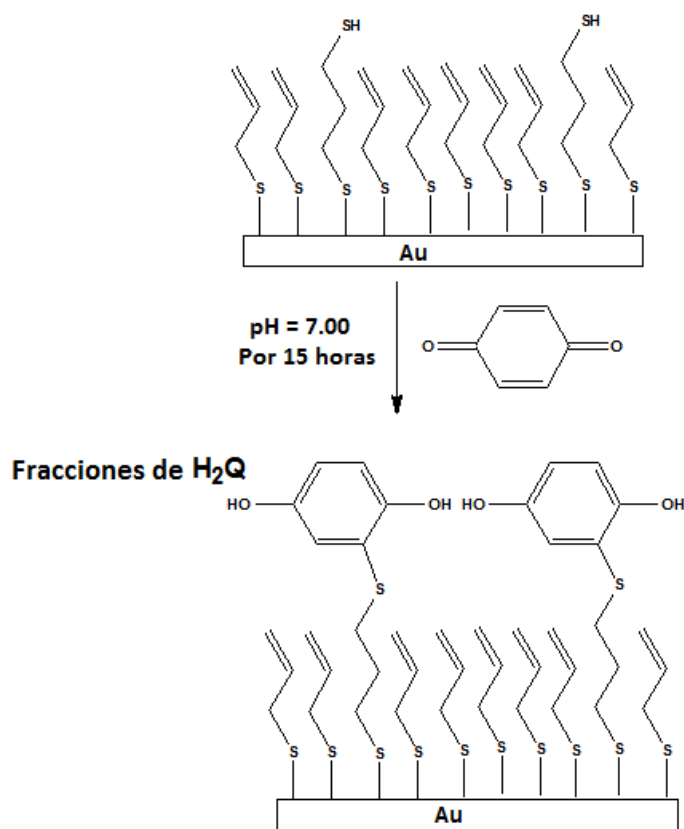


Figura 9. Representación esquemática de la derivatización de SAMs mixtos de 2-P-1-T y 1,3-PDT con BQ.

La caracterización electroquímica de la superficie de oro modificada con monocapas de 1-PT (o 2-P-1-T) y 1,3-PDT se estudió mediante voltametría cíclica. Además, se utilizó en el estudio del comportamiento electroquímico de BQ en la superficie de oro limpia y superficie de oro modificada. La figura 10 muestra los CVs para el oro modificado en diferentes condiciones. No se observó la par redox, que indica que el grupo tiol (-SH) en superficie del oro no está activo en esta ventana potencial, la figura 10a. El comportamiento observado en la oxidación y la reducción de H_2Q en superficie del oro modificado ($\text{H}_2\text{Q} \rightleftharpoons \text{Q}^{2-} + \text{H}^+$) fue el mismo en ambas Figuras (10b y 10c). Sin embargo, las corrientes de pico anódica y catódica, aumentaron, posiblemente debido a la doble enlace ($\text{C} = \text{C}$) en 2-P-1-T (ver la Figura 10c). La única diferencia entre estos dos sistemas es que se ha cambiado 2-P-1-T por 1-PT, manteniendo las mismas moléculas de 1,3-PDT y H_2Q en la superficie. Fueron observados un potencial de pico catódico (E_{pc}^{\prime}) de +0,210 V, un potencial de

pico anódico E_{pa} de +0,240 V, y una separación de pico (ΔE_p) de +0,030 V. Esta separación de pico a pico indica que el proceso global es cinéticamente rápido para el potencial redox de dos electrones.

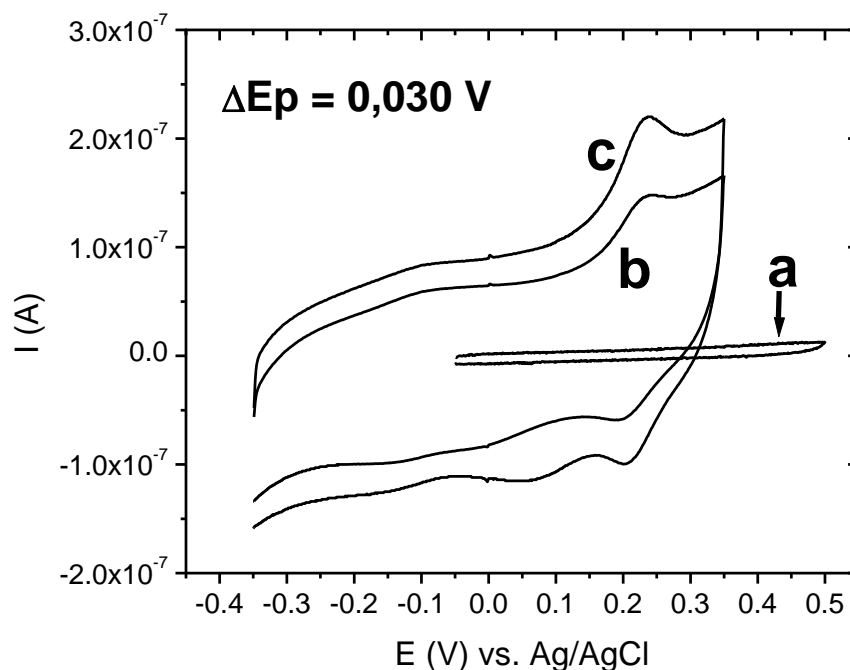


Figura 10. Voltamogramas cíclicos para el electrodo de oro modificado con: (a) 3,0 mM 2-P-1-T por 30 min y 3,0 mM 1,3-PDT por 5 h; (b) 3,0 mM 1-PT por 30 min, 3,0 mM 1,3-PDT por 5 h, e hidroquinona (H_2Q); (c) 2-P-1-T por 30 min, 3,0 mM 1,3-PDT por 5 h e hidroquinona (H_2Q). La solución fue desgasificada con flujo de N_2 por al menos 30 min. Velocidad de barrido 100 mV s^{-1} . Medidas fueron realizadas a $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Un método muy utilizado por los bioquímicos para la modificación de grupos ácido carboxílico libres es la activación de un ácido carboxílico libre por ésteres de N-hidroxisuccinimidilo (NHS) y la reacción subsiguiente con una amina. La unión de biomoléculas mediante activadores químicos ha demostrado tener un gran potencial para el desarrollo de biosensores comerciales debido a la estabilidad de la unión resultante [61, 63-65]. Usando este método, los ligandos y proteínas se han inmovilizado en SAMs. En la fabricación de biosensor se emplea ampliamente el acoplamiento N-etil-N'- (3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC)/N-hidroxisuccinimida (NHS) para la modificación química en la fabricación de biosensores [66-70]. Campiña y colaboradores [71] demostraron la inmovilización de β -ciclodextrina (β -CD) sobre superficies de oro por

derivatización química monocapas autoensambladas de 11-amino-1-undecanhiol (AUT). Estos autores desarrollaron una nueva metodología para la funcionalización covalente de un SAM de AUT, previamente adsorbido sobre Au policristalino, con el fin de inmovilizar una capa de β -CD en la superficie. En este caso se propuso una estrategia sintética dos pasos, que se basa en la activación de la SAM con di-carbonato (N-succinimidilo) para la inclusión adicional de la β -CD.

Por otro lado, Chi y colaboradores [72] usaron fluoruro de cianurilo y piridina para convertir los grupos COOH del SAMs en terminados en fluoruro de ácido que es altamente reactivo hacia amina primaria y secundaria y no reacciona de manera efectiva con los grupos de alcoholes.

2.2 *Reacciones que proveen una estrategia para Modificaciones no covalentes sobre SAMs.*

La modificación de la composición de SAMs preformados se puede realizar utilizando cualquiera de las propiedades intrínsecas de la superficie o interacciones selectivas con los grupos funcionales químicos preformados en la superficie para promover la absorción de materiales de la solución.

2.2.1 *Adsorción no específica de moléculas de la solución sobre los SAMs.*

La composición de la superficie expuesta del SAMs puede ser alterada por un método simple, que consiste en la adsorción de materiales desde la solución. Las interacciones atractivas entre el adsorbato y la superficie son principalmente fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, o combinaciones de las dos. La adsorción física por inmovilización de biomoléculas deseadas es basada en la interacción de las cargas presentes en la superficie del SAMs y las biomoléculas bajo condiciones deseadas [73, 74]. Este método es particularmente adecuado para SAMs que tienen un grupo iónico en la superficie. Wrobel y colaboradores [75] han investigado las condiciones requeridas para la adsorción física de ADN marcado P^{32} sobre SAMs de alquil-tiol modificado con carboxilo. Una desventaja de este método es que existe un control limitado sobre el espesor de la capa adsorbida y la orientación de las funcionalidades del material adsorbido.

Huang y colaboradores [76] unieron moléculas de ADN sobre SAMs de alcanotioles terminados en grupos carboxilo. Estos SAMs fueron preformados en superficies de oro mediante una reacción de entrecruzamiento a través de la N-hidroxisulfosuccinimida (NHS) y el 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil-

carbodiimida) (EDC). Mediante el uso de CV, microbalanza de cristal de cuarzo (QCM), y AFM se comprobó la cobertura de la superficie y la orientación de las moléculas de ADN inmovilizadas. La unión del ADN al SAMs se atribuyó a la formación del enlace amida entre los grupos carboxilato y los grupos amino en las bases de ADN,

2.2.2 *Deposición Selectiva sobre SAMs.*

La naturaleza y extensión de los materiales adsorbidos sobre los SAMs puede ser determinada por el grado de hidrofobicidad y la densidad superficial de carga electrostática presentado por un SAM. Los estudios han demostrado que el pH juega un papel importante en el control de la adsorción de aminas a SAMs terminado con ácidos carboxílicos y grupos alcoholes. Por ejemplo, Hammond y colaboradores [77] han demostrado que a un pH de 4,8 la poli-alilamina se adsorbe predominantemente en SAMs terminados en oligo (etilenglicol) (OEG), mientras que la poli-etilenimina se deposita principalmente sobre SAMs terminados en ácido carboxílico. Esta selectividad hace que sea posible la generación de patrones de multicapas de polielectrolitos con dimensiones a escala micrométrica usando plantillas de modelos de SAMs [78]. Al cambiar el pH del sistema altera las contribuciones relativas de la hidrofobicidad y la electrostática en las fuerzas de atracción que experimentan los polielectrolitos. Los SAMs que presentan diferentes cargas electrostáticas también proporcionan un medio sensible para controlar la orientación de adsorbatos.

Un estudio muy interesante, en esta área, se llevó a cabo por Xu y colaboradores [79]. Estos autores llevaron a cabo una serie de simulaciones de dinámica molecular (MD), para estudiar la deposición selectiva de moléculas orgánicas luminiscentes 3(5)-(9-antrilo)pirazol (ANP) y perileno en diferentes SAMs de organosilanos empaquetados densamente. Estas simulaciones indicaron que la densidad de empaquetamiento de las cadenas de alquilo en SAMs puede controlar directamente la deposición selectiva de sitio de moléculas orgánicas. Además, propusieron un posible mecanismo de este fenómeno, que también puede explicar los resultados experimentales de la deposición selectiva de moléculas orgánicas estructuras de plantilla, hechas de 1- α -dipalmitoil-fosfatidilcolina (DPPC) alternando estados líquido expandido (LE) y líquido condensado (LC).

2.2.3 *Modificación a través de reconocimiento molecular.*

El uso de interacciones supramoleculares diseñados para controlar la adsorción es la estrategia de modificación de la composición de una superficie a través de interacciones no covalentes que proporciona el más alto grado de especificidad. Por ejemplo, estos sistemas comprenden dos moléculas o grupos funcionales que pueden estar unidos a través de una red de enlaces de hidrógeno [80], las interacciones de un metal con un ligando [81], las interacciones electrostáticas [82], o las interacciones hidrofóbicas [83]; una molécula está presente en la superficie, y la segundo absorbe de la solución. Múltiples interacciones hospedador-huésped pueden estabilizar el ensamblaje no covalente [83], pero es posible disociar el adsorbato desde la superficie mediante la adición de ligandos en exceso que pueden competir por los sitios de unión disponibles [84]. Dos ventajas de este método son las siguientes: (1) la modificación es reversible y (2) la selectividad de las interacciones sugiere que, en principio, es posible colocar dos ligandos juntos en una superficie. Tal grado de precisión podría ser útil para aplicaciones en biología o en la electrónica orgánica/molecular.

En la química de reconocimiento molecular, la funcionalidad guanidinio se ha utilizado como un aglutinante fuerte y selectivo para los huéspedes aniónicos. El uso de guanidinio es debido a su alto pK_a , que ofrece tanto interacciones de enlaces de hidrógeno como emparejamiento de carga en una amplia gama de pH. Interacciones de unión fuerte en medios competitivos han sido reportadas por los receptores que contienen esta funcionalidad. Debido a las propiedades ventajosas del grupo guanidinio, se ha usado en diseños de receptor para muchas clases moléculas pequeñas aniónicas. En el año 2005 Houk y colaboradores [85] publicaron un trabajo donde se registra la historia de este grupo en sistemas supramoleculares catalogando las clases de analito para los cuales receptores de aniones a base de guanidinio sintéticos han sido desarrollados.

2.2.4 *Otras derivatizaciones utilizando diversas superficies*

En otros trabajos, se ha modificado superficies de oro con hemoglobina I para estudiar la actividad electroquímica de sulfuro de hidrógeno (H_2S). Ortega-Núñez y colaboradores [86, 87] modificaron electrodos de oro con Hemoglobina I recombinante de Pectinata Lucina (rHbI). La superficie de oro fue modificada con cisteína (HSC_2H_5NCOOH) y con ácido mercaptopropiónico (3-MPA) Estas monocapas fueron tratadas

separadamente con iones níquel (Ni^{+2}) y luego expuestas a una solución 0,1 mM de rHbI, logrando el enlace de la proteína. La respuesta electroquímica de los electrodos $\text{Ni}^{+2}/\text{rHbI}$ en presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) fue estudiado, mostrando excelentes resultados. Este método provee un procedimiento alternativo de modificación de superficies para inmovilización de proteínas conteniendo histidina para la construcción futura de sensores para detectar sulfuro de hidrógeno.

Van Dyck y colaboradores [88] reportaron un estudio teórico de la unión molecular hecha entre diarilketenos y electrodos de oro. El impacto de la derivatización de la molécula se evaluó mediante la introducción de: (i) sustituyentes en el núcleo de diarilketeno; y (ii) sustituyentes enlazador entre la superficie de oro y la diarilketeno. Los diferentes sustituyentes del enlazador en estudio modulan la conductividad de la unión al cambiar el grado de hibridación orbital con los electrodos metálicos y el grado de polarización orbital.

Cong y colaboradores [89] publicaron una revisión de los últimos avances en la preparación y aplicación de “microships” para microfluidos aplicados en electroforesis capilar. Con la adopción de las tecnologías avanzadas de micro-mecanizado, láser y la microelectrónica, y los últimos logros de la investigación en química y bioquímica analítica, los sistemas de toma de muestras, separación y detección de electroforesis capilar de uso común están integrados con altas densidades sobre vidrio, cuarzo, silicio o polímero obleas para formar el MCE, que puede terminar el análisis de las operaciones de varios pasos, como la inyección, el enriquecimiento, la reacción, la derivatización, la separación y recogida de muestras de forma portátil, eficiente y de muy alta velocidad.

Kaeffer y colaboradores [90] trabajaron en la evolución de hidrógeno catalizado por un complejo formado entre el ion cobalto y diimina-dioxima sobre nanotubos de carbón. Estos catalizadores resultan más estables frente a la hidrólisis bajo condiciones fuertemente ácidas gracias a la naturaleza del ligando tetradentado diimina-dioxima. Es importante destacar que la evolución de H_2 procede a través de pasos de transferencia de electrones de protones acoplados envolviendo el puente oxima como un sitio de protonación, reproduciendo el mecanismo en los sitios activos de enzimas hidrogenasa.

Agradecimientos

La autora agradece al Departamento de Química de la Universidad de Puerto Rico en Humacao y al Departamento de Ciencias Naturales de la Universidad Interamericana de Puerto Rico Recinto Metropolitana.

Referencias

- [1] Ulman, A., 1996, *Chem. Rev.* 96, 1533.
- [2] Yang, W.; Gooding, J. J.; Hibbert, D. B., 2001, *J. Electroanal. Chem.* 516, 10.
- [3] Swalen, J. D.; Allara, D. L.; Andrade, J. D.; Chandross, E. A.; Garoff, S.; Israelachvili, J.; McCarthy, T. J.; Murria, R.; Pease, R. F.; Rabolt, J. F.; Wyanne, K. J.; Yu, H., 1987, *Langmuir* 3, 932.
- [4] Poirier, G. E.; Pylant, E. D., 1996, *Science* 272, 1145.
- [5] Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D., 1987, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3559.
- [6] Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G., 1992, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43, 437.
- [7] Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., 1989, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7155.
- [8] Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M., 1994, *Langmuir* 10, 1825.
- [9] Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G., 1993, *J. Chem. Phys.* 98, 678.
- [10] Walczak, M. M.; Chung, C.; Stole, S. M.; Widrig, C. A.; Porter, M. D., 1991, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2370.
- [11] Fenter, P.; Eisenberger, P.; Li, J.; Camillone, N., III; Bernasek, S.; Scoles, G.; Ramanarayanan, T. A.; Liang, K. S., 1991, *Langmuir* 7, 2013.
- [12] Love, J. C.; Wolfe, D. B.; Haasch, R.; Chabynyc, M. L.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2597.
- [13] Carvalho, A.; Geissler, M.; Schmid, H.; Micel, B.; Delamarche, E., 2003, *Langmuir* 18, 2406.
- [14] Li, Z.; Chang, S.-C.; Williams, R. S., 2003, *Langmuir* 19, 6744.
- [15] Muskal, N.; Turyan, I.; Mandler, D., 1996, *J. Electroanal. Chem.* 409, 131.
- [16] Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M., 1992, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1990.
- [17] Jung, D. R.; Czanderma, A. W., 1994, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 9, 1.
- [18] Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., 1989, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 321.
- [19] Smith, R. K.; Lewis, P. A.; Weiss, P. S., 2004, *Prog. Surf. Sci.* 75, 1-68.
- [20] Ferretti, S.; Paynter, S.; Russell, D. A.; Sapsford, K. E., 2000, *Trends Anal. Chem.* 19, 530-540.

- [21] Bain, C. D.; Whitesides, G. M., 1989, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 7164.
- [22] Pan, S.; Castner, D. G.; Ratner, B. D., 1998, *Langmuir* 14, 3545.
- [23] Guiomar, J. A.; Guthrie, J. T.; Evans, S. D., 1999, *Langmuir* 15, 1198.
- [24] Yan, L.; Huck, W. T. S.; Zhao, X. M.; Whitesides, G. M., 1999, *Langmuir* 15, 1208.
- [25] Mizutani, F., 2008, *Sens. Actuators B* 130, 14–20.
- [26] Xiao, Y.; Patolsky, F.; Katz, E.; Hainfeld, J.F.; Willner, I., 2003, *Science* 299, 1877–1881.
- [27] Malhotra, B. D.; Singhal, R.; Chaubey, A.; Sharma, S. K.; Kumar, A., 2005, *Curr. Appl. Phys.* 5, 92–97.
- [28] Arya, S.K.; Malhotra, B.D.; Datta, M., 2008, *Biosens. Bioelectron.* 23, 1083–1100.
- [29] Solanki, P.R.; Arya, S.K.; Nishimura, Y.; Iwamoto, M.; Malhotra, B. D., 2007, *Langmuir* 23, 7398–7403.
- [30] Solanki, P. R.; Prabhakar, N.; Pandey, M.K.; Malhotra, B. D., 2008, *Biomed. Microdev.* 10, 757–767.
- [31] Jans, K.; Bonroy, K.; Palma, R.D.; Reekmans, G.; Jans, H.; Laureyn, W.; Smet, M.; Borghs, G.; Maes, G., 2008, *Langmuir* 24, 3949–3954.
- [32] Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E., 1990, *Langmuir* 6, 87.
- [33] Colorado, R., Jr.; Lee, T. R., 2003, *Langmuir* 19, 3288.
- [34] Leggett, G., 2003, *J. Anal. Chim. Acta.* 479, 17.
- [35] Houston, J. E.; Kim, H. I., 2002, *Acc. Chem. Res.* 35, 547.
- [36] Jennings, G. K.; Yong, T.-H.; Munro, J. C.; Laibinis, P. E., 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2950.
- [37] Oyama, N.; Anson, F. C., 1978, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 88, 289.
- [38] Denney, R. C., 1983, *Specialty Chemicals Magazine* 3, 6.
- [39] Love, Ch., J.; Estroff, L.; Kriebel, J.; Nuzzo, R.; Whitesides, G. M., 2005, *J. Chem. Rev.* 105, 1103-1169.
- [40] Halpin, D. R.; Harbury, P. B., 2004, *PLoS Biol.* 2, 1022-1030.
- [41] Peelen, D.; Smith, L. M. *Langmuir* 2005, 266-271.
- [42] Jin, L.; Horgan, A.; Levicky, R., 2003, *Langmuir* 19, 6968-6975.
- [43] Gong, P.; Grainger, D. W., 2004, *Surf. Sci.* 570, 67-77.
- [44] Houseman, B. T.; Gawalt, E. S.; Mrksich, M., 2003, *Langmuir* 19, 1522.
- [45] Smith, E. A.; Wanat, M. J.; Cheng, Y.; Barreira, S. V. P.; Frutos, A. G.; Corn, R. M., 2001, *Langmuir* 17, 2502.
- [46] Wegner, G. J.; Lee, H. J.; Corn, R. M., 2002, *Anal. Chem.* 74, 5161.

- [47] Smith, E. A.; Thomas, W. D.; Kiessling, L. L.; Corn, R. M., 2003, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 6140.
- [48] Satjapipat, M.; Sanedrin, R.; Zhou, F., 2001, *Langmuir* 17, 7637–7644.
- [49] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D., 2005, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4490-4527.
- [50] Waetzig, J. D.; Hanson, P. R. *Chemtracts*, 2007, 19, 157-167.
- [51] Grubbs, R. H.; Chang, S., 1998, *Tetrahedron* 54, 4413.
- [52] Lee, J. K.; Lee, K.-B.; Kim, D. J.; Choi, I. S., 2003, *Langmuir* 19, 8141.
- [53] Lee, J. K.; Chi, Y. Sh.; Lee, J. S.; Kim, Y. G.; Jung, Y. H.; Oh, E.; Ko, S. B.; Jung, H.; Kang, P. S.; Choi, I. S., 2005, *Langmuir*, 21 (23), 10311–10315.
- [54] Yan, L.; Marzolin, C.; Terfort, A.; Whitesides, G. M., 1997, *Langmuir* 13, 6704.
- [55] Brito, R.; Tremont, R.; Feliciano O.; Cabrera, C. R., 2003, *J. Electroanal. Chem.* 540, 53.
- [56] Ratner, B. D.; Castner, D. G. in J. C., 1997, Vickerman (ed.), *Surface Analysis*, John Wiley & Sons, New York, Chap. 3.
- [57] Skoog, D. A., 1985, *Principles of Instrumental Analysis*, Sanders College Publishing: Philadelphia, Chapter 16.
- [58] Hercules, D. M.; Hercules, S. H.; 1984, *J. Chem. Ed.* 61, 483.
- [59] Brito, R.; Figueroa, J.; Cabrera, C. R., 2002, *J. Electroanal. Chem.* 520, 47.
- [60] Dillmore, W. S.; Yousaf, M. N.; Mrksich, M., 2004, *Langmuir* 20, 7223.
- [61] Yousaf, M. N.; Mrksich, M., 1999, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 4286.
- [62] Rojas de Astudillo, L.; Rivera, L.; Brito, R.; Tremont, R., 2010, *J. Electroanal. Chem.* 640, 56.
- [63] Lahiri, J.; Isaacs, L.; Tien, J.; Whitesides, G. M., 1999, *Anal. Chem.* 71, 777.
- [64] Herrwerth, S.; Rosendahl, T.; Feng, C.; Fick, J.; Eck, W.; Himmelhaus, M.; Dahint, R.; Grunze, M., 2003, *Langmuir*, 19, 1880.
- [65] Dannenberger, O.; Weiss, K.; Wo, C.; Buck, M., 2000, *Chem. Phys.* 2, 1509–1514.
- [66] Yun, D.H.; Song, M.J.; Hong, S.I.; 2005, *J. Kor. Phys. Soc.* 47, S445–S449.
- [67] Liu, J., Row; M. N. P.; Gooding, J. J., 2006. *Chem. Phys.* 324, 226–235.
- [68] Subramanian, A.; Irudayaraj, J.; Ryan, T., 2006a, *Biosens. Bioelectron.* 21, 998–1006.
- [69] Subramanian, A.; Irudayaraj, J.; Ryan, T., 2006b. *Sens. Actuators B* 114, 192–198.
- [70] Jang, L. S.; Keng, H. K., 2008, *Biomed. Microdev.* 10, 203–211.

- [71] Campiña, J. M.; Martins, Ana.; Silva, F., 2009, *Electrochim. Acta* 55, 90.
- [72] Chi, Y. S.; Lee, K. B.; Kim, Y.; Choi, I. S., 2007, *Langmuir* 23, 1209–1214.
- [73] Nam, Y. S.; Park, K.W.; Lee, W. H.; Choi, J. W., 2004. *Mater. Sci. Eng. C* 24, 95–98.
- [74] Groot, M. T.; Evers, T. H.; Merckx, M.; Koper, M. T. M., 2007, *Langmuir* 23, 729–736.
- [75] Wrobel, N.; Deininger, W.; Hegemann, P., Mirsky, V. M., 2003, *Colloids Surf. B* 32, 157–162.
- [76] Huang, E.; Zhou, F.; Deng, L., 2000, *Langmuir* 16, 3272-3280.
- [77] Jiang, X.; Ortiz, C.; Hammond, P. T., 2002, *Langmuir* 18, 1131.
- [78] Jiang, X. P.; Clark, S. L.; Hammond, P. T., 2001, *Adv. Mater.* 13, 1669.
- [79] Xu, Z.; Hirtz, M.; Yuan, Sh.; L Liu, Ch.; Chi, L., 2011, *Chemical Physics Letters*, 507, 138-143.
- [80] Jeoung, E.; Carroll, J. B.; Rotello, V. M., 2002, *Chem. Commun.* 1510.
- [81] Van Manen, H. J.; Auletta, T.; Dordi, B.; Schonherr, H.; Vancso, G. J.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., 2002, *Adv. Funct. Mater.* 12, 811. Coronado, E.; Forment-Aliaga, A.; Gavina, P.; Romero, F. M., 2003, *Inorg. Chem.* 42, 6959.
- [82] Kim, K.; Jeon, W. S.; Kang, J. K.; Lee, J. W.; Jon, S. Y.; Kim, T.; Kim, K., 2003, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 42, 2293.
- [83] Huskens, J.; Deij, M. A.; Reinhoudt, D. N., 2002, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 41, 4467.
- [84] Mammen, M.; Chio, S. K.; Whitesides, G. M., 1998, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37, 2755.
- [85] Houk, R. J. T.; Tobey, S. L.; Anslyn, E. V., 2005, 255, 199-229.
- [86] Ortega-Nunnez, M.; Tremont, R. J.; Vega-Olivencia, C. A.; Loopez-Garriga, J. 2012 *International Journal of Materials and Biomaterials Applications*, 2(4): 29-36.
- [87] Ortega-Nunnez, M.; Tremont, R. J.; Vega-Olivencia, C. A.; Loopez-Garriga, J. 2012 *International Journal of Materials and Biomaterials Applications*, 2(4): 218-227.
- [88] Van Dyck, C.; Geskin, V.; Kronemeijer, A.J.; De Leeuw, D.M.; Cornil, J. 2013 *Physical Chemistry*, 15(12): 4392-4404.
- [89] Cong, H.; Xu, X.; Yu, B.; Yuan, H.; Peng, Q.; Tian, C. 2015 *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 25(5): Article number 053001.
- [90] Kaeffer, N., Chavarot-Kerlidou, M., Artero, V. 2015 *Accounts of Chemical Research*, 48(5): 1286-1295.

Materiales con Tierras Raras Para Láseres de Fibras y de Estado Sólido

S. A. López-Rivera^{a*}, J. Martín^a, R. A. Rodríguez^a, P. Delgado-Niño^b, A. Florez^c

^aLaboratorio de Física Aplicada, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

^bGrupo de películas delgadas y nanofotónica, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.

^cUniversidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

RESUMEN

Láseres de fibra dopados con tierras raras tienen propiedades muy interesantes que le dan a éstos alternativas muy atractivas con respecto a los típicos láseres de estado sólido. Uno, es la construcción simple de la estructura de la guía de onda de la fibra como en un diodo laser; otro, es la larga longitud de bombeo y la alta relación volumen a superficie para la transferencia de calor, lo cual da eficiencias muy altas. Vidrios fluorados (FUD) conteniendo diferentes contenidos de flúor ($TR1F_3+TR2F_3$) fueron preparados en una caja seca bajo atmósfera de argón. Espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia fueron medidos en función de la composición y temperatura en el rango de 15 K a 300 K. Las intensidades absolutas de las transiciones observadas en los espectros ópticos han sido interpretadas en términos de las transiciones dentro de las configuraciones $4f^N$. Las matrices resultantes de la energía de los términos del ion libre, incluyendo el campo cristalino, fueron diagonalizadas. Una excelente correlación fue obtenida entre las energías de las transiciones experimentales y las estructuras de los niveles calculados. Las intensidades de los parámetros fenomenológicos, Ω_n , para los iones de tierras raras en los FUD fueron calculados usando la teoría de Judd-Ofelt. Una buena concordancia fue obtenida entre la fuerza del oscilador experimental, determinado del área bajo la banda de absorción, y los valores calculados. Los desdoblamientos de estado base de la tierra rara fueron determinados a partir del análisis del espectro de fotoluminiscencia. Los primeros láseres de estado sólido con longitudes de onda en el azul y el verde fueron construidos usando semiconductores II-VI de brecha de energía ancha. La matriz monocristalina usada en esta investigación fue la del semiconductor ZnSe dopada con las tierras raras Pr, Nd, Eu, Gd, Er y Yb. Se estudió el co-dopaje con dos tierras raras de la lista anterior, para mejorar sus propiedades físicas. Se repitieron las mismas medidas y los estudios teóricos que se hicieron con los FUD. Los resultados mostraron excelentes potenciales aplicaciones para la fabricación de láseres.

Palabras claves: Láseres, tierras raras, Fotoluminiscencia, Fluorados, semiconductores II-VI.

*Autor de Correspondencia: adan@ula.ve, +58-414-7468472.

Rare Earth materials for fiber lasers and Solid State

S. A. López-Rivera^a, J. Martín^a, R. A. Rodríguez^a, P. Delgado-Niño^b, A. Florez^{c,a}

^aLaboratorio de Física Aplicada, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

^bGrupo de películas delgadas y nanofotónica, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.

^cUniversidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

ABSTRACT

Fiber lasers doped with rare earths have very interesting properties that give them very attractive alternatives with respect to typical solid state lasers. One is the simple construction of the structure of the waveguide fiber and a laser diode; another is the long length and high pumping volume ratio surface for heat transfer, which gives very high efficiencies. Fluorinated glass (FUD) containing different fluorine contents (TR1F3 + TR2F3) were prepared in a dry box under argon. Optical absorption and photoluminescence spectra were measured as a function of composition and temperature in the range 15 K to 300 K. The absolute intensities of the transitions observed in the optical spectra have been interpreted in terms of transitions within $4f^N$ configurations. The resulting energy matrices of the terms of free ion, including the crystal field were diagonalized. An excellent correlation was obtained between experimental transition energies and structures of the calculated levels. The intensities of the phenomenological parameters, Ω_λ , for rare earth ions in the FUD were calculated using the Judd-Ofelt theory. Good concordance was obtained between the experimental oscillator strength, determined by area under the absorption band and the calculated values. The splits ground state of rare earth was determined from photoluminescence spectrum analysis. The first solid state lasers with wavelengths in the blue and green were built using II-VI semiconductors wide energy gap. The monocrystalline matrix used in this research was the ZnSe semiconductor doped rare earth: Pr, Nd, Eu, Gd, Er and Yb. The co-doping studied two rare earths from the list above, to improve their physical properties. The same measurements and theoretical studies done with repeated FUD. The results showed excellent potential applications for the manufacture of lasers.

Keywords: Lasers, rare earth, photoluminescence, Fluorinated, II-VI semiconductors.

* Corresponding author: adan@ula.ve, +58-414-7468472.

1. Introducción

Del estudio de las propiedades de las tierras raras, se encontraron diversas aplicaciones. La serie de los lantánidos se utilizó en láseres de estado sólido, por ejemplo: Nd:YAG y a la formación de imanes. Para la serie de los actínidos, las aplicaciones son principalmente de tipo militar. En las últimas décadas se buscan aplicaciones para la serie de los lantánidos [1] en: fibras ópticas, almacenamiento óptico de datos, sensores y pantallas ópticas activas. Estas aplicaciones han creado un nuevo y renovado interés en las propiedades de los lantánidos. Las tierras raras hoy con mayor importancia son neodimio (laser con longitud de onda 1064 nm), holmio (laser alrededor de 2 μm), y erbio (amplificadores de fibra alrededor de 1550 nm).

En la década de los años 90 se estudiaron los lantánidos en una gran variedad de matrices amorfas transparentes, para obtener un incremento de las propiedades de transmisión de las fibras ópticas. Debido a la baja energía de los fonones y procesos colectivos (tipo up-conversion), se produce emisión de energía en transiciones entre dos o más estados, las matrices más estudiadas son las silicio amorfo (a-Si) y vidrios fluorados. [2]; con la mejora de las propiedades en esta última matriz y la posibilidad de crear fibras ópticas con bombeo interno de la señal, diversos investigadores han tratado de optimizar las matrices, encontrándose entre las más estudiadas: Fluoratos [3], Fluorozirconatos [4, 5], vidrios calcogenuros [5], aluminio silicatos [5].

También se ha investigado la posibilidad de incrementar y/o seleccionar la emisión de los lantánidos al mezclar algunos de ellos; formando sistemas con procesos colectivos entre dos tierras raras. En general, el elemento de transferencia es el Yterbio [7,8] y en algunos trabajos recientes se está utilizando el elemento Cerio [8].

La investigación en semiconductores dopados con lantánidos no comenzó sino muy recientemente, posiblemente debido a la complicación de formar el compuesto. Entre los estudios encontrados están el Silicio amorfo dopado con Er [9], GaN:Er y GaN: Er co-dopado con Mg [10], GaN dopados con Er y Eu [15], SrS:TR con (TR = Dy, Er, Ho, Tb y Tm) [11].

En el área de los semiconductores II-VI encontramos algunas investigaciones ZnS:Eu [12] analizando la formación de excitones con Eu⁺², ZnS:TR donde TR= Dy, Er, Ho, Tb, Tm [11] realizando medidas de electroluminiscencia con cada lantánido y ZnS:Tm co-dopado con Cloro [13].

En esta investigación se estudió la formación de aleaciones con algunos de los lantánidos en dos matrices diferentes: una amorfa y otra cristalina.

La matriz amorfa seleccionada fue un vidrio fluorado por su aplicación potencial como sistema para fibras ópticas o láseres de estado sólido. La matriz cristalina usada fue el semiconductor ZnSe, debido a no encontrar trabajos de esta con Lantánidos en los últimos 10 años. Además de la revisión realizada, se puede observar que los semiconductores II-VI muestran prometedoras potencialidades para su aplicación en pantallas ópticas activas o sensores ópticos. En este trabajo se analizó el efecto de utilizar un único lantánido o realizar un co-dopaje para mejorar las propiedades físicas.

2. Bases teóricas

2.1- Elementos de tierras raras.

Los elementos de la tabla periódica que se caracterizan por el sucesivo llenado de la subcapa $l=3$ (f) son denominados Tierras Raras (TR), están formados por dos grupos de catorce elementos cada uno denominado: Lantánidos y Actínidos. Los elementos de la serie de los lantánidos van desde el número atómico $Z=58$ Cerio (Ce) hasta $Z=71$ Lutecio (Lu), poseen la configuración esférica del gas noble Xenón añadiendo los electrones necesarios en las subcapas $4f^n$, $5s^2$, $5p^6$ y $6s^2$, donde las únicas excepciones son el Gadolinio y Lutecio que tienen también la subcapa $5d^1$; salvo esta diferencia, la reactividad química de todos estos elementos es similar, por tener los mismos electrones de valencia, siendo su valencia 3 para todos ellos, excepto el Samario, Europio e Yterbio que también trabajan con valencia 2.

Los elementos de la serie de los actínidos son radioactivos por lo cual los trabajos sobre ellos deben ser muy cuidadosos, estos van desde el número atómico $Z=90$ Torio (Th) hasta $Z=103$ Laurencio (Lw). Este grupo de elementos tiene la configuración esférica del gas noble Radón con electrones añadidos en $5f^n$, $6s^2$,

$6p^6$, $7s^2$, la subcapa $6d$ puede tener de 0 a 2 electrones en toda la serie. El hecho que los niveles que intervienen en los enlaces químicos, $6p^6$ y $7s^2$, estén más lejanos del núcleo que los niveles equivalentes de la serie de los lantánidos permite que en estos elementos se tenga una distribución de valencia mayor, encontrando que la valencia con que trabajan estos elementos es 3, 4 o 5.

En los Actínidos el orbital $5f$ tiene una extensión espacial más grande que en los Lantánidos, pudiendo interactuar con los electrones del medio o la matriz, como se muestra en medidas de resonancia espín electrón del UF_3 en CaF_2 [19], este fenómeno no ocurre en los lantánidos. En resumen, se puede decir que las dos series de tierras raras poseen fuertes diferencias debido al volumen atómico de los elementos, es mayor en los actínidos, pero tienen muchas características en común originadas en el llenado de niveles f , por lo cual los modelos teóricos desarrollados para entender la estructura electrónica pueden ser transferidos de una serie a la otra sin modificaciones mayores. En esta investigación se estudió la serie de los lantánidos.

La característica más impresionante del espectro de todas las tierras raras es la fineza de sus líneas espectrales en emisión o absorción. El primer reporte sobre estos materiales fue realizado en 1906 por Becquerel [20] quien, trabajando sobre minerales naturales de Xenotín y Tysonenite, descubre algunas líneas de absorción muy estrechas ($\lambda < 0,001$ nm), ya en 1908 después de sucesivos trabajos [21] quedó establecido que la absorción no se debía a bandas sino a líneas, equivalente a las existentes en gases, de algunas impurezas del material denominadas Tierras Raras.

El número de estados cuánticos envueltos en el análisis de los niveles f es alto, ver tabla 1, por lo cual el número de transiciones electrónicas es muy grande, lo que crea una gran complejidad en el análisis, por lo cual los lantánidos más simples se comenzaron a analizar a mediados de los años 30, pero no fue sino hasta el desarrollo de las computadoras y el uso de un equipamiento experimental fino, en los años 60, que se atacó fuertemente el análisis de los Lantánidos más pesados y complejos esto, debido al tamaño de las matrices matemáticas necesarias para el análisis y el número de transiciones envueltas, ver dos últimas columnas de la tabla 1.

Tabla 1. Configuración de la subcapa f ($l=3$)

Configuración	Número de términos LS	Número de niveles	Matriz más grande
f^{14}	1	1	1
f^1, f^{13}	1	2	1
f^2, f^{12}	7	13	3
f^3, f^{11}	17	41	7
f^4, f^{10}	47	107	19
f^5, f^9	73	198	30
f^6, f^8	119	295	46
f^7	119	327	50

Los iones trivalentes de los lantánidos tienen la estructura del xenón más una capa parcialmente llena ($4f^n$), siendo fuertemente paramagnéticos y en algunos casos ferromagnéticos o antiferromagnéticos a bajas temperaturas.

Desde su descubrimiento, las tierras raras crearon un gran interés en los científicos siendo investigadas con una gran cantidad de matrices para analizar el efecto estructural del material sobre las transiciones y sus posibles aplicaciones.

2.2- *Intensidades, reglas de selección y polarización*

Al comienzo del siglo 20 van Vleck [23] explicó la naturaleza de las transiciones de las tierras raras. Su conclusión fue transiciones cuadrupolares eléctricas, dipolares magnéticas, dipolares eléctricas son suficientemente fuertes para tomar en cuenta en la intensidad del oscilador medido con un valores máximos de 10^{-6} . Para ese momento no se conocía mucho de estructura interna de los niveles energéticos de los iones de las tierras raras hasta el nivel de los números cuánticos del estado base con puro carácter-LS. Broer et al. [24] encontró un pequeño error en los valores calculados por van Vleck y demostró que las transiciones cuadrupolares son muy pequeñas es por esto que muchos investigadores no incluyen estas transiciones.

Las intensidades de las líneas de absorción o emisión están dadas por los elementos de matriz de los multipolos responsables de las transiciones. Se define una línea de transición como la radiación asociada con todas las posibles transiciones entre estados que forman dos niveles dados; en general, esta línea puede estar formada por varias componentes que son las transiciones entre dos estados explícitos.

La intensidad de una componente de una transición [25, 26] entre los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ es:

$$I = N(\alpha J J_z) A(\alpha\beta) E(\alpha\beta)$$

$$\text{con } E(\alpha\beta) = hc\sigma, A(\alpha, \beta) = \frac{64\pi^4 \sigma^3}{3h} |\langle \alpha | P | \beta \rangle|^2 \quad (1)$$

Donde:

- N Número de electrones en el estado $|\alpha J J_z\rangle$
- A Coeficiente de Einstein o probabilidad de una transición espontánea entre los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$
- P Momento dipolar o multipolar eléctrico o magnético
- σ Número de onda de la transición (cm^{-1})
- h Constante de Planck

Una forma diferente de especificar las intensidades, dada en la ecuación 2, es definiendo la fuerza del oscilador f_{ij} que es la suma de los cuadrados de los elementos de matriz del multipolo.

$$f_{ij} = \sum_{J_z, J'_z} |\langle \alpha J J_z | P | \beta J' J'_z \rangle|^2 \quad (2)$$

Se puede observar que f_{ij} no tiene dependencia con las componentes del momento total del átomo, por lo cual $N(\alpha J J_z) = N(\alpha J) / (2J+1)$, obteniendo la intensidad:

$$I(\alpha J, \beta j) = \frac{N(\alpha J)}{2J+1} \frac{8\pi^2 e}{3mc} f_{ij} \sigma^2 \quad (3)$$

La degeneración de cada configuración es:

- Para electrones no equivalentes: $2(2l+1)$

- Para el caso de electrones equivalentes:

$$\binom{14}{N} = 1, 14, 91, 364, 1001, 2002, 3003, 3432$$

Donde N es el número de electrones puede variar de 0 hasta 7; utilizando la simetría del binomio se tienen resultados equivalentes para la segunda mitad de la serie de tierras raras al cambiar: $N \rightarrow (14-N)$.

En el caso de las tierras raras, las transiciones de los niveles $4f^n$ se deben a los siguientes multipolos en orden de importancia:

1. Transiciones dipolares eléctricas
 - a. Permitidas
 - b. Prohibidas
2. Transiciones dipolares magnéticas
3. Transiciones multipolares

2.3- Transiciones dipolares Eléctricas (E1)

El momento dipolar eléctrico está definido [25] por la expresión: $\mathbf{P}_e = -\sum e \mathbf{r}_i$

En los átomos aislados o sometidos a un campo de fuerzas centrales, todos los estados tienen la misma paridad, ya sea par o impar, por lo cual, al calcular la función de onda final $|\psi'\rangle = P_e |\Psi_\alpha\rangle$, la simetría de la función de onda cambia, lo que implica que el producto $\langle \Psi_\beta | \psi' \rangle = 0$. En resumen, esto demuestra que la transición dipolar eléctrica en átomos aislados o sometidos a campo de fuerza centrales está prohibida por la regla de selección de paridad.

Experimentalmente, las transiciones de los niveles f^n es de tipo dipolar eléctrico, pero con una probabilidad de transición del orden de 10^{-3} . Las transiciones permitidas son del orden de 10^8 . En consecuencia, se puede suponer que la tierra rara está sometida a algún tipo de campo no central que crea una mezcla de funciones de onda de diferente paridad. En general, se supone que existen estados de tipo lf^n .

$^{1}(l+1)d^1$ ó $l^{f^{n-1}}(l+1)g^1$, o sea, que las funciones de onda en el esquema de acoplamiento LS se escribirán de la forma:

$$\Psi = \sum_n a_n \Psi_n \quad (4)$$

Donde el término ψ_0 es el término de paridad del estado f^n y los otros términos son de paridad opuesta. En resumen, las transiciones entre los niveles f^n de las tierras raras son de tipo dipolar eléctrico forzadas o prohibidas.

La transición tiene que cumplir varias reglas de selección de los armónicos esféricos:

$$\Delta S=0 \quad \Delta L=0, \pm 1$$

$$\Delta J=0, \pm 1 \quad \text{pero no entre dos estados con } J=0$$

La regla de selección de J es independiente del esquema de acoplamiento, pero las reglas de L y S dependen fuertemente del esquema utilizado.

La polarización de la radiación está determinada por la condición triangular de los 3-j símbolos, que establece $M+M'+q=0$, donde M y M' son las proyecciones de J en el eje z para los niveles de la transición; por lo tanto, pueden existir únicamente tres tipos de polarización, (ver tabla 2).

Tabla 2. Polarizaciones para transiciones dipolares eléctricas

ΔM	Q	Polarización
$M = M'$	0	Lineal, paralelo al eje z
$M = M'+1$	+1	Circular horaria en plano (xy)
$M = M'-1$	-1	Circular anti horaria en plano (xy)

2.4- *Transiciones dipolares Magnéticas (M1)*

El momento dipolar magnético [26] se define por: $\mu = L = \beta \Sigma (l_i + g s_i)$

Donde

β es el magnetón de Bohr

g es la constante giromagnética del electrón, con valor $g = 2,0023192$

En el esquema de acoplamiento LS este momento se convierte en $\mu = \beta (L + gS) = \beta (J + (g-1)S)$. Se puede observar que este operador tiene simetría par, por lo cual la transición es permitida por paridad.

El magnetón de Bohr puede escribirse como:

$$\beta = \frac{eh}{2mc} = e \frac{h^2}{me^2} \frac{e^2}{2hc} = ea_o \frac{\alpha}{2}$$

La constante de estructura hiperfina (α) vale $\alpha = 1/137$. La probabilidad de la transición es proporcional al momento dipolar elevado al cuadrado, vemos que las transiciones magnéticas deben ser unas α^2 veces más pequeñas que las transiciones eléctricas, esto explica que las transiciones eléctricas son mucho más intensas que las magnéticas.

Las reglas de selección obtenidas son:

$$\Delta L = 0 \quad \text{y} \quad \Delta S = 0 \quad \text{para los cuales} \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

Si se aplica un campo magnético externo, se tiene una regla extra $\Delta M = 0, \pm 1$

2.5- *Transición cuadrupolar eléctrica (E2)*

El operador cuadrupolar eléctrico [24] es $P = \Sigma r_i^2 C_q^2(j)$. Se observa que este operador tiene simetría par, por lo cual la transición no está prohibida por la paridad, sus reglas de selección son:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \quad J + J' \geq 2$$

Esta transición está altamente polarizada, pero su intensidad es muy baja, además, posee una alta dependencia angular, (ver tabla 3).

Tabla 3. Polarización para transiciones cuadrupolares eléctricas

ΔM	Q	$\theta=0$	$0<\theta<90^\circ$	$\theta=90^\circ$
$M= M'$	0	Cero intensidad	eje z	Cero intensidad
$M= M' \pm 1$	± 1	Circular	Elíptica	eje z
$M= M' \pm 2$	± 2	Cero intensidad	Elíptica	\perp eje z

2.6- *Métodos de análisis de las transiciones*

En esta investigación se ha adoptado una forma dual de análisis. Por un lado, se realiza un análisis cualitativo utilizando el modelo desarrollado por Judd [27] y Ofelt [28] y por el otro, se realiza un análisis bastante riguroso utilizando un programa realizado por Argonne National Laboratory. Este software denominado SPECTRA se encuentra en su primera versión de prueba y corre bajo un computador personal.

2.7- *Análisis Cuantitativo.*

El programa SPECTRA permite calcular los niveles de energía de los iones paramagnéticos con niveles f^n no llenos. Tiene cuatro ejemplos desarrollados, dos para lantánidos y dos para actínidos.

En general, el programa utiliza un algoritmo de evolución diferencial (DE) que es más efectivo para encontrar mínimos globales que los métodos de gradiente, ya que construye una función objetiva cuya minimización da un criterio claro de ajuste.

El algoritmo crea un vector “d” dimensional con los parámetros a optimizar y una cantidad mínima de 10d vectores (NP) para ajustar. Se seleccionan los valores iniciales de los vectores de forma aleatoria con el criterio de cubrir todo el espacio de manera uniforme.

Al final de cada iteración se evalúa la función objetivo. Si esta función disminuye, se utiliza el nuevo campo vectorial, sino se mantiene el campo anterior.

En este programa, las funciones de onda se escriben en el esquema de acoplamiento LS y utiliza una mezcla de estados de diferentes paridades para el ajuste entre los datos experimentales y las energías calculadas. Se pueden seleccionar dos formas de crear las funciones de onda:

- Formando un conjunto reducido de estados $|LSJ]m\rangle$, basados sobre el análisis de la composición de las funciones de onda hasta una energía de truncamiento específica.
- Formando un conjunto completo de estados $|LSJ]m\rangle$, para lo cual se deben cambiar los parámetros “Results” en el menú “Options”

El conjunto completo de funciones de onda $|LS\rangle$ construido para cada estado tiene las siguientes características:

- El número de términos es truncado al llegar a la energía máxima seleccionada, en general 30000 cm^{-1} o un máximo de 40 términos por defecto.
- Cada término presente tiene un porcentaje por arriba de un mínimo preestablecido (1%) sino, es eliminado.

Con el conjunto completo de funciones de onda, el programa genera las matrices necesarias para el cálculo, éstas son muy grandes, la solución es la más exacta, pero la convergencia del sistema puede ser bastante lenta. Con el conjunto reducidos de estados, el Hamiltoniano del ion libre y del campo cristalino son tratados simultánea e independientemente, generando dos conjuntos de matrices, lo cual hacer mucho más rápida la convergencia. Con este método, la función es construida en dos pasos:

- a. La matriz matemática para los iones libres es formada con los estados base $|LS\rangle$ y entonces es diagonalizada.
- b. Los estados $|J]m\rangle$ son obtenidos por combinación lineal de los estados $|LS\rangle$ antes encontrados.

En este momento se aplica la interacción de campo cristalino.

Debe hacerse notar que, con los dos procedimientos para obtener la función de onda, pueden llegarse a resultados muy diferentes si la interacción del campo cristalino es de una magnitud apreciable, por lo cual si este es el caso es mejor utilizar el primer método que es más exacto; pero mucho más lento.

El programa puede resolver el Hamiltoniano siguiente:

$$H = \sum_{i=2,4,6} F^i f_i + \zeta \sum s.l + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(G_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{i=0,2,4} M^i m_i + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i + H_{cf} \quad (5)$$

Con la versión actual del software disponible, los únicos parámetros ajustables son:

- Interacción coulombiana de repulsión electrón-electrón, F^2 , F^4 y F^6 , en forma restringida $F^4 = 0,808 F^2$ y $F^6 = 0,573 F^2$
- Constante de acoplamiento espín-orbital, ζ
- Constantes de interacción de dos cuerpos: α , β , γ
- El campo cristalino para estructuras: Cúbica, Hexagonal, Tetragonal, Trigonal.

El ajuste de los potenciales para el campo cristalino se realiza con la construcción de polinomios reales, donde los coeficientes de normalización son los de Stevens (B) y los potenciales para cada simetría se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros del campo cristalino en el programa Spectra en función del tipo de cristal

Simetría	Potencial
Cúbica	$B_4^0 C_4^0 + B_6^0 C_6^0 + B_4^4 C_4^4 + B_6^4 C_6^4$
Hexagonal	$B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_6^0 C_6^0 + B_6^6 C_6^6$
Tetragonal	$B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_6^0 C_6^0 + B_4^4 C_4^4 + B_6^4 C_6^4$
Trigonal	$B_2^0 C_2^0 + B_4^0 C_4^0 + B_6^0 C_6^0 + B_4^3 C_4^3 + B_6^6 C_6^6$

El programa utiliza, para los cálculos, las constantes de interacciones de tres cuerpos (T), integrales de Marvin (M) para interacciones magnéticas y correcciones para el espín-orbita debido a la interacción de la configuración (P); pero no realiza ajustes de estas en la presente versión.

Los ajustes del programa con los valores experimentales no toman en cuenta la intensidad de los niveles, únicamente su posición en número de onda (cm^{-1}); los resultados se dan en la forma siguiente:

- Energía de los niveles teóricos y experimentales.
- Función de onda con todos los componentes en el esquema de acoplamiento LS con la forma: $2S+1L_J(2J_m)$.
- Coeficiente de cada término en forma compleja.
- Cálculo de la magnitud del factor giro-magnético (g) utilizado para efecto Zeeman.
- También se dan, en una base de datos separada, los siguientes parámetros:
 - Valores de los elementos de matriz de los potenciales dobles reducidos para cada par de términos
 - Valores de los parámetros ajustados por el software para cada transición

En esta investigación se realizó el siguiente procedimiento de cálculo:

- Se realiza una asignación previa de los niveles de energía por comparación con las transiciones reportadas para las tierras raras en cada una de las configuraciones siguientes:
 - En el estado triplemente ionizado del ion libre.
 - En los materiales LaCl_3 , LaF_3
 - En la misma matriz o en matrices similares.
- Se creó un archivo con los datos de entrada que consiste en un archivo de texto donde cada línea tiene el valor en números de onda de la transición. Si alguna transición no es reportada, se le coloca a la línea el número menos uno (-1).

- Se realiza el procedimiento de ajuste con el programa Spectra, permitiendo variar los términos de interacción Coulombiana y espín-orbita.
- Después de obtener el mejor ajuste, valor mínimo de rms, se realiza un ajuste completo incluyendo la interacción de dos cuerpos, con variación de todos los parámetros.
- Finalmente, se incluye el campo cristalino, en los casos donde se desea estudiar el efecto de varias simetrías. Se mantienen los otros parámetros fijos.
- Con estos resultados, se revisan las asignaciones realizadas, en caso de ser necesario, se reasigna alguna transición; en algunos casos se pudieron re-asignar varias transiciones.

2.8- *Análisis con la Teoría de Judd-Ofelt*

En el año 1962, en trabajos independientes Judd [26] y Ofelt [28], desarrollaron un método para encontrar la intensidad de la transición en función de la fuerza del oscilador para las tierras raras en un medio material cualquiera. En este desarrollo encuentran que la probabilidad de transición P puede escribirse en función de tres parámetros empíricos y un operador tensorial de campo cristalino de rango k (potencial), con la siguiente expresión:

$$P = \frac{1}{(2J+1)} \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} (\alpha J \| U^k \| \beta J') \quad \text{con } \lambda = 2, 4, 6 \quad (6)$$

Esta expresión es desarrollada bajo las siguientes aproximaciones:

- Transición de tipo dipolar eléctrico o magnético
- Todos los niveles del estado base están igualmente poblados
- Esquema de acoplamiento LS
- La influencia del medio viene dada por medio del campo medio de Lorentz:
 - $\chi = (n^2+2)^2/9n$ transiciones dipolares eléctricas
 - $\chi = n^3$ transiciones dipolares magnética
- Todas las constantes fenomenológicas son cero o positivas

Para el cálculo de la expresión anterior se debe realizar el siguiente procedimiento:

- Construir una expresión para la función de onda
- Expresar los elementos de matriz como la suma de elementos de matriz reducidos que involucran los estados acoplados
- Encontrar los valores del potencial doblemente reducido en las tablas de Nelson y Koster [26]
- Construir una tabla para todas las transiciones con U^k .
- La expresión de Judd-Ofelt es ampliamente utilizada para el cálculo de las transiciones de los niveles $4f^n$ de las tierras raras, pero para los elementos más pesados de la serie Ω , tienen valores negativos. Debido a esto, la expresión ha sido expandida para considerar la mezcla de configuraciones, añadiendo el término.

$$P_{imp} = \frac{1}{(2J+1)} \frac{8\pi^2 mc\sigma}{3h} \chi \frac{\sigma}{\Delta E} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} (\alpha J \| U^k \| \beta J') \quad \text{con } \lambda = 1, 3, 5 \quad (7)$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre el estado base y el primer estado excitado

Con esta estructura se tienen términos impares en las constantes (Ω) y se debe conseguir que todos los términos sean positivos.

Esta expresión es igualada a la probabilidad de transición experimental para cada estructura observada en medidas de absorción óptica.

$$P_{exp} = \frac{mc^2}{N\pi e^2} \int \epsilon_i d\sigma = \frac{4,318 \times 10^{-9}}{Cl} \int \epsilon_i d\sigma \quad (8)$$

Donde:

m	Masa del electrón
c	Velocidad de la luz
N	Número de átomos de tierra rara
e	Carga del electrón
C	Concentración en Kg/l
l	Camino óptico en centímetros
$\int \epsilon_i d\sigma$	Área bajo la curva de cada pico en las medidas de absorción óptica

Se utilizan las asignaciones de las transiciones experimentales obtenidas por comparación con las referencias y las del programa Spectra. Se utilizó la estructura de la función de onda obtenida del programa Spectra en el esquema LS. Ésta se utilizó para la creación del esquema de niveles donde la separación de las transiciones con diferente momento orbital y de espín es grande en comparación con la separación para el mismo LS, pero con diferente momento total (J). Finalmente, se buscan en el libro de Nielson y Koster [29] los valores de los elementos de matriz del potencial doblemente reducido para cada transición.

Por otro lado, se encuentra la fuerza del oscilador o la probabilidad de transición con el programa Origin versión 5, calculando el área de cada pico después de substraerle el fondo o la línea de base. En el caso de los materiales Fluorados, se tenía una muestra sin dopar a la cual se le midió la absorción óptica y fotoluminiscencia, siendo este espectro restado de todos los otros antes de comenzar los cálculos.

El ajuste del área bajo la curva se realiza utilizando programas matemáticos y suponiendo una forma explícita para la transición, las más utilizadas son Gaussiana y/o Lorentziana. Carnall et al [29] encontraron que la gaussiana ajusta mejor la parte central del pico y la lorentziana la cola, por lo cual proponen el uso de una mezcla de las dos con una función peso entre ellas.

Después de tener los datos, el ajuste se realiza por medio de un análisis de mínimos cuadrados, utilizando como parámetros de ajuste los valores de Ω . El ajuste se considera óptimo al ser la función de la desviación cuadrática media (rms) mínima.

$$rms = \left[\frac{\sum (f_{cal} - f_{exp})^2}{q - p} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Donde:

- f_{cal} Fuerza del oscilador calculada
- f_{exp} Fuerza del oscilador experimental
- q El número de transiciones que se están utilizando
- p El número de parámetros a ser ajustados

3. Método Experimental

3.1- Preparación de las muestras

3.1.1- Matriz de vidrio fluorados

En esta sección se realiza una revisión de las principales propiedades de las matrices a ser estudiadas. La matriz de vidrio fluorindiado FUD posee una estabilidad química mayor que los vidrios fluorados [3, 4, 5] con una energía de los fonones ópticos de 450 cm^{-1} la cual es menor que la de los vidrios fluoroalumizados y fluorozirconados con energías de 600 y 580 cm^{-1} , respectivamente [6]. La matriz de vidrio fluorindiado es transparente en un amplio rango de energía [9] 250 nm hasta $9 \text{ }\mu\text{m}$ con un índice de refracción promedio de $1,5$. Estas características han creado un gran interés por su posible utilización como fibra óptica.

La mayoría de los trabajos encontrados se concentran en el análisis de los procesos de conversión de energía (up-conversion). En el trabajo de Martín et al [6] se estudia la luminiscencia del ión Tm^{3+} dopando utilizando como fuentes de excitación un láser excimer de ClXe ($\lambda=308\text{nm}$) y Nd:YAG ($\lambda=532 \text{ nm}$) y encuentro que un proceso de up-conversion con emisión en el rango de 450 a 480 nm . Se explica este proceso por un mecanismo de avalancha entre niveles energéticos del Tulio.

En el trabajo de Maciel et al [14] se analiza la absorción óptica y la emisión de una muestra de FUD dopada con Neodimio, excitada con luz blanca y un láser Nd:YAG , encontrando la conversión en el rango de 380 nm y 414 nm . Este proceso depende fuertemente de la energía de los fotones de excitación.

Oliveira et al [14] estudian el efecto del uso de co-dopante en muestras con $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ en una matriz FUD, excitada a 1.064 nm , encontrando un proceso de up-conversion a 485 nm , y se explica en función de la transferencia de energía desde los niveles del Yb^{3+} hasta el Er^{3+} , el cual es activado por un proceso multifonónico dependiente de la temperatura. Martín et al [5] estudian el sistema anterior en función de la concentración de Yb^{3+} y explican la cinética del proceso de transferencia de energía.

Recientemente, Zhicong et al [3] estudiaron el efecto de los co-dopantes $\text{Er}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ en la matriz de FUD con técnicas de fluorescencia con excitación de un láser de oscilador paramétrico (MOPO), encontrando una emisión a 1.554 nm , característica del Er^{3+} , con un umbral de potencia de entrada de 34mW y una eficiencia de 26% por encima del umbral

Las muestras de vidrios fluoroindados fueron crecidas por el Dr. A. Florez en la Universidad Industrial de Santander, Colombia. La composición química de todos los vidrios es la siguiente: $(40-x) \text{InF}_3 - 20\text{ZnF}_2 - 16\text{BaF}_2 - 20\text{SrF}_2 - 2 \text{GdF}_3 - x (\text{TR})\text{F}_3$, siendo x la fracción molar de la Tierra rara (TR) o lantánido utilizada. En la tabla 5, se muestran las tierras raras utilizadas y su concentración.

Tabla 5. Fracción molar de las tierras raras utilizadas

Tierra Rara	símbolo	Fracción molar
Neodimio	Nd	0,05; 0,5; 1; 2; 3
Praseodimio	Pr	0,01; 0,03
Erbio – Yterbio	Er - Yb	1; 2; 3
Tulio	Tm	1; 2; 3

Las muestras se prepararon en una cámara seca con atmósfera controlada de Argón, después de un proceso inicial de fluoración al que se sometieron los reactantes, adquiridos a las empresas Merck y Fluortran, en un crisol de platino a 400 °C, siguió el proceso de fundido, para lo cual se calentó el crisol a 850 °C para garantizar el fundido; luego, el líquido fue vertido en un molde precalentado a 260 °C para finalmente ser lentamente enfriado hasta alcanzar la temperatura ambiente.

3.1.2- *Matriz mono cristalina semiconductor*

Zanatta y Freire [15] han estudiado el efecto de recocido térmico en silicio hidrogenado amorfo (a-Si:H) dopado con ER con medidas de dispersión Rutherford, Raman, Absorción Óptica y Fotoluminiscencia y encontraron dos posibles mecanismos que explican los resultados experimentales:

Con el tratamiento térmico a $T < 400^\circ\text{C}$, ocurre una difusión de los átomos ligeros o una redistribución de los defectos después de la implantación, originando un fuerte incremento de la emisión del Er^{3+} a 1540 nm, con una la temperatura óptima de 200°C.

Con el tratamiento térmico a $T > 500^{\circ}\text{C}$ ocurre una fuerte disminución de la emisión que es atribuida a procesos de competición entre recombinación radiactiva y no-radiactiva y a la formación de nuevos defectos por la salida del Hidrógeno del compuesto.

En el trabajo de Kin et al [12] se estudian las condiciones para el incremento de la emisión del Er^{3+} en una matriz de GaN dopada con Mg, encontrando un incremento de la emisión de la muestra co-dopada con Magnesio frente a las muestras puras. En el trabajo de Lee et al [10], en muestras de GaN dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ se encuentra que en medidas de electroluminiscencia, la intensidad relativa de la emisión a 537 nm y a 621 nm puede ser controlada por el voltaje aplicado a la muestra.

Uno de los primeros reportes sobre crecimiento de TR_2S_3 fue realizado por Henderson et al [16] en el cual estudian las tierras raras Disproσιο, Gadolinio, Neodimio e Yterbio crecidos en forma de polvo y mono cristales, realizando medidas de análisis de pesada, rayos X, densidad, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica, potencia termoeléctrica y absorción óptica. Encontraron que, para el crecimiento de mono cristales, es necesaria la creación de una capa de carbón en las cápsulas con el fin de evitar la contaminación. Con las medidas de susceptibilidad magnética, determinaron que los lantánidos trabajan con valencia 3+ y con las medidas de absorción óptica encuentra para el Disproσιο, interacciones entre los niveles 4f.

En el trabajo de Swiatek et al [9] se reporta que en muestras de ZnS:Eu , el Europio trabaja con valencia +2 y sus niveles de energía se encuentran ubicados en el centro de la brecha del compuesto, ocurriendo una emisión en infrarrojo con ayuda de excitones enlazados del sistema.

En el trabajo de Keir et al [11] se estudian los efectos de los lantánidos: Disproσιο, Erblio, Holmio, Terblio y Tulio en el sistema ZnS , utilizando medidas electro-ópticas y electroluminiscentes. Se encontró que la emisión de estos materiales puede ser explicada en función de las transiciones internas de las tierras raras y dentro de un campo de electrones calientes del ZnS , puesto que al comparar con el material SrS , se observaron que en este último, la emisión es de mayor intensidad, pero a la misma energía; y esto es atribuido al incremento del campo de electrones calientes en el sistema SrS sobre el ZnS .

Haase y Steinfink [17,18] reportan medidas eléctricas y de potencia termoeléctrica en muestras de ErSe, ErSe₂, Er₂Se₃ y Er₃Se₄ ellos encontraron que los dos primeros tienen características metálicas y los otros dos son semiconductores de tipo degenerado.

Las muestras del semiconductor ZnSe dopado con diferentes Tierras raras fueron preparadas por los Drs. Witold Girit y Adán López en el Laboratorio de Física Aplicada de la Universidad de los Andes (U.L.A.), Venezuela.

La preparación de estos semiconductores se realizó por fusión en la llama, de los constituyentes estequiométricamente pesados, utilizando materiales de alta pureza. En las síntesis iniciales se mezclaron los tres elementos y se realizó la fusión, pero caracterizaciones posteriores mostraron que la reacción era incompleta; por lo cual se decidió preparar los dos binarios separadamente, ZnSe y TRSe, mezclarlos en la estequiometría requerida y proceder a su fusión en la llama.

Después de obtenida la síntesis, el material fue llevado a hornos de transporte químico, para el respectivo crecimiento de los cristales, utilizando como agente transportador al Yodo. En estos hornos se mantenía cada crecimiento un tiempo de 3 semanas. Las tierras raras utilizadas se muestran en la tabla 6, con una concentración del 2% para una única tierra rara y de 1% de cada una cuando se utilizaron dos tierras raras.

Tabla 6. Tierras Raras utilizadas para la preparación del semiconductor.

Elemento 1	Elemento 2	Símbolo	Concentración
Neodimio		Nd	3
Praseodimio		Pr	3
Gadolinio		Gd	3
Erbio		Er	1,5 : 1,5
Erbio	Praseodimio	Er - Pr	1,5 : 1,5
Erbio	Gadolinio	Er - Gd	1,5 : 1,5
Erbio	Europio	Er - Eu	1,5 : 1,5
Erbio	Yterbio	Er - Yb	1,5 : 1,5
Yterbio	Europio	Yb - Eu	1,5 : 1,5
Yterbio	Neodimio	Yb - Nd	1,5 : 1,5
Yterbio	Praseodimio	Yb - Pr	1,5 : 1,5

3.2- *Mediciones Realizadas*

A todas las muestras obtenidas se les realizaron mediciones de Absorción óptica y Fotoluminiscencia.

Las medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia se realizaron en el laboratorio de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes. Para las medidas de absorción se cuenta con un CARY 17D de la empresa Varian automatizado por el profesor Adán López. En este equipo se pueden realizar medidas desde Ultravioleta hasta cercano infrarrojo, de 185 nm hasta 2500 nm, ya que cuenta con un sistema de dos detectores:

- Un fotomultiplicador para el rango de UV-VIS, 250 a 800 nm
- Un PbS para el rango de infrarrojo, 900 nm a 2500 nm

El error en longitud de onda para las medidas es del orden de 0,1 y 1 nm para los rangos de VI-IR, respectivamente. Estos valores han sido reportados por el mismo equipo.

El software de medición es un programa escrito en el lenguaje LabView versión 2.3 que permite la realización de varias medidas para cada punto y promediarlas, además, tiene la posibilidad de realizar la misma medición varias veces. Estas dos características permiten mejorar significativamente la relación señal/ruido. En nuestro caso, se tomaron 75 medidas por puntos y 3 mediciones de cada espectro.

El sistema de fotoluminiscencia consta de un monocromador de 1000mm de longitud, con un fotomultiplicador para las medidas en el rango de Visible y cercano IR, de 350 nm hasta 1000 nm. Este sistema también fue automatizado por el Prof. López, bajo el software LabView. Las mediciones se realizaron por medio de un amplificador Lock-in de la empresa EG&G modelo 5208.

Para las medidas de fotoluminiscencia se utilizó como fuente de excitación, un láser de Argón de 15mW de potencia total de la empresa Ion Láser INC, tal que, en la línea con longitud de onda 488nm tiene a una intensidad máxima de 6mW. El sistema cuenta con un porta muestra de ángulo ajustable que permite variar el ángulo entre el láser incidente, la muestra y la normal a la rendija de entrada del monocromador. Este sistema se puede optimizar para una máxima recolección de la señal; en nuestro caso se encontró que la señal era máxima para ángulos de incidencia del láser respecto de la superficie horizontal de la muestra de aproximadamente 15° y 57° para las muestras de Vidrios fluoroindados y ZnSe, respectivamente.

El ángulo tan pequeño entre el porta muestra y el haz del láser para las mediciones con los vidrios fluoroindiados es debido a la poca absorción de estos a la longitud de onda utilizada, en consecuencia, el haz llegaba al porta muestra y se reflejaba, lo que podía dar una emisión del mismo porta muestra, por lo tanto se utilizó un ángulo para que el haz del láser atravesara toda la muestra sin llegar al porta muestras. Al realizar esto, también se encontró un efecto no esperado como fue un significativo incremento de la señal de fotoluminiscencia, posiblemente debido a que el haz del láser atraviesa una longitud mayor de la muestra.

Estas dos técnicas de medición se realizaron con las muestras colocadas dentro de un sistema de ciclo cerrado de helio gas de la empresa APD cryogenic que permite las mediciones entre 10K y 325K, con una estabilidad en la temperatura de 0,5 K en todo el rango de medidas.

4. Resultados y discusión

4.1- Resultados de vidrios fluoroindiados.

En la Figura 1 se puede observar el espectro de absorción óptica para la matriz de vidrio fluoroindiado sin ningún tipo de tierra rara en su estructura, a temperaturas 300 K y 20 K, respectivamente. Se observa que el espectro muestra una estructura suave con picos muy poco pronunciados. Los valores explícitos de estas estructuras en número de onda y longitud de onda se dan en la tabla 7.

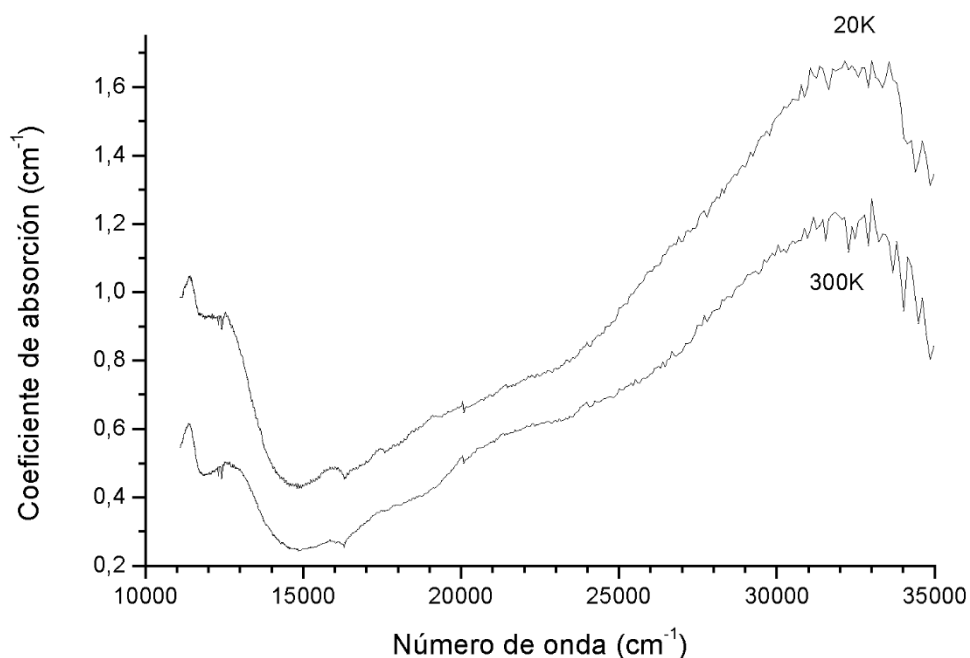


FIGURA 1.- Absorción óptica de la matriz fluorindiado a temperaturas de 20 K y 300 K.

Tabla 7. Estructuras observadas en los espectros de absorción óptica de la matriz.

T= 300 K		T= 20 K	
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\text{nm})$
11.363	880	11.415	876
12.658	790	12.531	798
15.822	632	16.000	625
17.421	574		
32.154	311	32.154	311

Estas estructuras son parte del espectro de la matriz misma, por lo cual, en el análisis de las transiciones de las tierras raras, se deben substrair. Debe tenerse en cuenta que pueden existir transiciones entre la matriz y la tierra rara o alguna coincidencia entre estas y las transiciones de los niveles f^n de los lantánidos.

Se hicieron y midieron muchas muestras con diferentes tierras raras a diferentes concentraciones y temperaturas. Analizaremos para este trabajo el resultado de las siguientes muestras:

- Vidrio fluoroindado con la concentración de la tierra rara de neodimio de 3%.
- Vidrio fluoroindado con dos tierras raras simultáneas de erbio/ytterbio a concentraciones de 1% y 3%.

4.1.1- Neodimio

Esta tierra rara tiene tres electrones de los niveles f desapareados, es de muy alta importancia ya que es la más utilizada para el cálculo de los parámetros de interacción en casi todos los modelos de las tierras raras.

En la figura 2 se muestran los espectros de absorción óptica en función de la temperatura para la mayor concentración de neodimio $x=3\%$. Las temperaturas medidas fueron: 300, 150, en el rango de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano. Se desplazaron las curvas para mayor claridad. En la figura 3 se muestra una ampliación de la medida a 11K para observar mejor el desdoblamiento de algunas estructuras existentes. En la tabla 8 se reportan las estructuras encontradas.

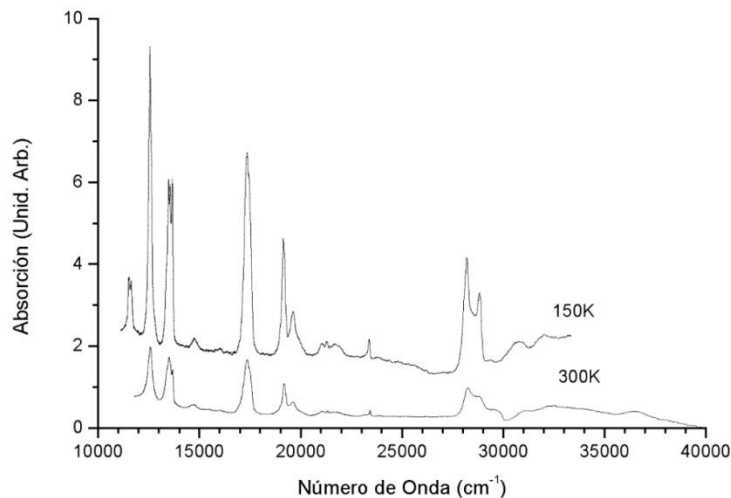


FIGURA 2.- Absorción óptica del fluorindado con neodimio $x=3\%$ a temperaturas de 150 K y 300 K.

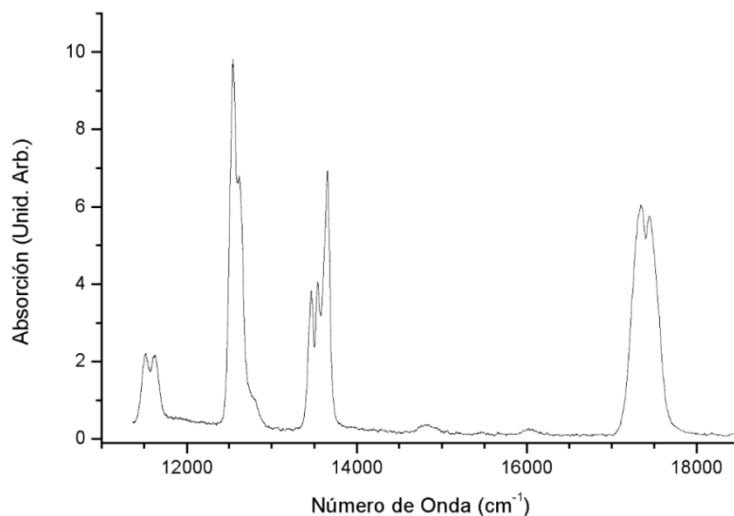


FIGURA 3.- Ampliación de los desdoblamientos de la absorción óptica del fluoruro de neodimio $x=3\%$ a una temperatura de 11 K.

Debe mencionarse que la variación de las transiciones con la temperatura está dentro de un rango máximo de 10 cm^{-1} al variar la temperatura de 150 K a 11 K y un máximo de 20 cm^{-1} para variaciones de 300 K a 150 K. De lo anterior, se puede afirmar que estas transiciones son debidas a niveles internos de los átomos. En algunas transiciones, la separación entre los picos es muy pequeña, por lo cual se piensa en desdoblamientos que pueden deberse al campo cristalino.

Tabla 8. Estructuras observadas en vidrios Fluoroindados con Neodimio al 3% para varias temperaturas.

300 K	150 K	100 K	50 K	11 K
	11.520	11.510	11.510	11.515
	11.619	11.617	11.614	11.625
12.563	12.543	12.537	12.540	12.541
13.477	13.461	13.458	13.458	13.463
	13.532	13.535	13.535	13.539
13.671	13.653	13.650	13.650	13.654
14.749	14.740	14.753	14.736	14.841
		16.035		16.031
17.361	17.349	17.343	17.355	17.349
		17.439	17.433	17.434
19.157	19.135	19.135	19.120	19.135
19.607	19.600	19.639	19.638	19.646
	21.061	21.061	21.079	21.106
	21.294	21.276	21.277	21.286
	21.682	21.729	21.795	21.787
23.419	23.375	23.375	23.364	23.375
28.249	28.184	28.169	28.184	28.201
28.818	28.818	28.801	28.801	28.818
	30.769	30.712	30.731	30.713
31.055	31.989	31.989		31.969

4.1.2- *Erbio / Yterbio*

En la figura 4 se muestran los resultados de absorción óptica para la concentración de 3% de tierra rara de Erblio e Yterbio para las temperaturas de 50 K y 15 K. Se puede observar que las estructuras principales son independientes de la temperatura, pero los picos más pequeños muestran un pequeño corrimiento menor de 30 cm⁻¹, ver tabla 9.

Los resultados para las muestras de menor concentración 2% y 1% se muestran en las figuras 5 y 6, para las temperaturas de 300 K y 20 K.

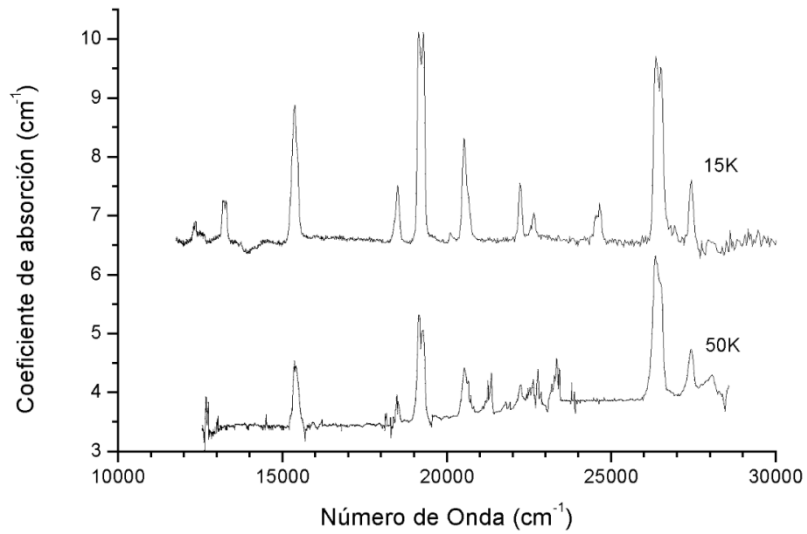


FIGURA 4.- Absorción óptica del fluorindiado con Er/Yb $x=3\%$ a temperaturas de 15 K y 50 K.

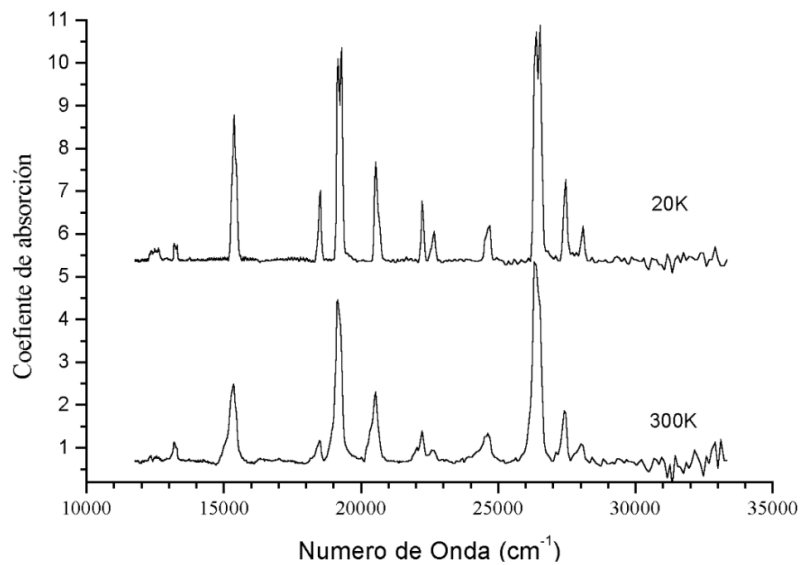


FIGURA 5.- Absorción óptica del fluorindiado con Er/Yb $x=2\%$ a temperaturas de 20 K y 300 K.

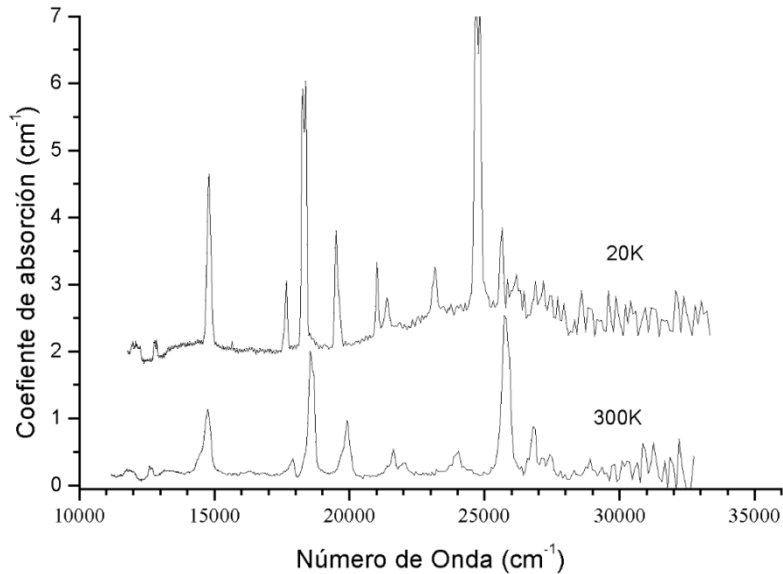


FIGURA 6.- Absorción óptica del fluorindio con Er/Yb $x= 1\%$ a temperaturas de 20 K y 300 K.

Se puede observar, en las tablas y curvas, que a baja temperatura existe un desdoblamiento de los picos a 18.501 cm^{-1} y 26.350 cm^{-1} que se puede deber al campo cristalino local; también se debe resaltar que la intensidad de las estructuras aumenta significativamente al disminuir la temperatura y tiene una disminución fuerte al bajar la concentración. En el caso del 1% de tierra rara se ve que la interacción con la matriz o la falta de interacción entre los iones, produce un corrimiento significativo de todo el espectro.

Las medidas de infrarrojo de este material se muestran en las figuras 7 y 8 para la concentración de 3% en función de la temperatura y las estructuras encontradas se reportan en la tabla 10. Se debe mencionar que la estructura alrededor de 10.235 cm^{-1} tiene muy poca movilidad al cambiar la temperatura, pero las otras dos estructuras, a pesar de tener poca movilidad, tienen un cambio significativo de intensidad relativa entre ellas en función de la temperatura.

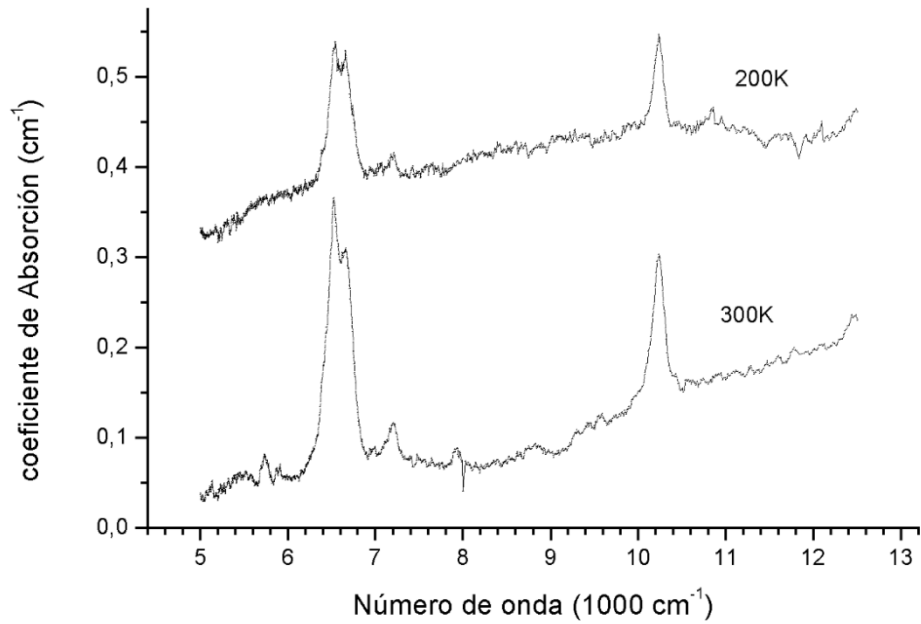


FIGURA 7.- Absorción óptica en la región del IR del fluorindio con Er/Yb $x= 3\%$ temperaturas de 200 K y 300 K.

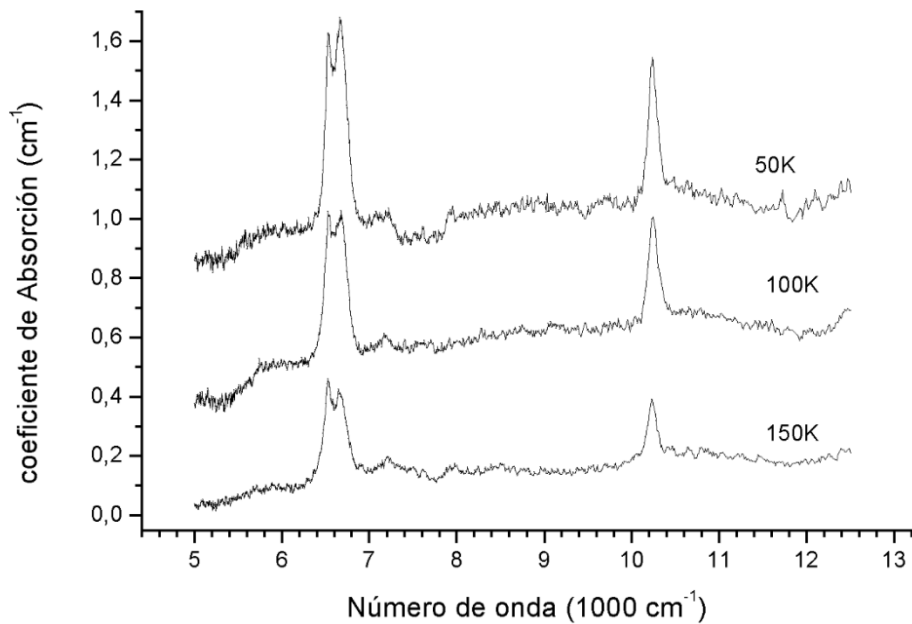


FIGURA 8.- Absorción óptica en la región del IR del fluorindio con Er/Yb $x= 3$ temperaturas de 50 K , 100 K y 150 K.

Tabla 9. Vidrio fluorindiado con Erblio e Yterbio con concentración de 3%

300 K	150 K	50 K	15 K
ν (cm ⁻¹)			
			12.368
			12.547
13.175			13.183
15.337	15.342	15.417	15.372
18.484	18.484	18.477	18.501
19.120	19.135	19.150	19.139
		19.275	19.267
			20.080
20.492	20.508	20.542	20.534
22.222	22.222	22.242	22.222
22.523	22.593	22.614	22.650
24.570	24.570	23.408	24.631
26.316	26.343	26.343	26.350
			26.491
27.397	27.397	27.427	27.434
	28.058	28.106	

Tabla 10. Estructuras en el infrarrojo para el vidrio fluorindiado con Erblio e Yterbio al 3 % para varias temperaturas.

300 K	200 K	150 K	100 K	50 K
ν (cm ⁻¹)				
6.523	6.540	6.523	6.540	6.527
6.658	6.653	6.667	6.684	6.662
10.235	10.235	10.225	10.245	10.235

En la figura 9, se muestran los espectros de fotoluminiscencia para dos temperaturas de 70 K, 100 K para la concentración de $x=3\%$ de Erblio e Yterbio, observándose una estructura intensa alrededor de 550 nm (18.100 cm⁻¹) con un espectro fino en ella y otra estructura de menor intensidad en 650 nm (15.300 cm⁻¹). Estas dos bandas son visibles para todas las temperaturas que se hicieron los experimentos de esta investigación. En todas ellas existen picos claramente definidos. También se observó que la forma de los picos es muy similar para todas las temperaturas de 70 K, 100 K, 150 K y 200 K. A temperatura ambiente cambia la forma cualitativa del pico más intenso. Ver tabla 9 se muestran las estructuras encontradas para varias temperaturas.

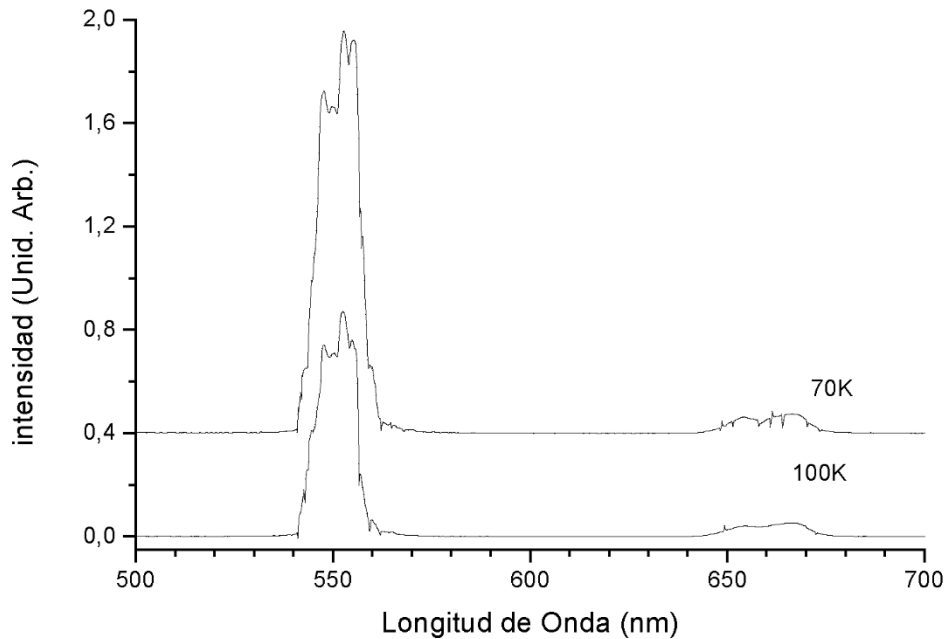


FIGURA 9.- Espectro de fotoluminiscencia del fluoruro de Er/Yb con $x=3\%$ a temperaturas de 70 K y 110 K.

Existe una estructura alrededor de 525 nm (19.000 cm^{-1}) compuesta por dos picos claramente separados. Ésta es visible únicamente a temperatura cercana al ambiente, debido a la disminución en intensidad del pico principal situado en 550 nm.

El pico central es el que presenta mayores variaciones ya que parece mostrar un desdoblamiento de su estructura fina al aumentar la concentración de Erblio e Yterbio y al cambiar la temperatura.

4.2- Resultados y discusiones de la Matriz mono cristalina semiconductor

Zanatta y Freire [15] han estudiado el efecto de recocido térmico en silicio hidrogenado amorfo ($\alpha\text{-Si:H}$) dopado con ER con medidas de dispersión Rutherford, Raman, Absorción Óptica y Fotoluminiscencia y encontraron dos posibles mecanismos que explican los resultados experimentales:

Con el tratamiento térmico a $T < 400^\circ\text{C}$, ocurre una difusión de los átomos ligeros o una redistribución de los defectos después de la implantación, originando un fuerte incremento de la emisión del Er^{3+} a 1540 nm, con una la temperatura óptima de 200°C .

Con el tratamiento térmico a $T > 500^\circ\text{C}$ ocurre una fuerte disminución de la emisión que es atribuida a procesos de competición entre recombinación radiactiva y no-radiactiva y a la formación de nuevos defectos por la salida del Hidrógeno del compuesto.

En el trabajo de Kin et al [12] se estudian las condiciones para el incremento de la emisión del Er^{3+} en una matriz de GaN dopada con Mg, encontrando un incremento de la emisión de la muestra co-dopada con Magnesio frente a las muestras puras. En el trabajo de Lee et al [10], en muestras de GaN dopadas con $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ se encuentra que en medidas de electroluminiscencia, la intensidad relativa de la emisión a 537 nm y a 621 nm puede ser controlada por el voltaje aplicado a la muestra.

Uno de los primeros reportes sobre crecimiento de TR_2S_3 fue realizado por Henderson et al [16] en el cual estudian las tierras raras Disproso, Gadolinio, Neodimio e Yterbio crecidos en forma de polvo y mono cristales, realizando medidas de análisis de pesada, rayos X, densidad, susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica, potencia termoeléctrica y absorción óptica. Encontraron que, para el crecimiento de mono cristales, es necesario la creación de una capa de carbón en las cápsulas con el fin de evitar la contaminación. Con las medidas de susceptibilidad magnética, determinaron que los lantánidos trabajan con valencia 3+ y con las medidas de absorción óptica encuentra para el Disproso, interacciones entre los niveles 4f.

En el trabajo de Swiatek et al [9] se reporta que en muestras de ZnS:Eu , el Europio trabaja con valencia +2 y sus niveles de energía se encuentran ubicados en el centro de la brecha del compuesto, ocurriendo una emisión en infrarrojo con ayuda de excitones enlazados del sistema.

En el trabajo de Keir et al [11] se estudian los efectos de los lantánidos: Disproso, Erblio, Holmio, Terbio y Tulio en el sistema ZnS , utilizando medidas electro-ópticas y electroluminiscentes. Se encontró que la emisión de estos materiales puede ser explicada en función de las transiciones internas de las tierras raras y dentro de un campo de electrones calientes del ZnS , puesto que al comparar con el material SrS , se

observaron que en este último, la emisión es de mayor intensidad, pero a la misma energía; y esto es atribuido al incremento del campo de electrones calientes en el sistema SrS sobre el ZnS.

Haase y Steinfink [17,18] reportan medidas eléctricas y de potencia termoeléctrica en muestras de ErSe, ErSe₂, Er₂Se₃ y Er₃Se₄ ellos encontraron que los dos primeros tienen características metálicas y los otros dos son semiconductores de tipo degenerado.

4.3- *Cálculos para los vidrios fluorindados.*

4.3.1- *Resolución del Hamiltoniano.*

Los cálculos para la búsqueda y asignación de las estructuras encontradas en todas las tierras raras se realizaron con el programa Spectra, con una asignación previa de la mayoría de los picos, con valores de las tablas del anexo.

Los cálculos se realizaron ajustando inicialmente los parámetros de interacción electrostática (Coulomb) y Espín-Órbita. Con los mejores resultados se incluyó la interacción de dos cuerpos y de último los diferentes campos cristalinos.

4.3.2- *Neodimio*

Los cálculos se realizaron en varias etapas. Se realizó un cálculo para la muestra de mayor concentración y temperatura de 300K; al obtener los mejores resultados de todos los parámetros, se procedió a realizar los cálculos definitivos a la concentración de 3% y temperatura de 11K. El método anterior se utilizó por ser la convergencia del programa Spectra bastante lenta, por lo cual se realizaron varias corridas en cada una de las cuales se utilizaron los parámetros del ajuste anterior. Con este procedimiento se pudo mejorar significativamente la convergencia del programa hasta llegar a un punto donde, entre dos corridas seguidas, el valor de la figura de mérito (r.m.s.) se mantuvo sin cambio significativo. Los resultados se muestran en la tabla 11.

Cuando se utilizó el software sin campo cristalino, se pudo ajustar la mayoría de las transiciones observadas, lo cual nos permite suponer que las muestras obtenidas son un tipo de vidrio, pero existen dos picos que tienen un desdoblamiento pequeño. Para ajustar estos picos se corrió el software con varios campos

cristalinos encontrando que, con un campo de tipo hexagonal, se obtienen los mejores resultados con un mínimo valor de la figura de mérito.

Los trabajos de Ruciman [31] predicen que los niveles ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4S_{3/2}$ se deben desdoblar en dos subniveles para cualquier simetría que no sea cúbica. Al ver los resultados en la tabla 11 podemos notar que el programa Spectra muestra éste desdoblamiento al incluir el campo cristalino, explicando las estructuras experimentales centradas en 11500 y 13400 cm^{-1} ; también aparece una línea situada en 13600 cm^{-1} que es asignada a la transición experimental en 13650 cm^{-1} . Debe mencionarse que esta línea es el resultado de la mezcla de estados de diferente paridad que realiza el software. Finalmente, el desdoblamiento en 17349 cm^{-1} también es obtenido al aplicar el campo cristalino, ver tercera columna de la tabla 11.

Este cuidadoso análisis fue realizado para todas las transiciones de la tierra rara Neodimio ya que los valores de sus constantes de interacción: Electrostática, espín-órbita, dos cuerpos y campo cristalino, serán utilizados como valores iniciales para los cálculos con todas las otras tierras raras; esto tiene como finalidad aumentar la velocidad de convergencia de programa.

Tabla 11. Transiciones experimentales (Exp.) y calculadas para $x=3\%$ y temperatura de 11 K. Se incluyen parámetros obtenidos con el software.

$\nu(\text{cm}^{-1})$ Exp.	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Calculado sin cc	$\nu(\text{cm}^{-1})$ Calculado con cc	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Asignación software	Parámetro	Valor
11.515	11.523	11.504	-8	$^4F_{3/2}$ *	F_2	79.971
11.625		11.674	-49	*	F_4	64.617
12.541	12.558		-17	$^4F_{5/2}$	F_6	45.823
12.617	12.647		-30	$^4F_{9/2}$	ζ	485
13.463		13.399	64	*	α	22,425
13.539		13.455	84	$^4S_{3/2}$ *	β	-484
13.654		13.600	54		γ	1.619
14.841	14.756		85	$^4F_{9/2}$	B_2^0	-6
16.031	16.270			$^2H_{11/2}$	B_4^0	1.971
17.349		17.331	18		B_6^0	50.098
17.434	17.900	17.483	-49	$^4G_{5/2}$	B_6^6	19.975
19.135	18.928			$^4G_{7/2}$		
19.646	19.439			$^2G_{9/2}$		
19.889	19.936		-47	$^2K_{15/2}$		
21.106						
21.286	21.292		-6	$^2G_{3/2}$		
21.787						
23.375	23.276		99	$^2P_{1/2}$		
28.201						
28.818	28.912		-94	$^4D_{5/2}$		
30.713	30.513			$^2I_{13/2}$		
31.969	32.053		-84	$^4D_{7/2}$		
		r.m.s.	66			

* Desdoblamiento debido al campo cristalino en una simetría Hexagonal.

4.3.3- Erblio/ Yterbio

Las estructuras encontradas en las medidas de absorción óptica con sus asignaciones previas se muestran en la tabla 12. Los cálculos se realizaron para la mayor concentración y la menor temperatura medida, eliminando inicialmente las transiciones alrededor de 6.530 cm^{-1} y 6.662 cm^{-1} , las cuales fueron analizadas posteriormente. En esta tabla se puede observar un valor de la figura de mérito (r.m.s.) de 336, que es un poco alta, esto puede deberse a la necesidad de utilizar algunas de las constantes que el programa no

ajusta como son interacción de tres cuerpos, interacción magnética e interacción de configuración, pero a pesar de esto, para los valores que se pudieron ajustar, el error es en general menor de 300 cm^{-1} entre los valores experimentales y calculados.

La estructura en 10.235 cm^{-1} puede ser asignada a cualquiera de las dos tierras raras utilizadas ya que el ión de Yterbio tiene únicamente un electrón en su capa f, por lo cual tiene una sola transición posible, que ha sido reportada por Carnall et al [32] en TRF_3 a 10.282 cm^{-1} .

Las transiciones obtenidas alrededor de 19.140 y 26.350 cm^{-1} , fueron encontradas con la aplicación de un campo cristalino. Se obtienen los mismos resultados si las simetrías son tetragonales y hexagonales. Esto está de acuerdo a los resultados de Ruciman [31] que indican que una tierra rara con momento total semientero se comporta de la misma forma ante cualquier campo cristalino que no sea cúbico.

En la tabla 13 se muestran los valores experimentales y calculados de las transiciones en el infrarrojo para este material, analizados en función de campos cristalinos hexagonal y tetragonal. Los parámetros obtenidos con éstos se dan en la tabla 14. Para este cálculo se mantienen constantes los parámetros de interacción de coulomb, espín-órbita y dos cuerpos. Estos resultados muestran que las estructuras de menor energía son más sensibles al campo cristalino. Para temperaturas bajas, el campo cristalino que da un mejor ajuste es el hexagonal, pero al aumentar la temperatura, pareciera que la muestra transita hacia un campo de tipo tetragonal, aun cuando existe alguna fluctuación; esto se podría deber a un reacomodo de las capas de átomos o moléculas al aumentar la temperatura, ya que el estado de vidrio permite un movimiento en su estructura, por no tener enlaces fuertes de largo alcance.

Ruciman [31] muestra que el estado base del ión de Erblio tiene una degeneración de ocho, para cualquier simetría que no sea cúbica. En las medidas de fotoluminiscencia se muestran estas posibles transiciones. La línea de emisión del láser de argón con longitud de onda 488 nm (20.491 cm^{-1}) puede bombear electrones hasta el estado excitado $^4F_{7/2}$ (20.534 cm^{-1}) y de aquí decaen hasta los niveles inferiores. En la tabla 15 se muestra el esquema del desdoblamiento de los niveles propuesto.

Hay cuatro transiciones a 526 , 535 , 654 y 666 nm que están bien determinadas en los espectros y fueron resueltas por deconvolución de los picos, para todas las concentraciones. Las otras líneas de emisión

se observan en la intensa banda central de emisión. Las estructuras fueron resueltas al realizar la deconvolución de este pico tomando como base la muestra de menor concentración (1%) donde se pueden resolver tres estructuras, designadas por las letras “c, e, f”, en la tabla 15. Al realizar el análisis para mayores concentraciones se resuelve una estructura denominada “e” en la misma tabla, la separación entre estas tres líneas es de 136, 88 y 129 cm^{-1} .

Para las concentraciones de 2% y 3% se encuentra un desdoblamiento de la estructura denominada “c”, el cual podría deberse al desdoblamiento del nivel $^4\text{S}_{3/2}$ que, de acuerdo a las tablas de Ruciman [30], debe ser de dos; obteniendo, en esta investigación, una separación de 20cm^{-1} para los vidrios fluoroindados; en el trabajo de Markus et al [7] se reporta una separación del nivel $^4\text{S}_{3/2}$ de $37,5\text{ cm}^{-1}$ en vidrios de aluminio silicatos, lo cual está en el orden de magnitud del aquí encontrado. Para todas las concentraciones a temperatura de 300 K se ve que el número de estructuras en el pico central se ha duplicado, lo cual está de acuerdo con la suposición hecha que se está observando el desdoblamiento del nivel $^4\text{S}_{3/2}$.

Tabla 12. Estructuras experimental y calculadas para el vidrio fluorindiado con Er/Yb para dos concentraciones a 50 K. Estado base del Erblio: $^4I_{15/2}$

x=3%	x=2%	Calculado	Asignación		Parám.	Valor
Exp.	Exp.	Sin CC	Erbio	Yterbio		
(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)				
6.527		6.422	$^4I_{13/2}$			
6.662					F ₂	101.513
10.235		10.194	$^4I_{11/2}$	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	F ₄	82.022
12.368		12.497	$^4I_{9/2}$		F ₆	58.167
12.547	12.594	Matriz			ζ	2.171
13.183	13.245	13.778			α	16,163
15.372	15.384	15.172	$^4F_{9/2}$		β	-606
18.501	18.519	18.284	$^4S_{3/2}$		γ	1.197
19.139	19.157					
19.267	19.305	19.249	$^2H_{11/2}$			
20.080						
20.534	20.534	20.256	$^4F_{7/2}$			
22.222	22.222	22.272	$^4F_{5/2}$			
22.650	22.675		$^4F_{3/2}$			
24.631	24.691	24.903	$^2H_{9/2}$			
26.350	26.385		$^4G_{11/2}$			
26.491		26.417				
27.434	27.472	27.117	$^4G_{9/2}$			
	28.089	28.077	$^2G_{7/2}$			
	r.m.s.	336				

Tabla 13. Ajuste de las estructuras en infrarrojo del Er/Yb para varias simetrías con concentración de 3 %.

v (cm ⁻¹)			Δv (cm ⁻¹)	
Exp.	Calculado			
	con CC			
	Hexagonal	Tetragonal	Hexagonal	Tetragonal
Temperatura: 50 K				
6.532	6.573	6.225	41	307
6.667	6.710		-43	--
7.189		7.711	--	
7.949	7.685	7.843	264	106
10.235	10.103	10.288	132	-53
Temperatura: 100 K				
6.523	6.417	6.375	106	148
6.671	6.826	6.672	-155	1
7.169	7.106	7.412	63	243
10.245	10.217	10.522	28	-277
Temperatura: 150 K				
6.527	6.420	6.558	107	-31
6.648	6.710	6.607	-62	41
7.210	7.412	7.641	202	-431
10.235	10.048	10.242	187	-7
Temperatura: 200 K				
6.540		6.421	--	119
6.658	6.609	6.689	49	-31
7.210	7.251	7.245	-41	-35
10.235	10.716	10.206	-481	29
Temperatura: 300 K				
5.730	5.679	5.493	52	238
6.527	6.544	6.468	-17	59
6.658	6.648	6.686	10	-28
7.205	7.161	7.210	44	-5
10.235	10.823	10.843	-588	-608

Tabla 14. Parámetros del campo cristalino para las estructuras en infrarrojo.

Temp. (K)	Simetría	B_2^0	B_4^0	B_6^0	B_4^4	B_6^4	B_6^6
50	Hexagonal	-22	289	3064	0	0	4
100	Tetragonal	-71	1.592	328	48	199	0
150	Tetragonal	414	-470	2.210	19	20	0
	Hexagonal	125	2.975	2.864	0	0	933
200	Tetragonal	297	-954	8.996	0	22	0
300	Tetragonal	633	1.798	-417	6	13	0

Tabla 15. Asignaciones de las transiciones desde diferentes estados excitados hasta el estado base del ion Er^{+3} , obtenidas con medidas de fotoluminiscencia, a una temperatura de 50 K.

X=3%	X=2%	X=1%	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Transición estados		
$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$	$\lambda(\text{nm})$		Excitado	Base	
526,9	520,7	526,5	18.975	$^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	a
535,0	531,2	534,5	18.697	$^2H_{11/2}$	$^4I_{15/2}$	b
547,5	547,3		18.255			
	549,5	548,5	18.232	$^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	c
552,6	552,4		18.096	$^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	d
555,7	554,9	555,5	18.008	$^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	e
559,3	559,8	559,1	17.879	$^4S_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	f
654,4	654,6	654,6	15.278	$^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	g
665,8	666,8	666,7	15.005	$^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	h

4.4- Análisis con el Modelo de Judd-Ofelt

4.4.1- Neodimio

Para el ajuste de los parámetros Ω de la teoría de Judd-Ofelt se utilizó el programa Origin versión 5, ya que puede realizarse una regresión lineal múltiple.

En la tabla 16 se muestran los potenciales doble reducidos para las transiciones seleccionadas. Los valores fueron tomados de las tablas de Nielson and Koster [29]; el análisis se realizó con las medidas de absorción óptica a la mayor concentración de Neodimio 3% y a temperatura ambiente para disminuir el efecto del desdoblamiento de los niveles. En la última columna se muestran los valores de la fuerza del

oscilador calculado de los parámetros obtenidos. Los valores obtenidos de las constantes fenomenológicas son:

$$\Omega_2=0,645 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_4=1,228 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_6=1,968 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Tabla 16. Parámetros utilizados en los cálculos de las constantes de Judd-Ofelt.

SLJ>	$\nu(\text{cm}^{-1})$	U_2^2	U_4^2	U_6^2	$f_{\text{exp}}(10^{-6})$	$f_{\text{cal}}(10^{-6})$
$^4F_{5/2}$	12.554	0	0,2371	0,397	6,788	6,8
$^4F_{7/2}$	13.522	0	0,0422	0,4245	8,339	8,2
$^4F_{9/2}$	14.516	0	0,0092	0,0417	1,332	1,1
$^4G_{5/2}$	17.376	0,8979	0,4093	0,0359	0,217	0,25
$^4G_{7/2}$	19.627	0,0550	0,1570	0,0553	0,152	0,17
$^4G_{9/2}$	19.249	0,0046	0,0608	0,0406	0,079	0,09
				r.m.s		0,02

4.4.2- Erblio / Yterbio

Los cálculos de la teoría de Judd- Ofelt también se realizaron utilizando la teoría estándar. Los valores de los elementos de matriz se muestran en la tabla 17. En la misma tabla se muestra la comparación entre las fuerzas del oscilador experimentales y calculadas. Debe observarse que las diferencias entre ellas son mayores que las encontradas para el Neodimio, lo cual queda reflejado en el valor de r.m.s. es mayor. Debido a este aumento del error, algunos investigadores [13,14] propusieron la necesidad de modificar la teoría de Judd-Ofelt. Los valores de las constantes son:

$$\Omega_2=2,57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_4=5,83 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \quad \Omega_6=2,10 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$$

Tabla 17. Parámetros para el cálculo de las constantes de Judd-Ofelt con Er/Yb.

SLJ>	$\nu(\text{cm}^{-1})$	U_2^2	U_4^2	U_6^2	$f_{\text{exp}}(10^{-6})$	$f_{\text{cal}}(10^{-6})$
$^4F_{9/2}$	15.337	0	0,4612	0,10647	1,537	1,431
$^4S_{3/2}$	18.450	0	0,223	0,12017	0,619	0,499
$^2H_{11/2}$	19.193	0,7326	0,00927	0,51679	2,190	1,673
$^4F_{7/2}$	20.491	0	0,628	0,0908	1,194	1,284
$^4F_{5/2}$	22.172	0	0,2237	0,21781	0,619	0,401
$^4F_{3/2}$	22.624	0	0,1256	0,16679	0,177	0,344
$^4G_{11/2}$	26.385	0,897	0,1172	0,55554	2,249	2,804
$^4G_{9/2}$	27.322	0	0,119	0,30408	0,751	1,055
				r.m.s		0,16

Para algunos de los conjuntos de constantes Ω , dieron valores negativos de Ω_i que están en contradicción con las aproximaciones del modelo de Judd-Ofelt [27, 28] que establece que las constantes fenomenológicas de ajuste deben ser cero o positivas; en consecuencia se eliminaron los conjuntos 4, 5, 8 y 12.

En los conjuntos donde Ω_1 aparece, este tiene valores altos comparados con los parámetros $\Omega_{2,4,6}$, excepto para el conjunto número 6, esto puede deberse a que casi todos los elementos de matriz para este parámetro son cero.

El parámetro Ω_2 ha sido asociado con la simetría alrededor de la tierra rara; en general, diferentes investigadores [6] reportan que pequeños valores de Ω_2 indican una alta simetría local. En esta investigación, todos los conjuntos tienen valores pequeños del parámetro, lo cual está de acuerdo en que el material es un buen vidrio. El conjunto 6 tiene un alto valor de Ω_2 que parecería indicar una alta inhomogeneidad en los cristales utilizados que explicaría los altos valores de la figura de mérito de este conjunto.

4.5- *Discusiones de Fluoroindidos*

4.5.1- *Neodimio*

El Neodimio posee 3 electrones en su capa f y es una de las tierras raras más estudiadas ya que casi todos los métodos y programas de análisis parten de este material para sus cálculos y ajustes.

En esta investigación se estudió el rango de 10000 a 32000 cm^{-1} y se observaron 20 estructuras diferentes sin tomar en cuenta los desdoblamientos de campo cristalino. Con esta cantidad de transiciones es posible realizar un ajuste preciso de la curva experimental.

Al observar las asignaciones realizadas por Carnal et al [30] para LaCl_3 mono cristalino, se aprecia que existe un corrimiento entre 50 a 200 cm^{-1} en nuestro material, posiblemente por el diferente ambiente en los dos materiales, pero la distribución de líneas observadas coincide con las reportadas.

Con el programa se calcularon los parámetros de interacción de coulomb, espín-órbita, interacción de dos cuerpos, notando que existe un incremento sistemático de estas constantes del orden del 10% con respecto a las reportadas para LaCl_3 y LaF_3 . Debe mencionarse que para este material es claramente necesario

el uso de la interacción de tres cuerpos pero el programa no puede ajustar y se tomó como cero para todos los cálculos. Algunas de las transiciones calculadas tienen discrepancias con respecto a las medidas, por lo cual asignamos una transición calculada a una experimental si su diferencia es menor a 200 cm^{-1} .

Al incluir la interacción de campo cristalino, se pueden ajustar los picos en 11.515 y 11.625 cm^{-1} que corresponden al desdoblamiento de campo cristalino, con un error relativamente pequeño. También aparecen en el programa otros picos en 13.399 y 17.331 cm^{-1} ; estos fueron observados encontradas en las medidas experimentales y aparecen en los cálculos al utilizar el campo cristalino, por lo cual se puede afirmar que estas líneas provienen del desdoblamiento de alguno de los niveles del neodimio debido al efecto del campo cristalino, pero también se observa para altos valores de número de onda un sistemático corrimiento entre los resultados experimentales y los calculados, posiblemente debido a la falta de términos de interacción de tres cuerpos, interacción magnética, etc., por lo cual los resultados del programa Spectra deben ser utilizados en una forma crítica y juiciosa.

Las transiciones debido al campo cristalino hacen suponer la posibilidad de dos mecanismos para su explicación

- La formación de micro cristales durante el proceso de crecimiento de los cristales, debido a una insuficiente velocidad de enfriamiento (quenching).
- La existencia de un ambiente local no esférico o simétrico, Se están observando efectos de la simetría local alrededor de la tierra rara, aun cuando la simetría a largo alcance en el vidrio pueda considerarse esférica.

En los espectros se puede observar que existe una concentración mínima de Tierra Rara para la cual se pierde el espectro de absorción bien definido y rico en estructura, por lo cual se puede definir que existe un mínimo de concentración para la cual la interacción entre los átomos de Neodimio es observable, este límite inferior se encuentran entre $0,05\%$ y $0,5\%$.

Los cálculos con el modelo fenomenológico de Judd-Ofelt muestran que con tres constantes Ω_i , el ajuste es muy preciso entre la fuerza del oscilador calculada y experimental, con un r.m.s. menor de $0,02$; lo

cual demuestra que la teoría estándar de Judd-Ofelt describe bien la interacción de los lantánidos de principio de la serie.

4.5.2- *Erbio / Yterbio*

Los iones de Er^{+3} y Yb^{+3} tienen características muy diferentes; el primero tiene 11 electrones en la subcapa f y el segundo únicamente uno, por lo cual tiene un espectro compuesto únicamente por dos líneas ^2F separadas alrededor de 10.000 cm^{-1} según trabajos de Carnall et al [32].

El espectro registrado en el rango de 5.000 a 28.000 cm^{-1} , ha sido comparado con los espectros reportados por Carnall et al [32] para LaF_3 mono cristalino y Carnall et al [33] en solución acuosa donde se tiene un buen acuerdo entre las transiciones reportadas y las encontradas en esta investigación dentro de un corrimiento máximo de aproximadamente 200 cm^{-1} .

Al utilizar el programa Spectra se computaron las constantes para calcular los parámetros de los niveles de energía del material. En general, no se realizaron cálculos con los dos elementos sino únicamente con el Erblio que, según la literatura [9, 34, 35] tiene un rango de energía mucho mayor que el Yterbio. Las transiciones calculadas están en acuerdo con las reportados experimentalmente, con una diferencia de aproximadamente 100 cm^{-1} .

La transición para el Yterbio se encuentra ubicada muy cerca de una transición del Erblio por lo cual es posible no se pueda observar estas dos transiciones separadamente. Varios autores [11, 14] muestran que esta cercanía da lugar a un bombeo óptico entre estos dos niveles.

También existen dos picos en el infrarrojo, alrededor de 6.530 cm^{-1} , y tienen un corrimiento y una variación significativa de su relación con la temperatura; esto se pudo explicar utilizando el campo cristalino, pero se notó que el campo hexagonal no ajustaba bien para todas las temperaturas, por lo que se realizó un análisis de estos picos en función de la temperatura y del campo cristalino, por supuesto utilizando los mismos valores de los parámetros de coulomb, espín-órbita, etc. Se observa de la tabla 13 que el campo cristalino tetragonal ajusta mejor los picos a bajas temperatura, pero al aumentarla, debido a la dilatación de la red, se observa una transición hacia un campo hexagonal que realiza un mejor ajuste cerca de 150K . Esto

puede deberse a que la estructura de un vidrio no es rígida y tiene facilidad de mover sus moléculas y poder cambiar la geometría alrededor de la Tierra Rara.

Al realizar un análisis con la teoría de Judd-Ofelt se encontró que este material ajusta bastante bien utilizando la teoría estándar, o sea, que no es indispensable incluir la existencia de constantes fenomenológicas impares, pero el error r.m.s. es un poco alto. Para la disminución del parámetro de mérito debe recurrirse a la teoría más general.

En este material, las medidas de fotoluminiscencia mostraron una estructura rica que, al ser analizada, permite observar que los picos no cambian con la temperatura, lo cual comprueba que su origen se debe a las transiciones de los niveles 4f del Erblio ya que el Yterbio no reporta fotoluminiscencia en el visible.

La explicación de esta estructura concentrada en estas dos bandas puede darse en función del desdoblamiento del nivel base del Erblio que, según el campo cristalino encontrado para esta estructura, ya sea el hexagonal o tetragonal, en base a los trabajos de Ruciman [31], se ve que, para un nivel con momento angular total semientero ($J=15/2$), debe desdoblarse en 5 y 8 niveles para un campo cúbico u otro campo cristalino, respectivamente. En consecuencia, debemos esperar que tengamos ocho niveles de desdoblamiento del estado base.

El láser de argón utilizado logra excitar el nivel $4F_{7/2}$ del Erblio y desde aquí ocurren las transiciones, ver figura 10, donde también se indican los fonones involucrados en la emisión del proceso para transiciones entre los estados excitados del sistema; las transiciones, hasta el estado base, son mucho más probables que la emisión no radiativa del sistema ya que la estructura presenta una fuerte luminiscencia hasta una temperatura cercana al ambiente. Algunos autores han atribuido este hecho al bombeo óptico por la contribución del Yterbio que tiene una transición de 10000 cm^{-1} y podría dar algunos electrones para este bombeo. Este proceso es factible en este experimento ya que se está bombeando directamente a un estado excitado mucho más alto que el del Yterbio.

Para las concentraciones más altas del ión de Erblio y a temperatura ambiente vemos un posible desdoblamiento del nivel $4S_{3/2}$, pero se necesita un sistema de mayor resolución para analizar claramente este desdoblamiento y sus transiciones hasta el nivel $4I_{15/2}$; el desdoblamiento de este nivel debe ser menor que el

existente para el nivel fundamental y se valor encontrado es del mismo orden que para los vidrios aluminio zirconados.

La emisión del ${}^2H_{11/2}$ está prohibido por conservación del espín, por lo cual su intensidad es muy baja y es observable únicamente a altas temperatura y a las mayores concentraciones del Erblio.

El desdoblamiento del estado base ${}^4I_{15/2}$ del erbio es importante ya que los modelos de cálculo parten de la suposición inicial que todos los niveles del estado base están igualmente poblados; aquí notamos que esto no es correcto ya que hay unas transiciones más intensas que otras.

4.6- *Medidas de Fotoluminiscencia*

4.6.1- *Resultados del ZnSe*

A las muestras crecidas del semiconductor ZnSe con y sin dopantes, se le realizaron extensas medidas de fotoluminiscencia en función de la temperatura, como puede verse en la Tabla 18; en la figura 10 se muestra una curva típica del semiconductor intrínseco, estas medidas. También se hicieron medidas con el semiconductor dopado y co-dopado con las tierras. En este trabajo solamente mostraremos el análisis hecho al semiconductor co-dopado con europio, Yterbio (Eu/Yb).

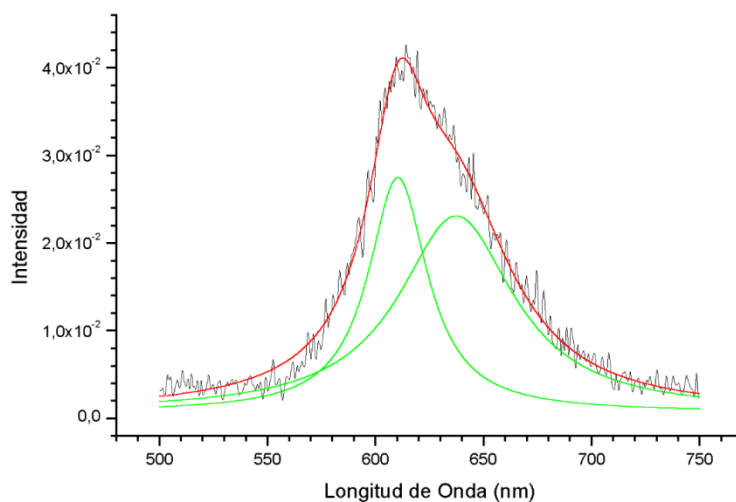


FIGURA 10.- Espectro de fotoluminiscencia del semiconductor ZnSe sin dopar a la temperatura de 18 K.

Tabla 18 : Medidas de Fotoluminiscencia para el ZnSe en función de la tierra rara y la temperatura

ZnSe:TR	Temperatura (K)							
Puro		200	150	100	75	50	25	18
Pr			150	100	75	50		18
Nd	250	200	150	100	75	50	25	18
Eu	250	200	150	100	75	50	25	18
Gd			150	100	75	50	25	18
Er	250	200	150	100	75	50	25	
Yb	250	200	150	100	75	50	25	18
Pr-Gd					75	50	23	20
Pr-Er						50		18
Eu-Er		200	150	100	75	50	25	
Eu-Yb		200	150	100	75	50	25	20
Er-Gd				100	75	50		19
Er-Yb					75	50	25	19

En las muestras de ZnSe sin dopar y dopadas con una sola tierra rara se observan una banda ancha centrada en el rango de 600nm, ver figura 10.

El análisis de esta banda se realizó con la técnica de deconvolución utilizando el programa Origin, versión 5. Se utilizaron gaussianas o lorentzianas hasta obtener el menor valor de parámetro de error, Chi cuadrado. Para todas las temperaturas analizadas se supuso que el pico estaba formado por una curva; si el ajuste era pobre (chi cuadrado menor de 10^{-4}) se propuso la existencia de dos estructuras. El criterio utilizado para decidir respecto al número de curvas fue el parámetro de error (Chi cuadrado), el ajuste se finalizó al alcanzar este parámetro un valor menor a 10^{-5} .

Para las temperaturas de 18, 25, 50 y 75K el mejor ajuste se consiguió utilizando dos gaussianas; para las temperaturas superiores se obtenía el mismo ajuste utilizando una sola gaussiana. En todos los casos, el Chi cuadrado fue menor de 10^{-5} .

Al analizar la gráfica de fotoluminiscencia para la muestra de ZnSe pura (sin dopantes de Tierras raras), se observa que la banda está formada por dos estructuras, denominadas bandas A y B, centradas en 1,94 y 2,03 eV, respectivamente, cada una con variaciones menores de 0,04 eV al cambiar la temperatura, ver Tabla 19; en general la banda B es menos intensa que la banda A y con un ancho mitad mayor, el mejor ajuste para estas curvas se encontró con curvas de tipo Lorentzianas.

La variación de las dos bandas en función de la temperatura, donde se observa que la banda denominada B muestra una muy pequeña variación al subir la temperatura, mientras que la banda A muestra una mayor, un comportamiento similar a los reportados por López et al [38] para el $\text{Cd}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Se}$, el cual es atribuido por estos investigadores a la existencia de dos centros de donores y dos de aceptores en este material.

Tabla. 19: Estructuras que forman la banda de fotoluminiscencia del ZnSe.

18K	25K	50K	75K	100K	150K	200K	Temperatura	
$\lambda(\text{nm})$							Banda	(eV)
610	609	609	609	609	613	608	B	2,03
637	637	638	636	627	626	625	A	1,94

4.6.2- *Europio - Yterbio*

Las medidas de fotoluminiscencia del ZnSe dopado con estas dos Tierras raras simultáneamente muestran una rica estructura en función de la temperatura, ver Tabla 20 y figuras 11 y 12.

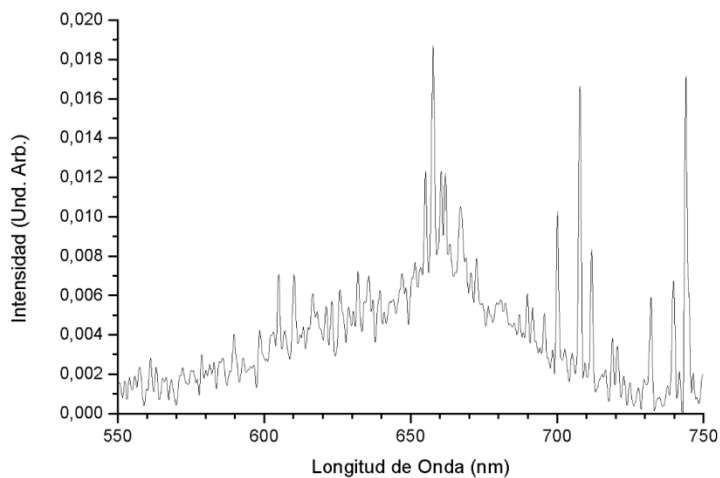


FIGURA 11.- Espectro de fotoluminiscencia del semiconductor ZnSe co-dopado con Yb/Eu A una temperatura de 20 K

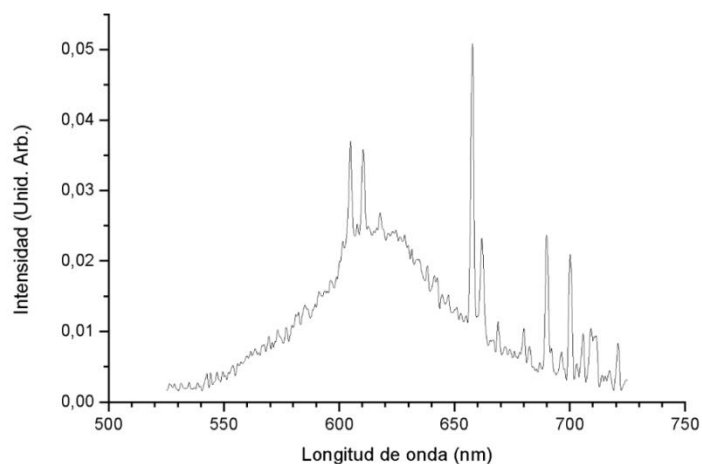


FIGURA 12.- Espectro de fotoluminiscencia del semiconductor ZnSe co-dopado con Yb/Eu a temperatura de 200 K.

Las gráficas a todas las temperaturas muestran la fotoluminiscencia de la matriz de ZnSe y sobre ésta una estructura fina e intensa debido a las transiciones de las tierras raras Yterbio y Europio; obsérvese que para la temperatura de 20K, el pico central de la fotoluminiscencia está corrido hacia la zona de bajas energías. Este efecto podría deberse a varias causas:

- Error experimental, por un error en la colocación de la longitud de onda inicial del monocromador; el cual es tomado como referencia por el programa de control y adquisición ya que el monocromador responde a los comandos del computador, pero no envía información directa de posición. Se puede entender que fue la causa más probable.
- La curva obtenida sea la envolvente de las bandas del ZnSe y los niveles de emisión de las dos tierras raras. Esta causa es poco probable ya que los niveles de las tierras son muy estrechos, por lo que no deben cambiar significativamente la estructura de una banda con un ancho mitad mucho mayor.

La tabla 20 muestra los valores de estas estructuras. La columna del número de onda (ν) reproduce el valor promedio de la emisión. Se debe hacer notar que la variación máxima es de menos de 20 cm^{-1} . En la última columna se da una asignación previa al comparar nuestras transiciones con las observadas de EuCl_3 con la técnica de fluorescencia [36].

La emisión ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ tiene una degeneración de 4 para una simetría cúbica, según las tablas de Ruciman [30] por lo cual, utilizando el campo cristalino, esta transición debe cubrir las estructuras: 13.443, 13.521, 13.626, 13.872 cm^{-1} . Otras estructuras como son: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ó ${}^7\text{F}_3$ tienen una degeneración de cuatro y tres, respectivamente, por lo cual se pueden cubrir las transiciones en la región de 14286 a 15113 cm^{-1} . La estructura encontrada en 544 nm (18.368 cm^{-1}) no puede ser asignada a ninguna transición entre niveles del Erblio. Podría deberse a una transición entre los niveles donador-aceptor del ZnSe y los del Erblio.

Debe observarse que la emisión de la tierra rara comparada con la del ZnSe, tiene mayor intensidad y aumenta al aumentar la temperatura. Además, la posiciones de los picos permanece invariante con la temperatura, esto permite afirmar que las estructuras observadas se deben a transiciones 4f del ión de Erblio.

La estructura en 660 nm (15.113 cm^{-1}) asignada a $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ es la más intensa de todas y se mantiene invariante en posición en todo el rango de temperatura, por lo cual en una primera aproximación, es una candidata para posibles aplicaciones en esta estructura.

Tabla 20. Medidas de fotoluminiscencia de las muestras de ZnSe: Eu - Yb

Temperatura					Asignación	
20 K	50 K	75 K	100 K	150 K		
$\lambda(\text{nm})$					$\nu(\text{cm}^{-1})$	
743,9					13.443	$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ *
739,6					13.521	*
733,9					13.626	*
720,6	720,7	720,9	720,9	720,9	13.872	*
711,7	710,4	711,4	711,5	711,2	14.061	
707,3	708,8	709,3	709,2	708,9	14.106	$^5D_1 \rightarrow ^7F_6$
	705,1	705,7	705,7	705,7	14.170	$^5D_1 \rightarrow ^7F_6$
700,0	699,9	699,9	700,5	700,0	14.286	
695,7		696,4	696,2	695,9	14.370	**
689,7	689,6	690,0	689,9	689,8	14.496	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ **
672,3		678,1	680,2	680,0	14.706	**
666,9		668,5	668,5	668,7	14.957	
660,4	661,9	661,8	661,8	661,7	15.113	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
657,6	657,5	657,6	657,6	657,7	15.205	$^5D_1 \rightarrow ^7F_5$
610,3	610,3	610,4	610,0	610,2	16.388	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
604,8	604,7	604,3	604,8	604,7	16.537	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
	595,9	599,2			16.781	$^5D_2 \rightarrow ^7F_6$
	544,4	544,0			18.368	
	534,5	534,6			18.705	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$

* y ** Desdoblamiento debido al campo cristalino cúbico

4.7.- *Análisis de los resultados en los Fluorindados.*

4.7.1- *FUD con Neodimio*

El Neodimio posee 3 electrones en su capa f y es una de las tierras raras más estudiadas ya que casi todos los métodos y programas de análisis parten de este material para sus cálculos y ajustes. En esta investigación se estudió el rango de 10000 a 32000 cm^{-1} y se observaron 20 estructuras diferentes sin tomar en

cuenta los desdoblamientos de campo cristalino. Con esta cantidad de transiciones es posible realizar un ajuste preciso de la curva experimental.

Al observar las asignaciones realizadas por Carnall y colaboradores [30] para LaCl_3 mono cristalino, se aprecia que existe un desplazamiento entre 50 a 200 cm^{-1} en nuestro material, posiblemente por el diferente ambiente en los dos materiales, pero la distribución de líneas observadas coincide con las reportadas.

Con el programa se calcularon los parámetros de interacción de coulomb, espín-órbita, interacción de dos cuerpos, notando que existe un incremento sistemático de estas constantes del orden del 10% con respecto a las reportadas para LaCl_3 y LaF_3 . Debe mencionarse que para este material es claramente necesario el uso de la interacción de tres cuerpos pero el programa no puede ajustar y se tomó como cero para todos los cálculos. Algunas de las transiciones calculadas tienen discrepancias con respecto a las medidas, por lo cual asignamos una transición calculada a una experimental si su diferencia es menor a 200 cm^{-1} .

Al incluir la interacción de campo cristalino, se pueden ajustar los picos en 11.515 y 11.625 cm^{-1} que corresponden al desdoblamiento de campo cristalino, con un error relativamente pequeño. También aparecen en el programa otros picos en 13.399 y 17.331 cm^{-1} ; estos fueron observados encontradas en las medidas experimentales y aparecen en los cálculos al utilizar el campo cristalino, por lo cual se puede afirmar que estas líneas provienen del desdoblamiento de alguno de los niveles del neodimio debido al efecto del campo cristalino, pero también se observa para altos valores de número de onda un sistemático corrimiento entre los resultados experimentales y los calculados, posiblemente debido a la falta de términos de interacción de tres cuerpos, interacción magnética, etc., por lo cual los resultados del programa Spectra deben ser utilizados en una forma crítica y juiciosa.

Las transiciones debido al campo cristalino hacen suponer la posibilidad de dos mecanismos para su explicación:

- La formación de micro cristales durante el proceso de crecimiento de los cristales, debido a una insuficiente velocidad de enfriamiento (quenching)

- La existencia de un ambiente local no esférico o simétrico, Se están observando efectos de la simetría local alrededor de la tierra rara, aun cuando la simetría a largo alcance en el vidrio pueda considerarse esférica.

En los espectros se puede observar que existe una concentración mínima de Tierra Rara para la cual se pierde el espectro de absorción bien definido y rico en estructura, por lo cual se puede definir que existe un mínimo de concentración para la cual la interacción entre los átomos de Neodimio es observable, este límite inferior se encuentren entre 0,05 % y 0,5 %.

Los cálculos con el modelo fenomenológico de Judd-Ofelt muestran que con tres constantes Ω_i , el ajuste es muy preciso entre la fuerza del oscilador calculada y experimental, con un r.m.s. menor de 0,02; lo cual demuestra que la teoría estándar de Judd-Ofelt describe bien la interacción de los lantánidos de principio de la serie.

4.7.2- FUD con Erblio / Yterbio

Los iones de Er^{+3} y Yb^{+3} tienen características muy diferentes; el primero tiene 11 electrones en la subcapa f y el segundo únicamente uno, por lo cual tiene un espectro compuesto únicamente por dos líneas ^2F separadas alrededor de 10.000 cm^{-1} según trabajos de Carnall et al [35]. El espectro registrado en el rango de 5.000 a 28.000 cm^{-1} , ha sido comparado con los espectros reportados por Carnall et al [32] para LaF_3 mono cristalino y Carnall et al [33] en solución acuosa donde se tiene un buen acuerdo entre las transiciones reportadas y las encontradas en esta investigación dentro de un corrimiento máximo de aproximadamente 200 cm^{-1} . Al utilizar el programa Spectra se computaron las constantes para calcular los parámetros de los niveles de energía del material. En general, no se realizaron cálculos con los dos elementos sino únicamente con el Erblio que, según la literatura [9, 34, 35] tiene un rango de energía mucho mayor que el Yterbio. Las transiciones calculadas están en acuerdo con las reportados experimentalmente, con una diferencia de aproximadamente 100 cm^{-1} .

La transición para el Yterbio se encuentra ubicada muy cerca de una transición del Erblio por lo cual es posible no se pueda observar estas dos transiciones separadamente. Varios autores [11, 14] muestran que esta cercanía da lugar a un bombeo óptico entre estos dos niveles.

También existen dos picos en el infrarrojo, alrededor de 6.530 cm^{-1} , y tienen un corrimiento y una variación significativa de su relación con la temperatura; esto se puede explicar utilizando el campo cristalino, pero se notó que el campo hexagonal no ajustaba bien para todas las temperaturas, por lo que se realizó un análisis de estos picos en función de la temperatura y del campo cristalino, por supuesto utilizando los mismos valores de los parámetros de coulomb, espín-órbita, etc. Se observa de la tabla 13 que el campo cristalino tetragonal ajusta mejor los picos a bajas temperatura, pero al aumentarla, debido a la dilatación de la red, se observa una transición hacia un campo hexagonal que realiza un mejor ajuste cerca de 150K. Esto puede deberse a que la estructura de un vidrio no es rígida y tiene facilidad de mover sus moléculas y poder cambiar la geometría alrededor de la Tierra Rara.

Al realizar un análisis con la teoría de Judd-Ofelt se encontró que este material ajusta bastante bien utilizando la teoría estándar, o sea, que no es indispensable incluir la existencia de constantes fenomenológicas impares, pero el error r.m.s. es un poco alto. Para la disminución del parámetro de mérito debe recurrirse a la teoría más general.

En este material, las medidas de fotoluminiscencia mostraron una estructura rica que, al ser analizada, permite observar que los picos no cambian con la temperatura, lo cual comprueba que su origen se debe a las transiciones de los niveles 4f del Erblio ya que el Yterbio no reporta fotoluminiscencia en el visible.

La explicación de esta estructura concentrada en estas dos bandas puede darse en función del desdoblamiento del nivel base del Erblio que, según el campo cristalino encontrado para esta estructura, ya sea el hexagonal o tetragonal, en base a los trabajos de Ruciman [31], se ve que, para un nivel con momento angular total semientero ($J=15/2$), debe desdoblarse en 5 y 8 niveles para un campo cúbico u otro campo cristalino, respectivamente. En consecuencia, debemos esperar que tengamos ocho niveles de desdoblamiento del estado base.

El láser de argón utilizado logra excitar el nivel $4F_{7/2}$ del Erblio y desde aquí ocurren las transiciones mostradas en la figura (14), donde también se indican los fonones involucrados en la emisión del proceso para transiciones entre los estados excitados del sistema; las transiciones, hasta el estado base, son mucho más probables que la emisión no radiativa del sistema ya que la estructura presenta una fuerte luminiscencia

hasta una temperatura cercana al ambiente. Algunos autores han atribuido este hecho al bombeo óptico por la contribución del Yterbio que tiene una transición de 10000 cm^{-1} y podría dar algunos electrones para este bombeo. Este proceso es factible en este experimento ya que se está bombeando directamente a un estado excitado mucho más alto que el del Yterbio.

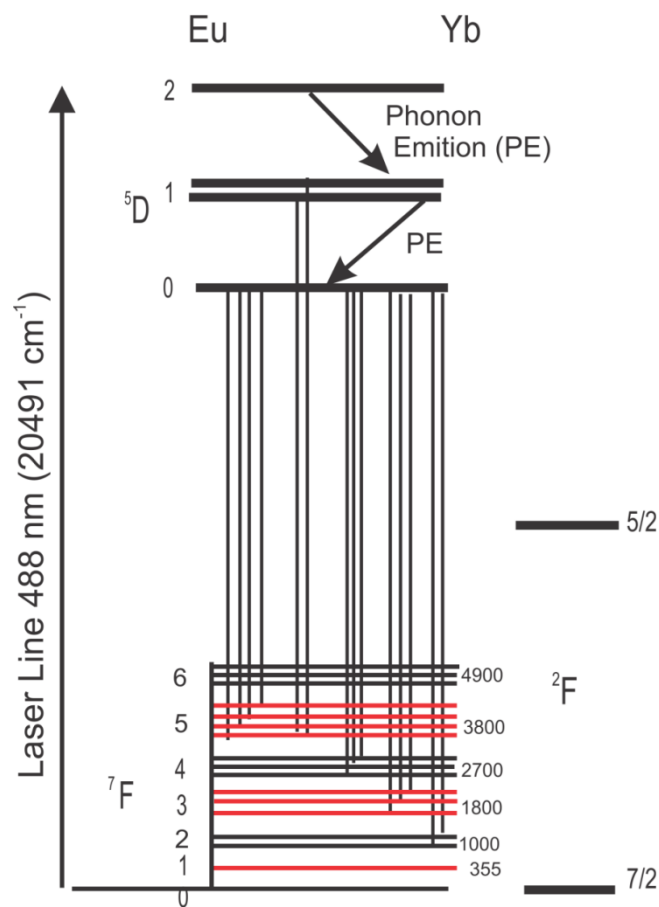


FIGURA 13.- Esquema para los niveles de energía experimentales y calculados del ZnSe co-dopado con Yb/Eu y el desdoblamiento del estado base del Yb^{3+} .

Para las concentraciones más altas del ión de Erblio y a temperatura ambiente vemos un posible desdoblamiento del nivel $4S_{3/2}$, pero se necesita un sistema de mayor resolución para analizar claramente este desdoblamiento y sus transiciones hasta el nivel $4I_{15/2}$; el desdoblamiento de este nivel debe ser menor que el

existente para el nivel fundamental y se valor encontrado es del mismo orden que para los vidrios aluminio zirconados.

La emisión del ${}^2H_{11/2}$ está prohibido por conservación del espín, por lo cual su intensidad es muy baja y es observable únicamente a altas temperatura y a las mayores concentraciones del Erblio. El desdoblamiento del estado base ${}^4I_{15/2}$ del erbio es importante ya que los modelos de cálculo parten de la suposición inicial que todos los niveles del estado base están igualmente poblados; aquí notamos que esto no es correcto ya que hay unas transiciones más intensas que otras.

4.8- *Discusiones del ZnSe con Tierras Raras Europio – Yterbio*

En las medidas de fotoluminiscencia existe un cambio significativo, sigue existiendo las bandas situadas alrededor de 600 nm atribuidas al ZnSe con el mismo orden de intensidad, pero superpuestas a éstas, existen una serie de emisiones muy agudas que no se mueven con el cambio de temperatura, éstas son atribuidas a transiciones entre los niveles f-f de los iones de Eu^{+3} y Yb^{3+} . Estas líneas tienen una intensidad variable, en algunos casos hasta tres veces más intensas que la emisión del ZnSe. Algunas de estas emisiones han sido reportadas en otros materiales dopados con europio únicamente. En el trabajo de Chen et al [37], donde estudian la fluorescencia de europio del ZnS, encuentran que las transiciones entre 600 y 700 nm se deben al ión Eu^{3+} y una amplia transición en el rango de 500 nm corresponden a transiciones del Eu^{2+} . Como en esta investigación solo se encontraron transiciones desde 600 nm en adelante, se supondrá, en estas discusiones, que el Europio tiene un estado de oxidación de +3.

En el trabajo de Lee et al [10] sobre GaN codopado con Er y Eu comprueban con medidas de electroluminiscencia, que la emisión alrededor de 600 nm corresponde al Europio y que ésta es controlada por el voltaje aplicado; al aumentar el voltaje, también aumenta significativamente la emisión.

Los dos trabajos anteriormente mencionados están en acuerdo con las medidas reportadas en esta investigación, aun cuando no puede realizarse una comparación exacta ya que ellos utilizan otras matrices semiconductoras. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron medidas de ZnSe dopado o diluido con estas dos Tierras Raras.

En nuestro caso, la línea azul del láser de argón tiene un número de onda de 20.491 cm^{-1} ($\lambda=488 \text{ nm}$), lo cual está bastante cerca de la transición ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ que está reportada en 21.494 y 21.507 cm^{-1} , para el EuCl_3 y EuF_3 [26, 32], ver tabla A-3 del anexo; por tanto, para explicar la excitación, deben producirse algunos de los siguientes mecanismos:

- La absorción de algunos fonones del ZnSe, para completar la energía faltante.
- Bombeo óptico desde el ion de Yterbio que posee una transición de 10.260 cm^{-1} entre los niveles ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$, lo cual pudiera ocurrir si, en la absorción del haz del láser, participan dos iones de Yterbio. La probabilidad de ocurrencia de este evento simultáneamente es baja.

Lo antes expuesto parece indicar que el mecanismo más probable es el primero, una absorción del láser principalmente por los iones de Eu^{3+} y la absorción de algunos fonones del ZnSe para llevar el ion de Europio al estado 5D_2 desde donde ocurre la relajación, pero ninguno de estos procesos puede descartarse completamente con este análisis.

Las Emisiones encontradas en esta investigación ocurren desde el nivel 5D_1 o 5D_0 hasta los niveles del estado base 7F , pero se encontró una sola transición desde el estado donde se supuso ocurre la transición debida al láser; esto puede deberse a una relajación no radiactivas desde ${}^5D_2 \rightarrow ({}^5D_1, {}^5D_0)$ con la subsiguiente emisión radiactiva del sistema al estado base.

Las líneas más intensas para todas las temperaturas estudiadas corresponden a las emisiones que involucran el nivel de mínima energía del estado excitado 5D_1 al estado base, lo que es opuesto a los resultados de Chen et al [36]; esto puede deberse a que Chen et al. están utilizando como matriz al semiconductor ZnS nano estructurado que debido al tamaño de la partícula, tiene una brecha de $4,35 \text{ eV}$, por lo cual la emisión del ión ocurre en la parte transparente del material y no se tiene ninguna auto-absorción de la energía emitida; en nuestro caso, se está utilizando el semiconductor ZnSe diluido con las dos Tierras Raras con una brecha de $2,5 \text{ eV}$ hallada en esta investigación. La emisión cerca de 600 nm (2 eV) debida al nivel 5D_0 se encuentra en la cola de absorción del material y parte de la radiación es absorbida por el ZnSe, en

cambio, la emisión de menor energía no se puede absorber pudiendo ser detectada en su totalidad, ésta es una posible explicación de que la emisión entre ${}^5D_1 \rightarrow ({}^7F_4, {}^7F_5)$ sean las más intensas.

El rol que juega el Yterbio en esta emisión luminiscente del ZnSe es poco claro ya que los diagramas de correlación no muestran un bombeo directo, excepto para una posible excitación al nivel 5H_4 que necesitarían que tres iones de Yb^{3+} contribuyeran colectivamente a la transición, pero la probabilidad es pequeña; otra posibilidad es un proceso de transferencia de carga directa entre los iones, pero debido a la poca concentración de las Tierras Raras utilizadas su interacción debe ser pequeña.

5.- Conclusiones

5.1- *Matriz fluorindada*

Como explicamos en la introducción, este trabajo se inició con el propósito de obtener materiales ópticos apropiados para la fabricación de futuros láseres a diferentes longitudes de onda y la determinación espectroscópica de sus transiciones y su respectiva confirmación teórica. Estos objetivos fueron alcanzados y se explicó las estructuras espectroscópicas debidas al ion de la tierra rara en una matriz vidrio amorfa y otra mono cristalina.

Para las muestras con otros Lantánidos se realizaron análisis cuantitativos resolviendo el Hamiltoniano del sistema y de un análisis fenomenológico de Judd-Ofelt en los dos casos, se obtuvieron las constantes del sistema y se realizaron las asignaciones de las transiciones observadas, siendo ésta la primera vez que se utilizan estos dos tipos de análisis en forma simultánea para el análisis de las tierras raras, lo cual permite un mejor ajuste entre los cálculos y los experimentos.

En las muestras con Neodimio, donde se trabajó con una gran variación de la cantidad del lantánido en el sistema de la solución del Hamiltoniano, se realizaron análisis resolviendo el Hamiltoniano que describe completamente el sistema, encontrando las constantes de interacción coulombiana, espín-órbita, dos cuerpos y campo cristalino. Con el análisis fenomenológico de Judd-Ofelt se encontraron las constantes Ω del sistema las cuales resultaron todas positivas.

En la muestra con Erblio/ Yterbio se pudo observar y asignar el desdoblamiento del nivel $^4I_{15/2}$ con medidas de fotoluminiscencia, encontrando que los niveles no están igualmente espaciados ni poblados, lo cual es de fundamental importancia para la realización de programas más realistas para el ajuste de las transiciones de esta tierra rara.

Con los datos del modelo cuantitativo, los parámetros de interacción coulombiana muestran un ligero incremento al subir en la serie de los lantánidos, y las constantes de campo cristalino tienen una gran variación entre los diferentes lantánidos.

Se encontró en las muestras con Erblio / Yterbio que las transiciones en Er en el infrarrojo son sensibles al campo cristalino local, pudiendo la estructura cambiar este campo con la temperatura debido a efectos no lineales.

5.2- *Matriz semiconductor*

Una de las conclusiones más importantes de esta investigación es que se pudo sintetizar y crecer, por el método de transporte químico, muestras de ZnSe con diferentes Tierras Raras. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron reportes previos.

En las medidas de fotoluminiscencia se muestran que, en la mayoría de los casos, al introducir una única tierra rara al sistema no se consigue una emisión eficiente, excepto para el caso del Praseodimio para el cual se obtiene una emisión característica de los niveles f del ion.

Este es el primer reporte de estos importantes parámetros en semiconductores con Tierras Raras.

Con la introducción de dos Tierras Raras al sistema (co-dopaje) se observa que, para varias combinaciones, existe una emisión de la tierra rara, se observa un bombeo óptico dando una fuerte emisión desde la muestra.

Las emisiones del $(Eu/Er)_{1-x}Zn_xSe$, $(Eu/Yb)_{1-x}Zn_xSe$ y $(Er/Yb)_{1-x}Zn_xSe$ pueden ser asignadas a transiciones entre los niveles f de las Tierras Raras involucradas, ya que no se mueven al cambiar la temperatura y son extremadamente agudas.

La intensidad de la emisión de los tres compuestos antes mencionados es variable, en los compuestos con Europio como uno de los dopantes se obtiene una fuerte emisión de la tierra rara, pudiendo ser medida

hasta 250K; esto demuestra que las posibles combinaciones con Europio y otra tierra rara tiene un fuerte potencial para obtener emisiones a alta temperatura, siendo candidatos para posibles aplicaciones de este sistema.

En el caso de muestras donde una de las Tierras Raras fue el Erblio también se observa la emisión pero ésta rápidamente desaparece al aumentar la temperatura a mas de 100K. Este hecho es muy extraño ya que en los vidrios, el Erblio es un candidato prometedor por su alta eficiencia en la emisión del sistema.

Agradecimientos.

Este trabajo fue financiado por el CDCHT de la Universidad de los Andes y FONACIT proyecto N° 2009000495, Venezuela.

Bibliografía

- [1] Proceedings of the International conference on Luminescence, Prague (1996).
- [2] Tikhomirov V. K., Naftaly M., Jha A. (1999) J. Appl. Phys. **86**, 351-354.
- [3] Shicong M., Yoshimura T., Fukue K., Higashihata M., Nakata Y., Okada T. (2000); J. Appl. Phys. **88**, 2187-2190.
- [4] Lopez-Rivera, S. A., Martin, J., Florez, A., Balassone, V. (2004) J. of luminescence 106, 291-299.
- [5] Martín I.R., Rodríguez V.D., Guyot Y., Guy S., Boulon G., Joubert M-F. (2000) J. Phys. Conden. Matter. **12**, 1507-1516.
- [6] Dos Santos P.V., Gouveia E.A., Araujo M.T., Gouveia-Neto A.S., Ribeiro S.J.L., Benedicto S.H.S. (2000); J. Phys. Conden. Matter **12**, 10003-10010.
- [7] Markus P.H., Cockroft J.C., Gosnell T.R. (1997) Phys. Rev. B **56**, 9302-9318.
- [8] Zanatta A.R., Freire F.L. (2000); Phys. Rev. B **62**, 2016-2020.
- [9] Swiatek K., Godlewski M., Hommel D. (1990); Phys. Rev. B **42**,3628-3633.
- [10] Lee D.S., Heikenfeld J., Birkhahn R., Garter M., Lee B.K. and Steckl, A. J. (2000) Appl. Phys. Lett. **76**, 1525-1527.
- [11] Keir P.D., Maddix C., Baukol B.A., Wager J.F., Clark B.L., Keszler D.A. (1995) J. Appl. Phys. **86**, 6810-6815.
- [12] Kim S., Rhee S.J., Li X., Coleman J.J., Bishop S.G. (2000) Appl. Phys. Lett. **76**, 2403-2405.
- [13] Oliveira A.S., Gouveia E.A., Araujo M.T., Gouveia-Neto A.S., Araujo C.B., Messaddeq Y. (2000); J. Appl. Phys. **87**, 4274-4278.
- [14] Maciel G.S., Menezes L., Araujo C.B., Messaddeq Y. (1999); J. Appl. Phys. **85**, 6782-6785.

- [15] Van Uitert L.G., Linares R.C., Soden R.R., Ballman A.A. (1962) J. Chem. Phys. **36**, 702-705.
- [16] Henderson J.R., Muramoto M., Loh E., Gruber J.B. (1967) J. Chem. Phys. **47**, 3347-3356.
- [17] Haase D.J., Steinfink H.(1965) J. Appl. Phys. **36**, 3490-3495.
- [18] Haase D.J., Steinfink H.(1966) J. Appl. Phys. **37**, 2246-2248.
- [19] Bleaney Ll., Jones A. (1956) Proc. Phys. Soc. (London), **B69**, 858.
- [20] Becquerel J., C.R. Acad. Sci. 775-779 (1906).
- [21] Becquerel J., Kamerlingh Onnes, Proc. Acad. Amsterdam, **10**, 592-603 (1908).
- [22] Ketelaar J. (1937) Physica **4**, 619-630.
- [23] van Vleck, J. H. (1937) The puzzle of rare earth spectra in solids. Journal of the Physical Chemistry, 41: 67-80.
- [24] Broer, L. J. F., Gorter, C. J., Hoogschagen, J. (1945) On the intensities and the multipole character in the spectra of the rear earth ions. Physica, XI(4): 231-250.
- [25] Cowan, R. "Theory of atomic structure and spectra". University of California. Press., Cap 5 y 14. (1981).
- [26] Dieke, G.H.(1968) "Spectra and Energy level of rare Earth Ions in crystals", Interscience publishers, USA, cap. 7 y 9.
- [27] Judd, B.R. (1962); Physical Review, **127**, 750-761.
- [28] Ofelt G.S. (1962) J. Chem. Phys. **37**, 511-520.
- [29] Nielson C.V., Koster G.F. (1963) "Spectroscopy Coefficients for the p^n , d^n and f^n configurations". M.I.T. Press.
- [30] Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K., Rana R.S. (1989) J. Chem. Phys **90**, 3443-3457.
- [31] Ruciman W.A. (1956) Phil. Mag. 8, 1075.
- [32] Martín I.R., Rodríguez V.D., Lavin V., Rodríguez-Mendoza U.R.(1999) J. Appl. Phys., **86**, 935-939.
- [33] Carnall, W.T.; Field, P.R, Rajnak K. (1968) J. Chem. Phys., **49**, 4424-4442.
- [34] Feofilov P.P. (1956) Optika I Spectrosk. **1**, 992.
- [35] Tokhomirov V., Naftaly M., Jha A.(1999) J. Appl. Phys., **86**, 351-354.
- [36] Markus P.H., Nigel C., Gosnell T.R. (1997) Phys. Rev B, **56**, 9302-9317.
- [37] Wolf W.P., Ball M., Hutchings M.T., Least M.J.M., Wyatt A.F.G.(1962) J. Phys. Soc. Japan **17**, B-1, 443.
- [38] Sweiti, A., Medina, F., Martinez, L., S. A. Lopez-Rivera, S. A. (2008) Semicond. Sci. Technol. 23, 035.



© EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Science
Universidad de Puerto en Humacao
University of Puerto Rico at Humacao